

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**



DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Material nanocompuesto basado en derivados de grafeno/acetato de celulosa y su evaluación como electrodo en supercapacitores

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestría en Ciencia de Materiales

Presenta:

Beatriz Reyes Veloz

Asesor:

Dra. Liliana Licea Jiménez

Co-asesor:

**Dr. Sergio Alfonso Pérez
García**

Agradecimientos

*Un largo camino fue recorrido,
Y tras las dificultades hoy todo cobra sentido.
El esfuerzo y el tiempo invertidos,
Han permitido que los frutos hoy sean recogidos.*

*Mi deseo de lograr el objetivo era fuerte,
sin embargo, no lo hubiera conseguido sin el apoyo de mi gente.
Es por eso que quiero que estos versos,
Me sirvan para expresar mis agradecimientos.*

*De mi familia el apoyo incondicional,
Estando siempre de principio a final,
Desde mi hogar en lo personal,
Hasta ahora ya siendo profesional.*

*A mis asesores hoy quiero agradecer,
Por toda la paciencia y comprensión que me pudieron tener.
Aún si a veces el tiempo me llegó a absorber,
Estuvieron ahí creyendo en lo que podía llegar a ser.*

*A los sinodales por el conocimiento brindado,
Para que comprendiera mejor el campo explorado.
Y a CONAHCYT por haber patrocinado,
Con la beca mi estancia en este estado.*

*Por último, pero no menos importantes,
A mis amigos agradezco ser grandes acompañantes,
En diversión y trabajo siempre confiables.
Gracias por todo eso y más al grupo de los reales.*

*Y aunque esto no es conclusión,
Agradezco hasta ahora su atención.
Y sin más dilación,
que comience la función.*

Resumen

Hoy en día, con el aumento de la población y la mejora de la tecnología hacia dispositivos cada vez más portátiles, ha crecido el interés en desarrollar nuevos y mejores dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías y supercapacitores, que permitan la alimentación energética de dispositivos durante periodos prolongados de tiempo. Entre los dispositivos de almacenamiento de carga, los supercapacitores se diferencian de las baterías ya que muestran un rendimiento de alta potencia con tiempos cortos de carga y descarga de energía, además de mayor vida útil. Sin embargo, la cantidad de energía almacenada es menor que el de las baterías. Por este motivo, y en la búsqueda del uso eficiente de componentes en la electrónica de consumo multifuncional, se están desarrollando proyectos innovadores que buscan que los supercapacitores sean cada vez más delgados, más ligeros, flexibles y con mayor capacitancia. En este trabajo se propone que los materiales de la familia del grafeno como el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), apoyados en la formación de materiales nanocompuestos de matriz polimérica, pueden presentar una extensa gama de propiedades, con amplio potencial para su aplicación como supercapacitores con un mejor desempeño. La investigación tuvo como resultado la obtención de GO, rGO y óxido de grafeno reducido funcionalizado con octadecilamina (rGO-ODA) por el método de Hummers modificado, seguido de la reducción química. Para el caso de los rGO se obtuvieron materiales de pocas capas (≤ 5 capas), con grupos funcionales que facilitaron la dispersión en una matriz polimérica de acetato de celulosa. De esta forma se consiguieron soluciones de materiales nanocompuestos que permitieron la elaboración de membranas electrohiladas, las cuales fueron utilizadas como electrodos para llevar a cabo la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica. Los resultados obtenidos muestran capacitancias dentro de lo considerado para supercapacitores en el rango de Faradios, siendo la mayor capacitancia de 5.982 F/g obtenida con el arreglo de tres electrodos para el material nanocompuesto de 0.1% GO/CA. Por otro lado, para el arreglo de dos electrodos el mayor valor de capacitancia fue de 1.143 F/g para el material de 0.2% GO/CA. En general la adición de los materiales derivados de grafeno presentó un aumento en el valor de sus capacitancias con respecto los electrodos de acetato de celulosa.

Abstract

Nowadays, with the increase in population and the improvement of technology towards increasingly portable devices, interest has grown in developing new and better energy storage devices, such as batteries and supercapacitors, that allow the energy supply of devices for extended periods of time. Among charge storage devices, supercapacitors differ from batteries in that they exhibit high-power performance with short energy charging and discharging times, as well as longer service life. However, the amount of energy stored is less than that of batteries. For this reason, and in the search for the efficient use of accessories in multifunctional consumer electronics, innovative projects are being developed seeking to make supercapacitors increasingly thinner, lighter, more flexible, and with greater capacitances. In this work, it is proposed that materials from the graphene family, such as graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), supported by the formation of polymeric matrix nanocomposite materials, can present a wide range of properties with broad potential for application as supercapacitors with better performance. The research resulted in obtaining GO, rGO, and reduced graphene oxide functionalized with octadecylamine (rGO-ODA) by a modified Hummers method, followed by chemical reduction. In the case of rGO, materials of few layers (≤ 5 layers) were obtained and also had functional groups that facilitated dispersion in a polymer matrix of cellulose acetate. This way, solutions of nanocomposite materials were obtained, which allowed the elaboration of membranes with electrospinning. They were used as electrodes to carry out the electrochemical characterization by cyclic voltammetry. The results obtained show capacitances within that considered for supercapacitors in the Farads range, with the highest capacitance obtained of 5.982 F/g with the with the three-electrode arrangement for the 0.1% GO/CA nanocomposite material. On the other hand, for the two-electrode arrangement the highest capacitance value was 114.3 mF/g for the 0.2% GO/CA material. In general, the addition of materials derived from graphene presented an increase in the value of their capacitances respect to the cellulose acetate electrodes.

Contenido

Agradecimientos.....	2
1. Introducción	7
2. Antecedentes.....	10
3. Justificación	14
4. Marco teórico.....	16
4.1 Tipos de supercapacitores	16
4.2 Materiales de tipo grafeno	20
4.3 Acetato de celulosa	22
4.4 Electrohilado.....	24
4.5. Materiales nanocompuestos poliméricos	28
5. Hipótesis.....	29
6. Objetivos.....	30
6.1 Objetivo general	30
6.2 Objetivos específicos	30
7. Metodología.....	31
7.1 Síntesis de óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno funcionalizado con octadecilamina.....	31
7.1.1 Materiales para la síntesis de GO, rGO y rGO-ODA	31
7.1.2 Método de síntesis del GO.....	31
7.1.3 Método de síntesis del rGO.....	32
7.1.4 Método de síntesis del rGO-ODA	32
7.2 Caracterización de los materiales de GO, rGO y rGO-ODA sintetizados.....	33
7.3 Preparación de los materiales nanocompuestos y membranas electrohiladas	34
7.3.1 Materiales	34
7.3.2 Método de obtención de los materiales nanocompuestos	34
7.3.3 Obtención de las membranas electrohiladas	36
7.4 Caracterización de las membranas electrohiladas	37
8. Resultados y discusión.....	38
8.1. Morfología y tamaño de los nanomateriales sintetizados.	38
8.2. Grupos funcionales presentes en los nanomateriales sintetizados.	42
8.3. Cristalinidad de los nanomateriales sintetizados.	47
8. 4. Caracterización de los electrodos nanocompuestos electrohilados	53
8.5 Capacitancia de los nanocompuestos de GO/CA, rGO/CA y rGO-ODA/CA	61
9. Conclusiones	74
10. Trabajo a futuro	76
11. Referencias	77
12. Retribución social	85

1. Introducción

Con el avance de la tecnología moderna y el aumento de la población mundial, la demanda energética también ha incrementado, demostrando un aumento de 1414 TWh de 2020 a 2021 tan solo en demanda de energía eléctrica [1]. Hoy en día, existe una tendencia para desarrollar dispositivos electrónicos cada vez más fáciles de transportar, así como la búsqueda para un mayor uso de energías renovables lo cual ha generado un interés en la investigación y desarrollo de nuevos y mejores dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías y supercapacitores, que permitan la alimentación energética de dispositivos durante periodos prolongados de tiempo.

Entre los dispositivos de almacenamiento de carga, los supercapacitores o supercondensadores se diferencian de las baterías, ya que muestran un rendimiento de alta potencia con tiempos cortos de carga y descarga de energía; de igual forma, cuentan con una gran estabilidad cíclica superando los 100,000 ciclos, dando como resultado una larga vida útil [2]. La mayoría de los supercapacitores comerciales actuales tienen una capacitancia superior a varios cientos de faradios, ejemplo de esto es que existen supercapacitores disponibles en el mercado con valores de capacitancias que van de 1 a alrededor de 3000 F como capacitancias de los dispositivos [4,5]. Sin embargo, la mayoría de los supercapacitores comerciales están basados en electrodos de carbón activado cuya capacitancia específica se considera una constante entre 100 y 220 F/g dependiendo del procesamiento y el electrolito utilizado [3]. En contraste con estos, su contraparte los capacitores disponibles en el mercado cuentan unas capacitancias máximas de alrededor de 82,000 μF lo que equivale a 0.082F, además los supercapacitores pueden proporcionar corrientes de carga y descarga en el rango de décimas a centésimas de amperios [4,5]. Estas características son de gran utilidad para aplicaciones en las que es necesario almacenar o liberar una gran cantidad de

energía en tiempo corto; como, por ejemplo, en el almacenamiento de energía generada a partir de fuentes renovables en donde se presentan variaciones en la producción de energía [6]. Así mismo, en aplicaciones donde se requieren altas potencias como en los vehículos eléctricos cuya demanda está en el rango de 10 a 200 kW para lograr acelerar el vehículo [7]. Sin embargo, actualmente los supercapacitores no igualan la alta densidad de energía que se logra con las baterías cuyo rango se encuentra entre 10 a 10^3 Wh/kg [8]. Por lo anterior, el desarrollo de la próxima generación de supercapacitores, para componentes de la electrónica flexible y en vehículos eléctricos, es uno de los principales desafíos que se atienden actualmente.

Para la mejora de los supercapacitores los factores que se pueden considerar son: la capacitancia específica, la densidad de potencia, y el ciclo de vida. Sin embargo, debido a que se buscan supercapacitores con una serie de características y funciones novedosas para el uso en la electrónica de consumo multifuncional como sustitutos de baterías o en sistemas combinados de baterías-supercapacitores [8], la mejora de la capacitancia, que es la cantidad de carga que el dispositivo puede almacenar un supercapacitor en relación con el cambio total en su potencial eléctrico, cobra vital importancia.

Para aumentar la capacitancia de los supercapacitores, una estrategia a seguir es la modificación de alguno de los componentes básicos tales como los electrodos o el electrolito, siendo la modificación de electrodos una de las principales áreas de investigación. Las características únicas que hacen que un material sea adecuado como electrodo utilizable en supercapacitores incluyen una buena conductividad eléctrica similar a la que presentan los metales o algunos polímeros conductores. De igual manera deben contar con una alta área superficial específica como las que presentan los materiales altamente porosos o los nanomateriales [8], así como con una distribución optimizada del tamaño de los poros relacionada con el tamaño de los iones del electrolito que se utilice. Por último, en caso de que sea un electrodo

elaborado de un material compuesto debe existir una buena relación en los materiales ocupados que mejore alguna de las propiedades anteriores o que proporcione alguna característica nueva como flexibilidad [9].

Con base a lo anterior, es lógico pensar en el desarrollo de nuevos electrodos para supercapacitores que incorporen el uso de nanomateriales, los cuales debido a sus dimensiones en la escala nanométrica inferiores a 100nm y que presentan grandes áreas superficiales pueden ser de gran ayuda para mejorar los valores de capacitancia.

Tomando en cuenta la necesidad de identificar y desarrollar dispositivos de almacenamiento de energías adecuados y eficientes para el máximo aprovechamiento de las diversas tecnologías; este trabajo se centró en desarrollar membranas nanocompuestas, novedosas en términos de estructuras y composición, a base de derivados de grafeno en una matriz de acetato de celulosa. Dichas membranas fueron preparadas mediante la técnica de electrohilado buscando incrementar el área superficial.

2. Antecedentes

A la fecha, se han realizado diversas investigaciones en torno a los supercapacitores dada la importancia creciente de hacer un uso óptimo de la energía. Con la finalidad de tener un panorama de los trabajos relacionados hasta la fecha, se realizó una revisión bibliográfica y el análisis de los planteamientos que se han generado previo a la investigación desarrollada en esta tesis, usando para ello la plataforma de Science Direct. A continuación, se presenta un resumen de la información analizada en dicha búsqueda.

En 2012 Liberato, S. De et al. [10] plantearon una investigación sobre electrodos elaborados a base de grafeno y sus derivados como son el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, mostrando una densidad de potencia de aproximadamente 20 W/cm^3 y una estabilidad del ciclo de vida manteniendo la capacitancia inicial en un 97% después de 10,000 ciclos. Así mismo los electrodos de grafeno reportados por Liberato presentaron una capacitancia específica que se encuentra alrededor de 130 F/g en hidróxido de potasio acuoso y 99 F/g en un electrolito orgánico, valores por debajo del valor teórico de 550 F/g calculado para el grafeno monocapa [10]. Esto fue atribuido al reapilamiento de láminas de grafeno durante su procesamiento como resultado de las fuertes interacciones de van der Waals existentes entre capa y capa. Esta reducción en el área superficial específica del grafeno explica la baja capacitancia general. Para resolver estos problemas, el grafeno suele combinarse con polímeros conductores [11,12], óxido metálico [13,14] o nanofibras de celulosa [15].

Los compuestos a base de celulosa suelen elegirse debido a que la celulosa es un material flexible, renovable, biodegradable, de bajo costo y amplia disponibilidad. Un ejemplo en el que se utilizaron materiales a base de celulosa, pensando en su utilización en supercapacitores, es la investigación realizada por Lei y su equipo en el 2021, en la que desarrollaron un material a partir de aerogeles de carbono a base de celulosa dopada con nitrógeno, obteniendo una capacitancia específica de 160 F/g [16].

De manera similar, a la fecha, se ha logrado combinar el uso de materiales de base de celulosa en diferentes formas con derivados de grafeno para obtener buenos resultados de capacitancia. Los valores de estas capacitancias se pueden comparar con los valores reportados para el óxido de grafeno (GO), el óxido de grafeno reducido (rGO) y la combinación de algunos polímeros con rGO que son expuestos en la Tabla 1.

Tabla 1. Capacitancias específicas de electrodos a base de materiales derivados del grafeno

Material de electrodo	Valores de capacitancia	Electrolito	% Retención	Referencia
Óxido de grafeno	43.5 F/g	KOH 6 M	-	[17]
Óxido de grafeno reducido (rGO)	67.9 F/g	KOH 6 M	-	[17]
rGO/ nanocristales de celulosa	222.5 F/g	KOH 2M	-	[18]
rGO/nanofibras de celulosa (CNF)	242 F/g	Li ₂ SO ₄ 1M	-	[18]
Nanofibras de celulosa/rGO/ Nanotubos de carbono aerogel	252 F/g	H ₂ SO ₄ / polyvinyl alcohol (PVA)	99% a 1000 ciclos	[19]
Poliacrilonitrilo/ rGO/polipirrol (PPy)	203 F/g	KOH 6 M	77.40%	[20]
Nano fibras de celulosa/rGO /PPy Aerogel	405 F/g	H ₂ SO ₄ / PVA	95% a 2000 ciclos	[21]
Nylon-6/rGO /polianilina	115 F/g	H ₂ SO ₄ 1M	98%	[22]

En la actualidad, la fabricación de electrodos mediante nanofibras de celulosa con óxido de grafeno se ha realizado mediante varios métodos entre los cuales se encuentran el mezclar las nanofibras de celulosa y el óxido de grafeno en agua destilada y luego filtrar directamente la solución en películas delgadas bajo presión de vacío como el reportado por Ding, et al. [18]. En este proceso, las películas compuestas presentan una estructura compacta, lo que resulta en una mayor resistencia a la tracción con un valor de 32.17 MPa; sin embargo, esta estructura no está a favor de la transmisión de electrolitos. El otro método de fabricación es mediante la creación de aerogeles a partir de suspensiones de nanofibras de celulosa con óxido de grafeno para posteriormente comprimirlos en películas usando una prensa como en el caso de un supercapacitor flexible basado en aerogel híbrido CNF/rGO informado por Gao et al. [23] que presentaba una capacitancia de 207 F/g. Las películas obtenidas a partir de aerogeles tienen una estructura de poros multiescala abundante, que es mejor para el flujo de electrolitos y la transferencia de carga; sin embargo, las propiedades mecánicas no son ideales debido a la baja conexión entre los componentes [24].

No obstante, si se piensa en su uso en electrodos flexibles se requiere una buena relación entre las propiedades mecánicas y retención de capacitancia. En la búsqueda para obtener electrodos flexibles se han mezclado los materiales activos, como diferentes materiales de carbono en forma de polvo, con aglutinantes orgánicos en colectores de corriente flexibles; sin embargo, estos aglutinantes además de dificultar la construcción de los supercapacitores flexibles, también disminuye el rendimiento electroquímico. Por lo tanto, es necesario el diseño de electrodos sin aglutinantes, para la construcción de supercapacitores flexibles. Como alternativa, diversos métodos como el electrohilado, la deposición electroquímica y la filtración al vacío son comunes para fabricar materiales flexibles a partir de materiales activos evitando el uso de aglutinantes [25]. Un ejemplo de esto es el material obtenido por Zou, H. et al. [26], el cual hace uso de la técnica de filtrado al vacío para obtener membranas de NCF/rGO/CNT con un módulo de Young de 3178.3 MPa.

Así mismo, la técnica de electrohilado ha sido reportada por diversos autores [27,28] como una alternativa para crear electrodos con materiales poliméricos para uso en supercapacitores llamando la atención en años recientes. Siendo de esta manera lógico pensar que, el electrohilado del acetato de celulosa o con la incorporación de un material de base carbono como el óxido de grafeno reducido, pueda ser un método viable para la obtención de materiales flexibles con potencial de ser utilizados como electrodos en supercapacitores.

3. Justificación

Las investigaciones en materiales para electrodos han avanzado hacia la búsqueda de materiales que puedan ser utilizados en aplicaciones en las que se requiere flexibilidad sin detrimento de las características principales de capacitancia y densidad de potencia de los supercapacitores.

Dentro de los materiales de interés, el grafeno ha sido reconocido como un material ideal para el almacenamiento de energía electroquímica, debido a sus propiedades únicas de alta conductividad eléctrica, gran área superficial y estabilidad química. A pesar de esto, el grafeno tiende inevitablemente al apilamiento de sus nanoláminas, lo que conduce a una difícil difusión de iones de electrolito. Por esta razón una alternativa para mejorar la dispersión es el ocupar los derivados de grafeno como el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), los cuales, gracias a que sus grupos funcionales reducen el apilamiento.

En la búsqueda de electrodos para supercapacitores flexibles los materiales nanocompuestos a base de derivados de grafeno y materiales poliméricos tienen un gran potencial. Dentro de las combinaciones posibles la adición de celulosa o sus derivados no solo puede aumentar la dispersabilidad del GO o el rGO, sino también puede mejorar el área de contacto accesible entre el electrolito y el material del electrodo [29]. Por otro lado, el acetato de celulosa (CA) es un éster de celulosa considerado como uno de los derivados de celulosa más importantes debido a que es un material biocompatible, biodegradable, de relativamente bajo costo, menos higroscópico y con excelente resistencia química y al calor. Adicionalmente, puede ser procesado mediante la técnica de electrohilado. El electrohilado se puede utilizar para la obtención de un material altamente poroso de acetato de celulosa, característica que favorece la interacción electrodo-electrolito y por lo cual lo haría útil en el desarrollo de electrodos de supercapacitores como lo reportado por

Kuzmenko et al. [30], quien realizó la incorporación de óxido de grafeno posterior al proceso de electrohilado y seguido de un calcinado que dio como resultado electrodos de grafeno con nanofibras de carbono derivadas de celulosa.

En el presente trabajo de investigación se elaboran electrodos nanocompuesto de acetato de celulosa con distintos derivados de grafeno, mediante la técnica de electrohilado, para su uso como electrodo en supercapacitores. El óxido de grafeno reducido se obtiene por la técnica reportada previamente por el equipo de investigación [31] que junto con la funcionalización del óxido de grafeno reducido con octadecilamina busca garantizar una buena dispersión de éste en el acetato de celulosa para que pueda ser procesado posteriormente por electrohilado; obteniendo electrodos que aprovechen de forma óptima las características de sus componentes para alcanzar valores de capacitancia competitivos con los ya reportados en la literatura.

4. Marco teórico

4.1 Tipos de supercapacitores

Un supercapacitor típico está fundamentalmente compuesto por dos electrodos, un electrolito, un separador y un aglutinante [32]. Sin embargo, las propiedades de los materiales de los electrodos juegan un factor clave en determinar el rendimiento general de los supercapacitores, entre las propiedades que pueden determinar los materiales de los electrodos se encuentra el mecanismo por el cual almacena la carga lo que los puede diferenciar en varios tipos.

Los supercapacitores pueden clasificarse según el mecanismo de almacenamiento de carga en: 1) capacitores eléctricos de doble capa (EDLC de sus siglas en inglés) y 2) pseudocapacitores; además de 3) sus combinaciones híbridas. Los EDLC almacenan energía electrostáticamente a partir de cargas de iones, mediante una doble capa eléctrica que rodea la interfaz electrodo-electrolito. Este proceso físico, a través de la transferencia de carga no farádica, es reversible en velocidades muy altas de alrededor de unos pocos segundos y pueden alcanzar potencias elevadas de hasta 100,000 W/Kg; mientras que la densidad de energía es pequeña con valores que sólo llegan hasta 60 Wh/Kg, limitada por los electrones que cada átomo puede almacenar. Los pseudocapacitores, por otro lado, hacen uso de reacciones redox superficiales rápidas y altamente reversibles de materiales activos en electrodos, como polímeros conductores u óxidos metálicos, para aumentar la cantidad de carga que se puede almacenar, a expensas de reducir la potencia y el ciclo de vida útil del dispositivo [33]. Algunos de los materiales que se utilizan para los electrodos en los diferentes tipos de supercapacitores se muestran en la Ilustración 1.

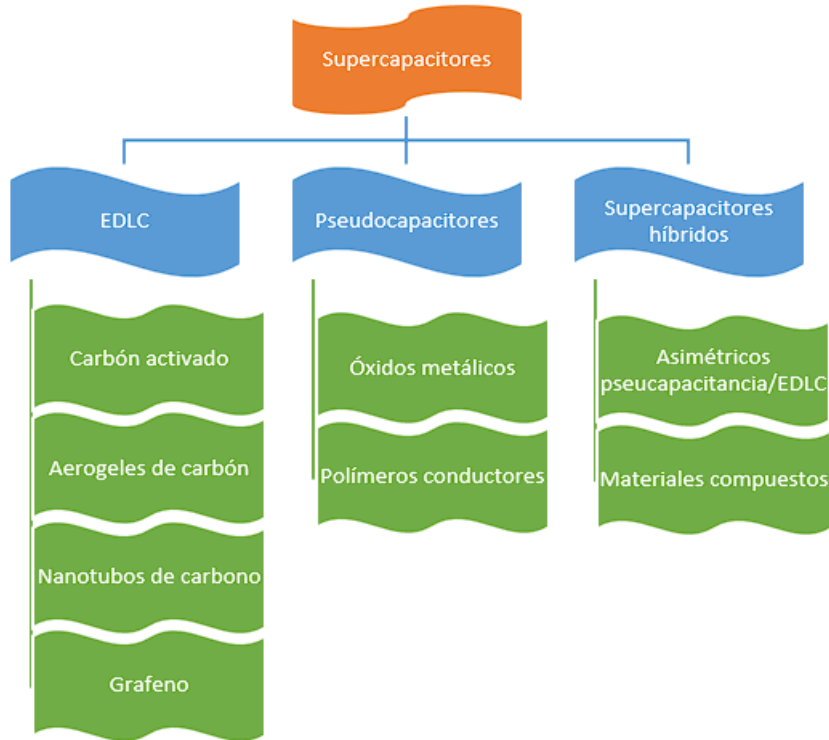


Ilustración 1. Materiales utilizados en diferentes tipos de supercapacitores [34].

Los materiales de base carbono según lo reportado en la literatura [34] suelen presentar un comportamiento de capacitancia correspondiente a una doble capa siendo su mecanismo de carga-descarga como el que se representa en la Ilustración 2.

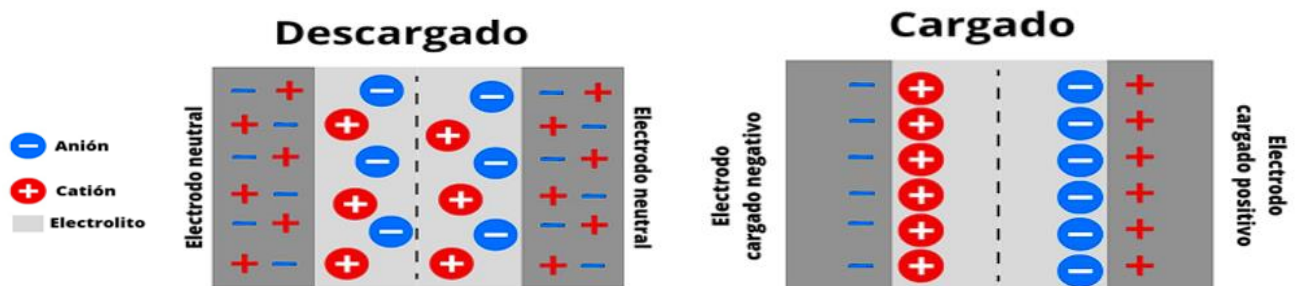


Ilustración 2. Representación del proceso de carga-descarga de un supercapacitor tipo EDLC.

La formación de la doble capa en estos dispositivos es de vital importancia y ayuda a entender como estos son capaces de almacenar energía, por estos motivos han surgido diferentes modelos a lo largo del tiempo para representar de manera cada vez más completa la formación de la doble capa. Inicialmente el modelo de Hermann von Helmholtz en 1879, el cual consideraba el ordenamiento de cargas positivas y negativas de forma rígida en los dos lados de la interfaz, dando lugar a la denominación de doble capa [72]. Posteriormente, tomando en cuenta que el potencial aplicado y la concentración de electrolito podían influir en el valor de la capacidad de la doble capa se creó el modelo de Gouy-Chapman el cual es conocido también como modelo de capa difusa. Finalmente, al combinar las características de ambos modelos se creó el modelo Stern [73]. Una representación de estos modelos y la variación del potencial electrostático en los mismos se presenta en la Ilustración 3.

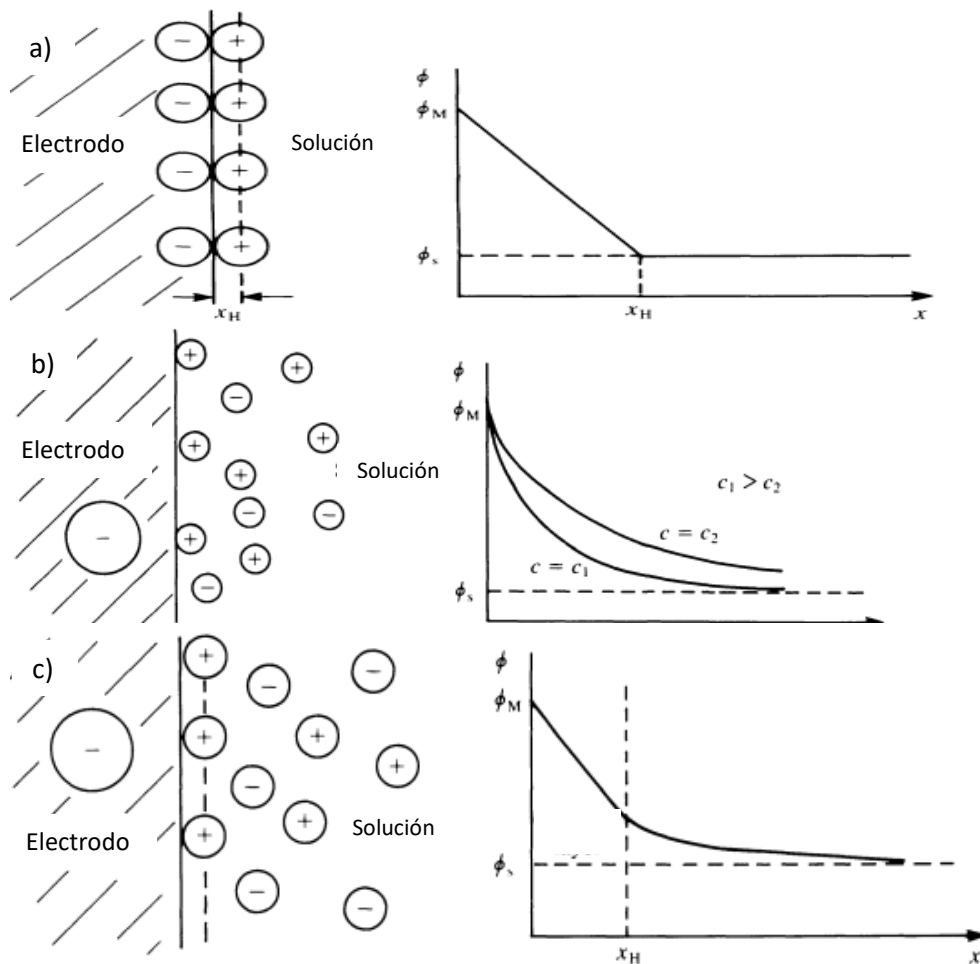


Ilustración 3. Modelos de formación de doble capa; a) modelo Helmholtz, b) modelo Gouy-Chapman, c) modelo Stern [72].

De esta forma se entendería que la formación de la doble capa determinara en gran medida la cantidad de energía almacenada en los supercapacitores del tipo EDLC, de esta manera estos suelen presentar bajas densidades de energía debido a la limitación de la doble capa. Para resolver el desafío de la baja densidad de energía, al ser ésta directamente proporcional a la capacitancia y al cuadrado del voltaje, ya sea la capacitancia, el potencial o ambas propiedades deben aumentarse. Esto se puede lograr mediante el uso de materiales de electrodos que tengan altas capacitancias específicas, electrolitos que tengan amplias ventanas de potencial y con la optimización de la interacción electrodo-electrolito mediante la adecuación de la estructura del material del electrodo y el tamaño de los iones de electrolito [8]. De igual manera el utilizar materiales que presenten pseudocapacitancia como lo son los polímeros conductores puede contribuir a mejorar la capacitancia de los supercapacitores, al presentar mecanismos mixtos de almacenamiento de energía, de igual forma y siguiendo este propósito, la utilización de materiales 2D como el grafeno y sus derivados incorporados a materiales nanocompuestos de matriz polimérica forman parte de investigaciones recientes en el área de los supercapacitores, tal como en el presente trabajo de tesis.

Para evaluar el rendimiento de los supercapacitores es importante considerar una serie de parámetros, sin embargo, a menudo en la industria se usan tres parámetros esenciales los cuales son la capacitancia (total) de la celda CT, la resistencia en serie equivalente RES y el voltaje de operación V_o . Por otro lado, en la investigación donde se prueban nuevos materiales, procesos de fabricación más avanzados o nuevos diseños de celdas, se consideran también factores como, la densidad de potencia, la densidad de energía y la conservación de la capacitancia con el tiempo pueden ayudar a entender mejor el desempeño de los dispositivos evaluados [35].

Para medir estos parámetros suelen utilizarse diferentes técnicas las cuales incluyen la técnica de carga-descarga galvanostática, la espectroscopia de impedancia y las pruebas de voltamperometría cíclica. En principio, todas estas técnicas se pueden utilizar para medir parámetros fundamentales como la capacitancia, la resistencia en serie equivalente y el voltaje de funcionamiento, así como posteriormente

derivada de estas se puede obtener la constante en el tiempo, la densidad de energía y la densidad de potencia de los supercapacitores [36]. Sin embargo, cada una de estas técnicas tiene su propio enfoque y parámetros específicos, por un lado la espectroscopia de impedancia es útil para determinar la resistencia en serie equivalente, característica que sirven para caracterizar los mecanismos de transferencia de carga. Por otro lado, las curvas obtenidas por voltamperometría cíclica son adecuadas en la práctica para determinar el voltaje de operación o la ventana de potencial para materiales de supercapacitores, así como también se puede obtener la capacitancia específica y el rendimiento energético de los mismos [36]. Por último, las pruebas de carga-descarga galvanostática es el método más utilizado para la caracterización de supercapacitores a partir del cual se evalúan los parámetros principales de capacitancia total de la celda, la resistencia en serie equivalente y el voltaje de operación y posteriormente, utilizar para derivar la mayoría de las demás propiedades [36]. Es importante resaltar que cada una de estas técnicas tiene sus limitaciones, es por esto que los parámetros de evaluación de las técnicas, así como el diseño de las celdas ocupadas en los experimentos pueden generar variaciones en los resultados obtenidos.

4.2 Materiales de tipo grafeno

El uso de nanomateriales para el desarrollo de nuevos electrodos en supercapacitores ha sido beneficioso debido a la naturaleza de estos materiales, los cuales presentan altas áreas superficiales que pueden superar los $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Entre los materiales candidatos para su aplicación como electrodos, se encuentra el grafeno, este material ha sido estudiado teóricamente desde 1940, momento en el que Wallace había previsto que el grafito podría poseer características electrónicas extraordinarias si su capa está aislada. Sin embargo, fue hasta el año 2004 cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov [37] lograron aislar una monocapa de grafeno mediante una técnica simple de exfoliación con una cinta adhesiva marcando el inicio de las investigaciones de este material.

Se define como grafeno a un nanomaterial con una de sus dimensiones a escala nanométrica y que está formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 unidos fuertemente por enlaces covalentes, dispuestos en un patrón hexagonal, que cuenta con un átomo de espesor y una distancia entre átomos de carbono de 1.42 Å [38].

El grafeno ha atraído gran atención debido a sus propiedades tales como su gran área superficial de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, una alta resistencia mecánica, con un módulo de Young de 1 TPa, lo que permite su aplicación en electrónica flexible e impresa. Además, presenta propiedades electrónicas sobresalientes, tales como un ancho de banda prohibida nulo, baja densidad de estados y que el comportamiento de sus electrones puede ser descrito como fermiones de Dirac; que en conjunto propician que tenga una excelente conductividad eléctrica presentando muy altas movilidades que pueden alcanzar $200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura ambiente, lo que permite la rápida transferencia de iones y electrones [6,9]. En la Ilustración 4 se muestra una representación de la estructura del grafeno.

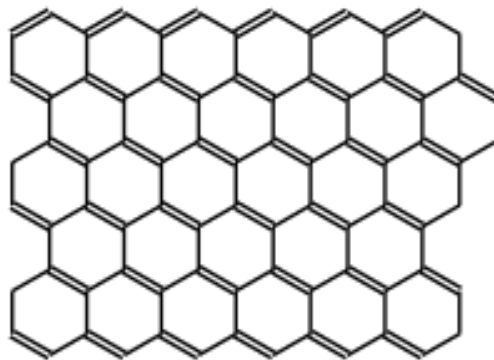


Ilustración 4. Representación esquemática del grafeno.

A pesar de sus excelentes propiedades, la tendencia de las capas de grafeno a re-apilarse dificulta la manipulación de este material; por lo cual se han sintetizado materiales derivados del grafeno como el óxido de grafeno (GO). Este nanomaterial 2D típicamente obtenido mediante la exfoliación química a partir de grafito, consiste

en la incorporación de grupos funcionales epoxi, hidroxilo y carboxilo a la estructura hexagonal del grafeno, lo que permite una mejor dispersión de las capas en medios acuosos y con esto una mayor procesabilidad [39]. Sin embargo, al modificar su estructura, propiedades como la conductividad eléctrica disminuyen provocando un desempeño de menor calidad para ciertas aplicaciones. Una alternativa es recuperar la estructura mediante la reducción de los grupos funcionales para obtener el óxido de grafeno reducido (rGO) [39]. De esta forma se obtienen materiales como los representados en la Ilustración 5.

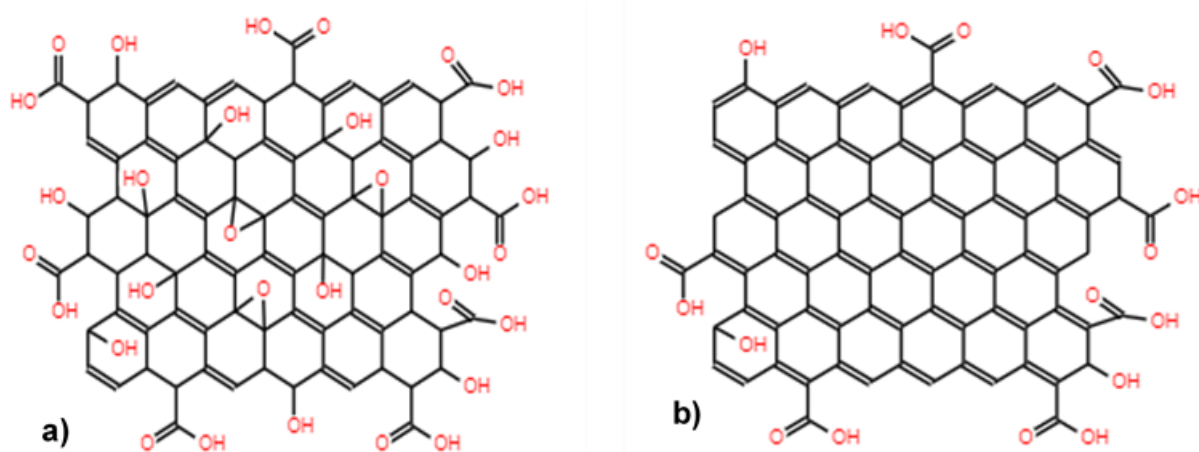


Ilustración 5. Representación esquemática de: a) Óxido de grafeno y b) Óxido de grafeno reducido.

Aun cuando los materiales derivados de grafeno son utilizados en electrodos para supercapacitores, se ha demostrado que la incorporación de materiales poliméricos no solo mejora la dispersión de los nanomateriales, sino que también tiene efectos positivos en el aumento de las capacitancias obtenidas [32].

4.3 Acetato de celulosa

La celulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$ es un biopolímero compuesto por moléculas de glucosa formando cadenas, las cuales presentan una estructura lineal, unidas por puentes de hidrógeno. Debido a su estructura, la celulosa es fácilmente modificable para dar

lugar a nuevos compuestos que puedan ser más apropiados que la celulosa para ciertas aplicaciones. Estos compuestos orgánicos derivados de la celulosa se obtienen a partir de la sustitución de grupos hidroxilo externos presentes en su estructura original por grupos metilo, acetilo o etoxi [40]. Debido a los grupos OH presentes en la celulosa esta tiene la capacidad de formar una red compleja de puentes de hidrogeno que dificulta su solubilidad en varios solventes convencionales esto junto con su baja estabilidad dimensional a altas temperaturas y su alto consumo de energía durante el procesamiento limitan su aplicación. Una de las principales soluciones a estos problemas es el utilizar acetato de celulosa, esto debido a que al sustituir los grupos hidroxilo por grupos éster se mejora la solubilidad del material facilitando su procesamiento [41]. Dentro de los derivados más importantes de la celulosa, destaca el acetato de celulosa (CA) es fácil de obtener y de bajo costo, el CA es un término colectivo utilizado para describir a varias moléculas que se distinguen por el grado de sustitución (DS), que corresponde al número promedio de grupos acetilo por unidad de anhidroglucosa (AGU) [16] el cual varía entre 0 a 3, los acetatos de celulosa pueden clasificarse en monoacetato, diacetato y triacetato de celulosa con DS entre 1-1.5, 2-2.5 y > 2.75-3, respectivamente. De esta manera las propiedades del CA, tales como la temperatura de transición vítrea (Tg) y la solubilidad están altamente relacionada con el DS [42]. En la Ilustración 6 se puede observar una representación tanto de la celulosa como del acetato de celulosa.

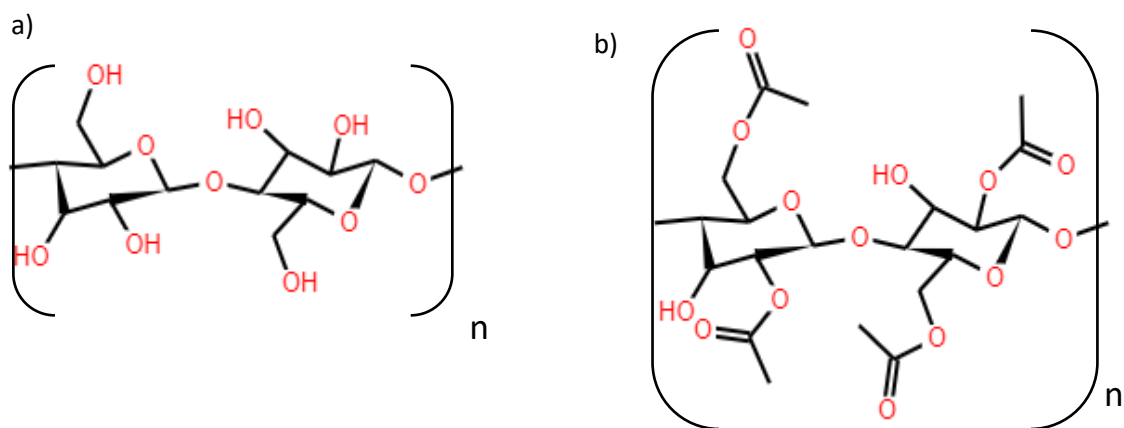


Ilustración 6. Representación de: a) Celulosa y b) Acetato de celulosa.

Para el CA se ha demostrado que con DS más bajo la Tg aumenta, ejemplo de ello es que a un grado de sustitución de 2.29, el valor de suTg es de 207C°, mientras ésta disminuye a 200C° con un grado de sustitución de 2.5. La razón de la Tg elevada de CA con un DS más bajo puede estar relacionada con un número creciente de grupos hidroxilo libres que podrían formar puentes de hidrógeno en la estructura interna del acetato de celulosa [42].

Por otro lado, al contrario de la celulosa que tiene poca solubilidad en los solventes más comunes, lo que dificulta la fabricación de fibras por electrohilado [43], se han preparado soluciones de acetato de celulosa con un DS de 2.5 utilizando disolventes como acetona, N, N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), metanol ácido acético y hexafluoroisopropanol (HFP) o sus mezclas para un proceso de electrohilado [44,45,46].

4.4 Electrohilado

Dentro de investigaciones recientes se ha logrado la obtención de materiales altamente porosos con buenas propiedades mecánicas mediante la utilización de la técnica de electrohilado. Esta técnica relativamente sencilla fue patentada en 1934 por Formhals y permite la obtención de filamentos de polímero mediante la utilización de fuerzas electrostáticas, en otras palabras, el electrohilado es un proceso que permite la creación de nanofibras a través de cargar eléctricamente un chorro de polímero fundido o en solución [47]. En su forma más básica el equipo de electrohilado consta de solo tres componentes: 1) una fuente de alto voltaje capaz de suministrar en el rango de los kV y dos electrodos, 2) una aguja metálica que sirva para suministrar el chorro del polímero y 3) un plato colector (lámina conductora) donde se obtendrán las fibras electrohiladas (ver Ilustración 7) [48].

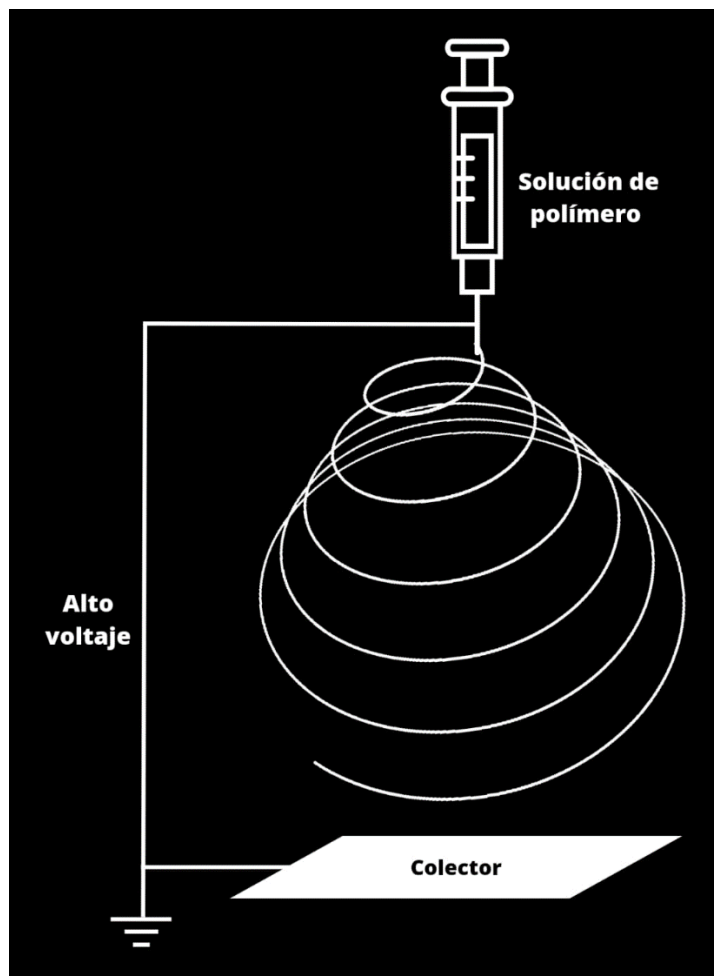


Ilustración 7. Representación del equipo de electrohilado.

En el proceso de electrohilado, el polímero en solución es mantenido por su tensión superficial en un tubo capilar, este se somete a un campo eléctrico lo que induce una carga eléctrica en la superficie del líquido. Cuando el campo eléctrico aplicado alcanza un valor crítico, las fuerzas eléctricas repulsivas superan las fuerzas de tensión superficial provocando que un chorro de la solución sea expulsado de la punta del cono de Taylor. De esta manera se produce un inestable y rápido azotamiento del chorro en su recorrido entre la punta del capilar y el colector que conduce a la evaporación del disolvente, dejando únicamente la formación de fibras del polímero [48].

Con base al principio de esta técnica, existen varias características que se deben considerar al realizar un electrohilado, entre estas se encuentran la elección adecuada de los solventes que permitan disolver el polímero y que además tenga una presión de vapor adecuada que permita su rápida evaporación para mantener la integridad de la fibra durante su recorrido al colector; la distancia entre la aguja y el colector debe ser lo suficientemente grande para la formación de la fibra y la aplicación de un voltaje que sea capaz de superar la viscosidad y la tensión superficial de la solución de polímero [49]. La variación de estos parámetros puede determinar si se forman fibras o no. Sumado a lo anterior, la modificación de parámetros como la concentración de polímero, la viscosidad de la solución, la conductividad de la solución, la humedad ambiental, junto con algunos de los ya mencionados como son el voltaje aplicado, pueden afectar la calidad de las fibras obtenidas, provocando la formación de defectos tales como la aparición de estructuras perladas o poros en la superficie de las fibras cuando las condiciones no son las adecuadas. En la ilustración 8 se pueden observar un ejemplo de estos defectos.

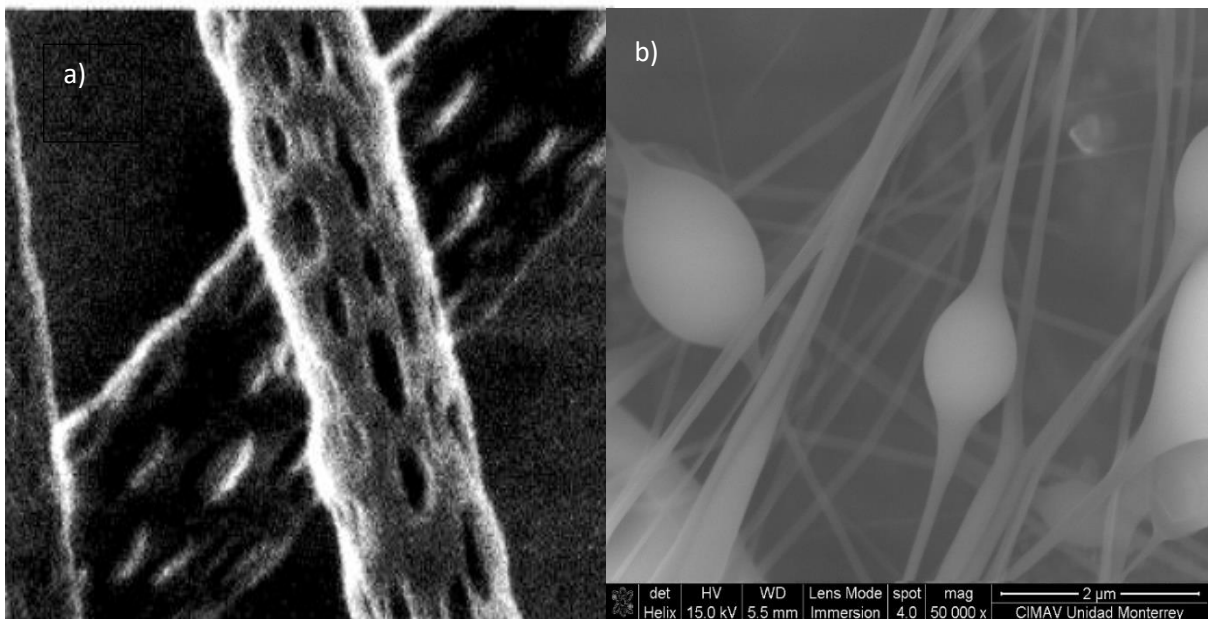


Ilustración 8. Defectos en fibras electrohiladas; a) porosidad en la superficie de las fibras [48], b) formación de estructuras perladas en fibras de acetato de celulosa.

Un ejemplo de que el control de las condiciones afecta la formación de las fibras, es que se necesita una concentración mínima de polímero en la solución para la formación de las fibras, a concentraciones bajas de polímero se obtiene una mezcla entre perlas y fibras, y a medida que la concentración aumenta se forman fibras más uniformes. Así mismo una baja conductividad, bajas viscosidades y altos voltajes puede provocar la aparición de perlas [48]. De igual manera estos mismos parámetros pueden variar los diámetros de las fibras obtenidas, presentando fibras de mayor diámetro a altas viscosidades y bajos voltajes. Por otro lado, una alta humedad ambiental puede provocar la aparición de pequeños poros circulares en la superficie de la fibra, mientras que humedades muy bajas pueden acelerar la evaporación del solvente dificultando la obtención de las fibras [50]. Sin embargo, todos estos parámetros están en relación con el polímero y los solventes empleados en el proceso de electrohilado. Otro parámetro a tomar en cuenta es la conductividad del polímero en solución, debido a que el electrohilado implica el estiramiento de la solución causado por la repulsión de las cargas en su superficie. Por tanto, si la conductividad de la solución aumenta, más cargas pueden ser transportadas por el chorro de electrohilado, esto se puede interpretar que a menor conductividad se favorece la formación de perlas y por el contrario una mayor conductividad propicia la formación de fibras lisas y de diámetros más pequeños [48].

De esta forma se puede concluir que la técnica de electrohilado es muy útil para generar fibras de polímero, sin embargo, las propiedades de estas fibras están altamente relacionadas con los polímeros que se ocupen y las características de estos en solución, es por esto que la generación de materiales compuestos especialmente de materiales nanocompuestos poliméricos puede ser una ventaja a la hora de mejorar propiedades tanto físicas como eléctricas de las fibras electrohiladas.

4.5. Materiales nanocompuestos poliméricos

Actualmente se realizan diversas investigaciones relacionadas con la incorporación de nanomateriales, sin embargo, estos son difíciles de manejar debido a su tendencia a aglomerarse, debido a esto una alternativa para el uso de estos es la creación de nanocompuestos los cuales consisten en incorporar los nanomateriales en una matriz, ya sea cerámica, metálica o polimérica a fin de combinar las ventajas entre ambos materiales y mejorar la característica de estos [51].

De esta forma los materiales nanocompuestos poliméricos consiste en la dispersión uniforme de reforzantes isotrópicos y/o anisotrópicos con al menos una de sus dimensiones de tamaño nanométrico en una matriz polimérica, esto genera grandes áreas interfaciales por unidad de volumen entre los reforzantes a nanoescala y la matriz polimérica lo que da como resultado que los nanocompuestos poliméricos tengan propiedades físicas y mecánicas superiores a las de los polímeros base [52]. En particular el uso de nanomateriales para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de los polímeros ha dado lugar a una alternativa en aplicaciones como baterías y supercapacitores [48].

Como se ha mencionado anteriormente, los nanomateriales de la familia del grafeno como son GO y rGO, son de gran interés para su aplicación en supercapacitores ya que estos sirven como una plataforma porosa y conductora con una gran área superficial, características que conllevan a un transporte eficaz de electrones para almacenar carga [39; 32]. Sin embargo, la reducción parcial de GO conduce a la formación de defectos estructurales como la formación de huecos y la presencia de heteroátomos en rGO. La única y más destacada forma de compensar estos defectos estructurales es mediante la formación de nanocompuestos principalmente con matriz polimérica. Los híbridos resultantes utilizan el efecto sinérgico de estos dos tipos de materiales para mejorar la actividad electroquímica del nanocompuesto [32].

En este trabajo se busca que la matriz polimérica de acetato de celulosa aporte las características estructurales para los electrodos, así como facilite la dispersión de los nanomateriales de tipo grafeno utilizados. Por su parte los nanomateriales de GO, rGO y rGO-ODA se espera que mejoren las propiedades electroquímicas del acetato de celulosa para que en conjunto el nanocompuesto obtenido pueda utilizarse como electrodo en un supercapacitor.

5. Hipótesis

La incorporación de derivados del grafeno como el óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido u óxido de grafeno reducido funcionalizado con octadecilamina en una matriz polimérica de acetato de celulosa para la elaboración de un material nanocompuesto procesado por la técnica de electrohilado, permitirá su uso como un electrodo para un supercapacitor, los derivados de grafeno presentaran una contribución en los valores de capacitancia cercanos a los 200 F/g.

6. Objetivos

6.1 Objetivo general

Desarrollar electrodos a partir de nanocompuestos basados en óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno reducido funcionalizado con octadecilamina en una matriz polimérica de acetato de celulosa mediante la técnica de electrohilado con características que permitan obtener valores de capacitancia en el orden de faradios que sean adecuados para su utilización en supercapacitores.

6.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno funcionalizado con octadecilamina mediante la técnica de Hummers modificado con características químicas y superficiales que permitan su uso como electrodos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.
2. Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas de medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y la técnica de análisis termogravimétrico (TGA).
3. Preparar materiales nanocompuestos de GO, rGO y rGO-ODA con acetato de celulosa en dispersión para el electrohilado.
4. Elaborar los electrodos de materiales nanocompuestos de GO, rGO y rGO-ODA con acetato de celulosa mediante la técnica de electrohilado.
5. Caracterizar los electrodos mediante SEM, FTIR y su comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica (CV).

7. Metodología

7.1 Síntesis de óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno funcionalizado con octadecilamina

7.1.1 Materiales para la síntesis de GO, rGO y rGO-ODA

Para la síntesis del GO se partió de un material de grafito natural de tamaño lateral aproximado de $5\mu\text{M}$. Así mismo se utilizaron KNO_3 de 99.15% de pureza y KMnO_4 de 99.6% de pureza de la marca CTR, H_2SO_4 marca Fermont de 96.3% de pureza y por último H_2O_2 y HCl marca J.T. Baker de 30 y 36.6% de pureza, respectivamente. Además, en las síntesis del rGO y el rGO-ODA se utilizaron NH_4OH marca Química Analítica y ácido ascórbico-6-palminato marca Sigma de grado reactivo, de igual manera se utilizaron ácido ascórbico marca Mallinckrodt Chemicals y octadecilamina marca Sigma ambos con un 99% de pureza.

7.1.2 Método de síntesis del GO

Se realizó la obtención de óxido de grafeno partiendo de material grafitico inicial utilizando el método de Hummers modificado [31]. De manera general, 2 g del material grafitico se colocaron en 120 mL de H_2SO_4 y 1.18 g de KNO_3 con 12 de KMnO_4 la reacción se llevó a cabo por 6 horas en agitación constante de 450 rpm, controlando la temperatura por debajo de 20°C . Para terminar la reacción, se adicionaron 400 ml de agua desionizada y 24 mL de H_2O_2 . Posteriormente, la dispersión obtenida se centrifugó a 3500 rpm durante 10 minutos, se descartó el sobrenadante y se realizaron lavados con HCl al 10% v/v. El material obtenido se lavó tres veces con agua desionizada. A continuación, se adicionaron 400 mL de agua desionizada y la dispersión se colocó en baño ultrasónico durante una hora.

Finalmente, se centrifugó a 3500 rpm por 10 min y se colectó el sobrenadante. Al final se obtuvo una solución con una concentración de 5.033 mg/mL.

7.1.3 Método de síntesis del rGO

La solución de GO se ajustó a la concentración de 1mg/mL, posteriormente se incorporó una solución acuosa de ácido ascórbico a pH 10 con NH_4OH y concentración de 20 mg/mL en una proporción 1:1 y se mantuvo en agitación a 450 rpm por 1 día. Al término del tiempo se centrifugó a 3500 rpm por 10 min, se descartó el sobrenadante y se agregó en porciones iguales una solución HCl 10 % v/v. El material obtenido se lavó tres veces con agua desionizada. Se colocó el material obtenido con agua desionizada en un baño de ultrasonido por una hora. Finalmente, se obtuvo el rGO mediante filtración al vacío con un filtro de teflón y secado a 40°C [31].

7.1.4 Método de síntesis del rGO-ODA

Se mezclaron 134 mL de la solución del GO sinterizado con una solución de etanol que contenía 0.01g de octadecilamina por cada mL de GO utilizado, en proporción 1:1. Posteriormente, se realizó una transferencia de fase en tolueno seguido de la adición de 680 μ L de ácido ascórbico-6-palmitato 10 μ M y se mantuvo en agitación a 98°C por 2 h a 450 rpm. Finalmente, se filtró al vacío con filtro de teflón y mientras se filtraba se lavó con etanol y por último se dejó secar a 40°C.

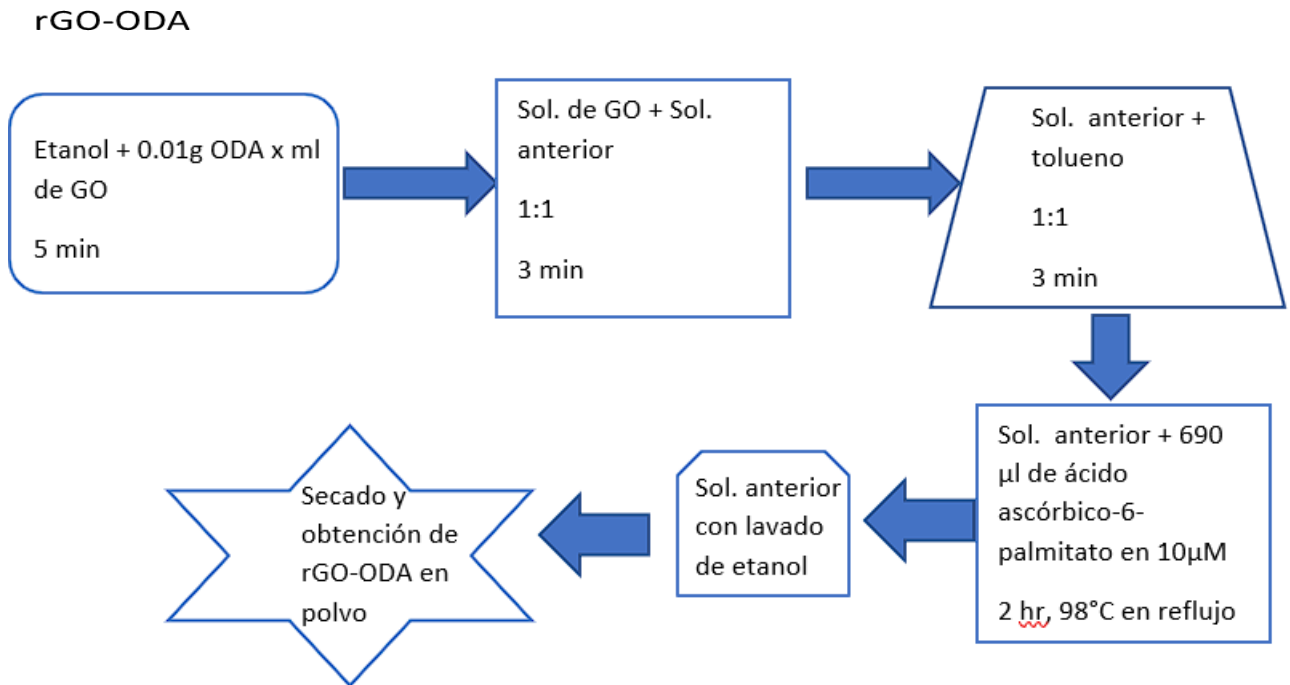


Ilustración 9. Esquema del proceso experimental para la obtención de rGO-ODA.

7.2 Caracterización de los materiales de GO, rGO y rGO-ODA sintetizados

Con la finalidad de conocer las características de los nanomateriales obtenidos, estos fueron analizados por diferentes técnicas de caracterización entre las que se encuentran: espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) con un intervalo de medición entre 400 y 4000 cm^{-1} en un espectrómetro Nicolet iS50, que permitió observar los grupos funcionales presentes en la estructura de los nanomateriales. Espectroscopía Raman en un equipo LABram HR Evolution marca Horiba, con un láser de 532 nm a 10% de láser, 4 acumulaciones y 2s de exposición, junto con la caracterización por difracción de rayos X (DRX) que se realizó en un equipo Panalytical Empyrean con radiación de $\text{CuK}\alpha$ (1.540598 Å), ambas caracterizaciones se realizaron con la finalidad de observar las características cristalinas y de exfoliación de los materiales sintetizados de GO, rGO y rGO-ODA. La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) realizada con un equipo SDT Q600 V20.9 Build 20 con una rampa de calentamiento desde 10°C a 1000°C, esto como método de identificación de

acuerdo con su comportamiento de pérdida de masa en relación con el aumento de la temperatura. Así mismo para observar la morfología de los materiales se obtuvieron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo de emisión de campo modelo Nova NanoSEM 200 marca FEI mediante electrones secundarios.

7.3 Preparación de los materiales nanocompuestos y membranas electrohiladas

7.3.1 Materiales

Como matriz polimérica se ocupó acetato de celulosa grado reactivo de un peso molecular promedio de 30,000 g/mol de la marca Sigma, acetona de 99.6% de pureza marca J.T Baker y N,N-dimetilformamida de 99.8% de pureza marca Alfa Aesar.

7.3.2 Método de obtención de los materiales nanocompuestos

Las condiciones de solventes y porcentaje de acetato de celulosa se encontraron partiendo de información encontrada en artículos de electrohilado de acetato de celulosa [51, 52] donde se utilizaba la mezcla de los solventes de N,N-dimetilformamida con acetona, posteriormente se realizaron pruebas de dispersiones de los nanomateriales en los solventes. En la Ilustración 10 se muestra un esquema de los pasos seguidos para las dispersiones.

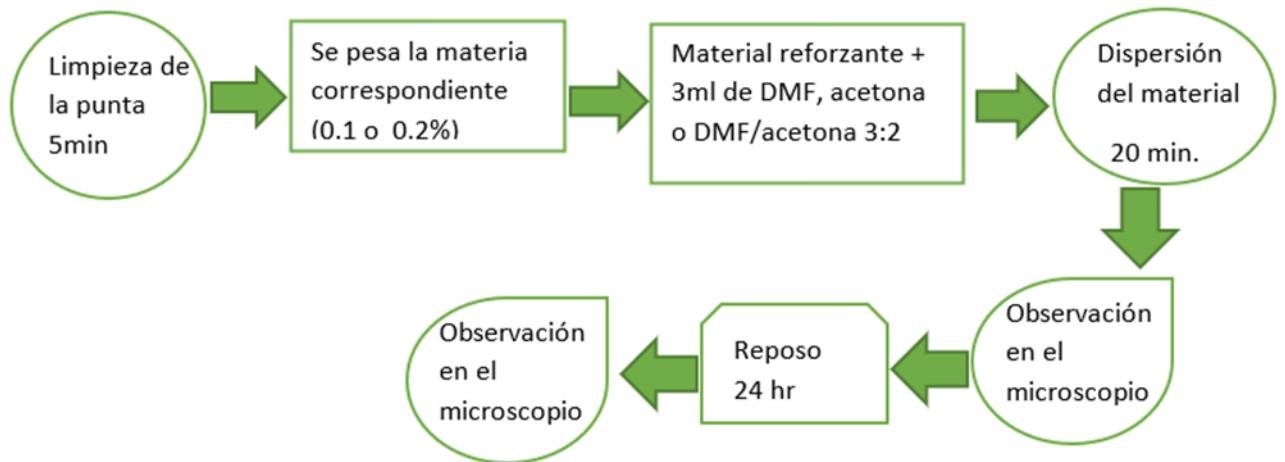


Ilustración 10. Esquema del procedimiento experimental para las pruebas de dispersión.

Por otro lado, el porcentaje de CA se varió en 10, 12, 20 y 24% para encontrar el porcentaje mínimo en el cual se formaban fibras mediante electrohilado, variando a la vez la distancia entre el colector y la fuente en 10, 15 y 20 cm, mientras que el voltaje se varió en 10, 12 y 15 kV esto partiendo de un estudio en el que se demostró que al variar estas condiciones se modifica la calidad de las fibras obtenidas [49]. Esto se realizó siguiendo los pasos que se muestran en la Ilustración 11.

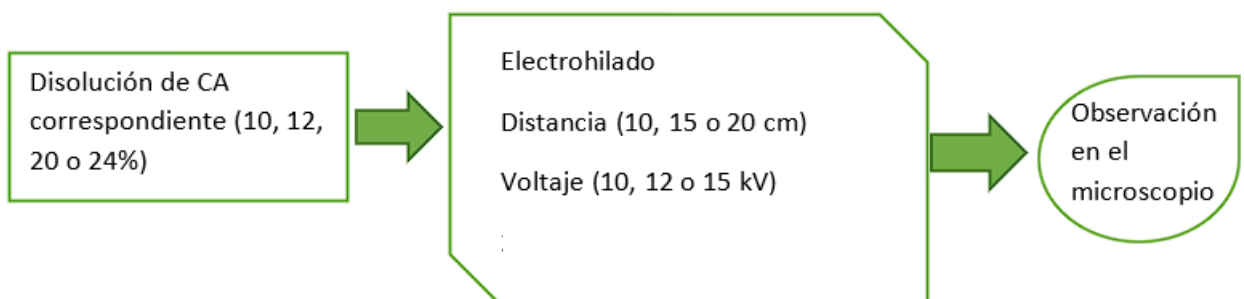


Ilustración 11. Esquema del procedimiento experimental para la obtención de fibras de acetato de celulosa por electrohilado.

Finalmente, se prepararon los nanocompuestos correspondientes a cada material reforzante en las concentraciones de 0.1 y 0.2% del volumen total del material reforzante y 24% de acetato de celulosa en una mezcla de N, N-Dimetilformamida

(DMF) con acetona en una proporción 3:2, obteniendo así 6 soluciones en total. Cada solución fue colocada en una sonda ultrasónica con 50% de amplitud por una hora para dispersarlo en el solvente más afín, posteriormente se mezcló con la porción de solvente que contenía el 24% de acetato de celulosa y por último la mezcla se colocó en la sonda ultrasónica por 30 min a una amplitud del 50%.

7.3.3 Obtención de las membranas electrohiladas

Las membranas fueron obtenidas utilizando dos tipos de colectores, aluminio y vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), en un equipo de electrohilado utilizando una separación entre la punta de la aguja y el colector de 15cm, un voltaje aplicado de 12kV y a una velocidad de inyección de 1000 $\mu\text{L}/\text{h}$. El proceso de obtención de las membranas se puede observar en la Ilustración 12.

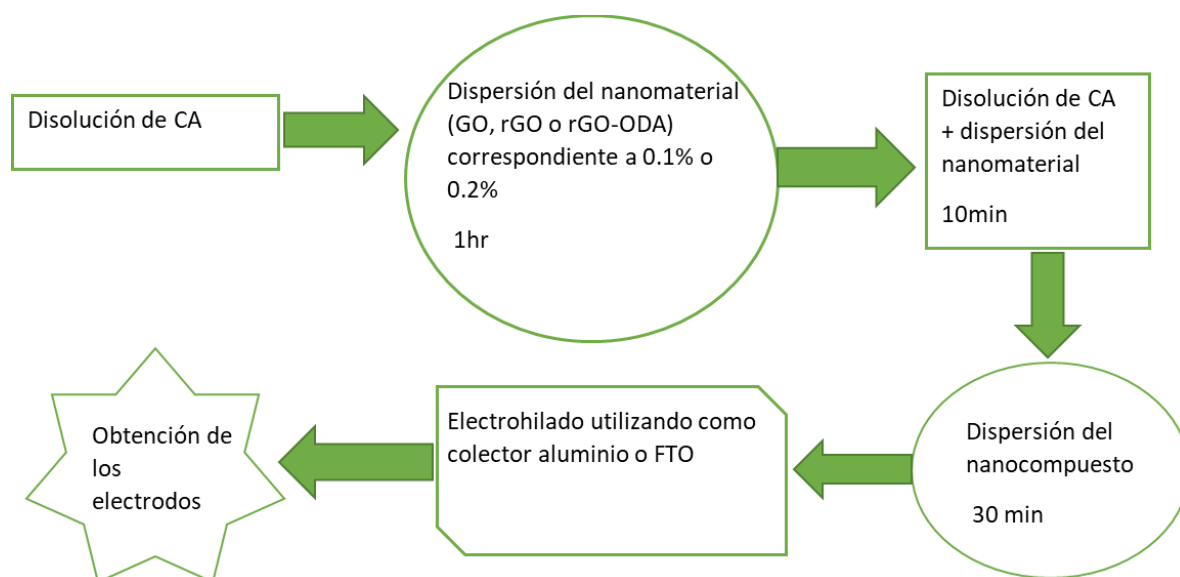


Ilustración 12. Esquema del procedimiento experimental para la obtención de las membranas de materiales nanocompuestos mediante la técnica de electrohilado.

7.4 Caracterización de las membranas electrohiladas

La morfología de las membranas electrohiladas se observaron mediante la técnica de SEM, posteriormente se analizó la interacción de los componentes de los materiales nanocompuestos mediante FTIR. Asimismo, se realizó la caracterización electroquímica mediante la técnica de voltamperometría cíclica (CV), para esto se ocuparon dos configuraciones. La configuración de tres electrodos como la que se muestra en la Ilustración 13, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de trabajo las membranas electrohiladas que fueron depositadas sobre FTO en un electrolito de 1mM de $C_6FeK_3N_6$ / 1M de KNO_3 .

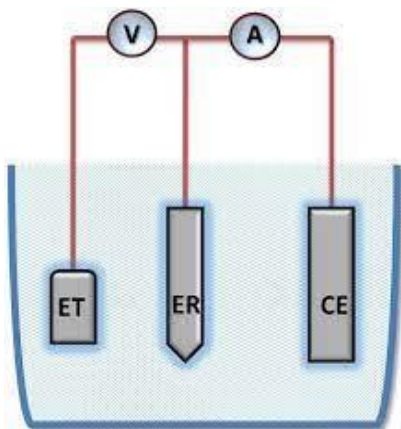


Ilustración 13. Representación de un arreglo de tres electrodos para pruebas de voltamperometría cíclica.

Por otro lado, para las pruebas de voltamperometría cíclica de membranas electrohiladas sobre aluminio se ocupó la configuración de dos electrodos en un arreglo de tipo capacitor simétrico, utilizando electrodos con una áreas de 1 cm², para un mejor aprovechamiento del material electrohilado, y para asegurar que no

existiera contacto directo entre los electrodos se utilizó un papel filtro cuadrado con 1.5 cm por lado y un tamaño de poro de 90 mM humedecido con una solución de 1mM de $C_6FeK_3N_6$ / 1M de KNO_3 que sirvieron de separador y electrolito, respectivamente. Se empleó cinta adhesiva de cobre como contacto. Una representación del arreglo obtenido se muestra en la Ilustración 14.

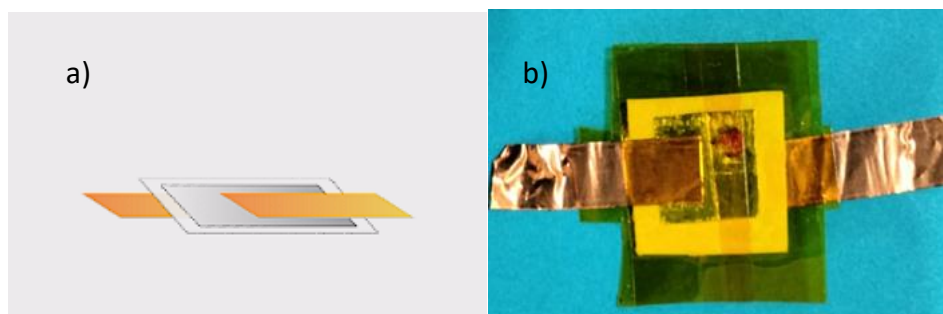


Ilustración 14. Arreglo tipo capacitor para la caracterización por CV: a) esquemática y b) real.

8. Resultados y discusión

8.1. Morfología y tamaño de los nanomateriales sintetizados.

Posterior a la síntesis de los nanomateriales pertenecientes a la familia del grafeno se realizó la caracterización para confirmar la síntesis de GO, rGO y rGO-ODA, esto mediante las técnicas de caracterización a las propiedades de interés.

Se realizó la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido correspondiente a los nanomateriales sintetizados para observar la evolución en la morfología de estos posterior a las reacciones de oxidación y reducción.

En la Ilustración 15 se pueden observar los materiales de grafito y GO a diferentes magnificaciones. En primera instancia se aprecia en la ilustración 15 a) y b) correspondientes al material inicial (grafito) que este presenta una estructura laminar, morfología característica para los materiales de grafito que corresponde a las capas de carbono apiladas a gran escala. Posterior a la reacción de oxidación

mediante Hummers modificado, la morfología del material obtenido contrasta con las imágenes SEM correspondientes al grafito de la Ilustración 15 a) y b), esto debido a que como se puede observar en la Ilustración 15 c) y d) este material presenta una estructura característica con pliegues parecida a una sábana arrugada, este tipo de morfología concuerda con lo previamente reportado en la literatura [53] correspondiente a un material del tipo de óxido de grafeno, dicha morfología se atribuye a que la estabilidad de los materiales 2D se logra mediante la formación de ondulaciones resultantes de los modos de flexión y estiramiento parcialmente desacoplados de los enlaces de C-C [53; 54], esto se suma al hecho de que en el GO existen interacciones entre los grupos funcionales incorporados a la red gráfica durante la reacción de oxidación.

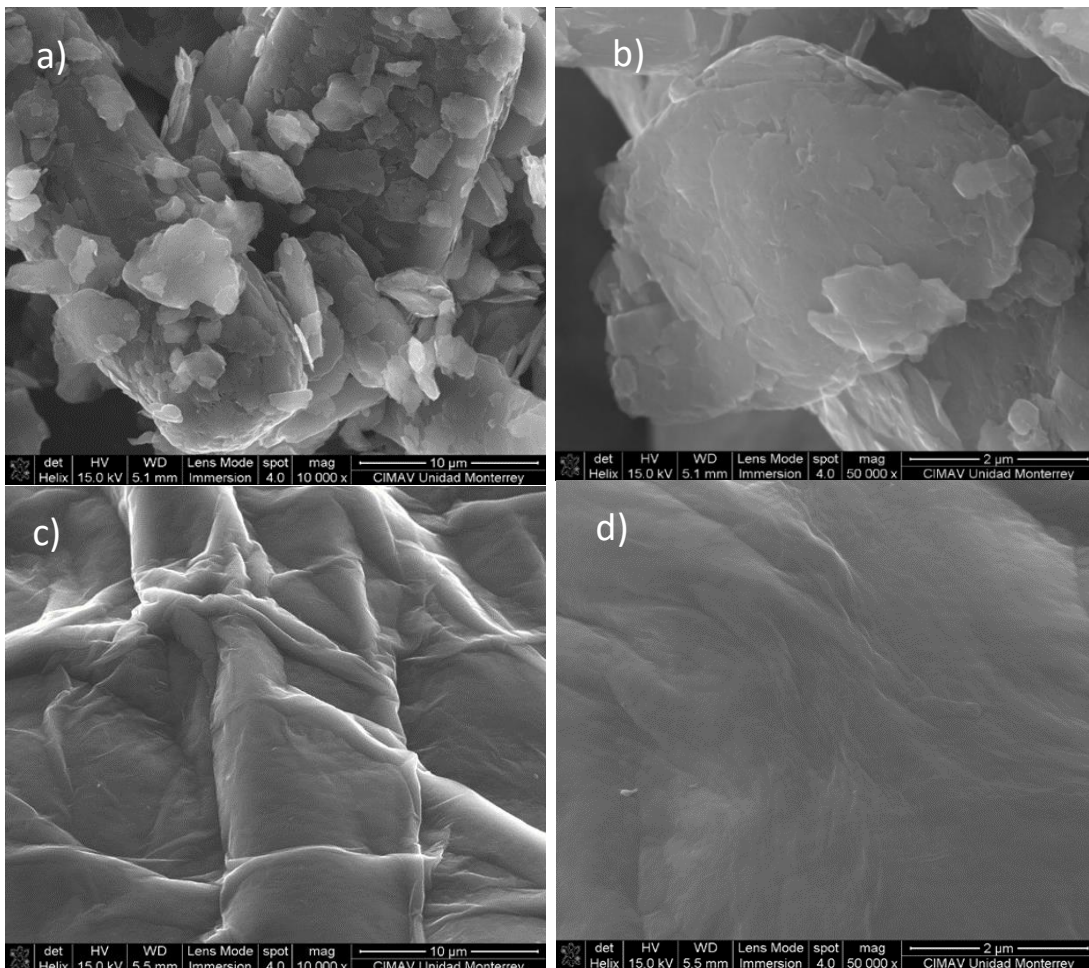


Ilustración 15. Micrográficas correspondientes al material de grafito inicial a) a 10000x; b) a 50000x; correspondiente al GO c) a 10000x; d) a 50000x.

De igual forma en la Ilustración 16, se observa que para las micrográficas correspondientes al rGO y al rGO-ODA se presenta un cambio en la morfología en comparación con el GO previamente sintetizado (material de partida para la obtención de rGO y rGO-ODA); mostrando la morfología corrugada en forma de rosetas característica en estos materiales, así como zonas donde se pueden ver ciertas partes traslucidas indicativo de la reducción del número de capas con respecto a un material grafitico lo que quiere decir que efectivamente se realizó una exfoliación de los materiales.

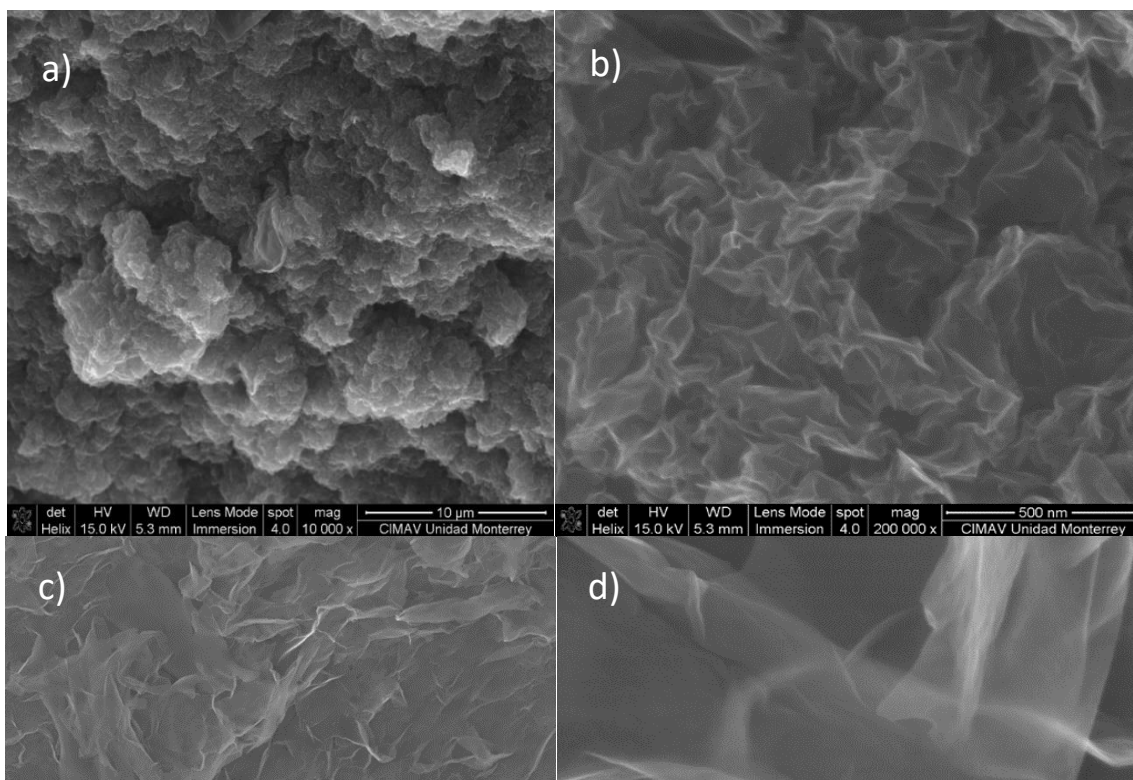


Ilustración 16. Micrografías correspondientes al material de rGO a) a 10000 x; b) a 200000x; correspondiente al rGO-ODA c) a 10000x; d) a 200000x.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido sugiere el cambio en la morfología a razón de las reacciones de síntesis para el material inicial correspondiente a la síntesis del GO y posteriormente de los materiales de rGO y rGO-ODA.

De igual forma se presenta una reducción en el tamaño lateral del GO en comparación con el grafito el cual presenta tamaños superiores a 2 μm como se puede ver en la ilustración 15 a) y b). Para confirmar la reducción de las dimensiones y debido a que no es fácil visualizar el tamaño lateral de los materiales sintetizados mediante SEM, posteriormente se logró obtener imágenes mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) correspondientes al material de GO. Las imágenes obtenidas se pueden observar en la Ilustración 17 donde se aprecia que el material cuenta con dimensiones dentro de la escala de los 500nm. De acuerdo con esto y debido a que en el proceso de síntesis no se llevó a cabo ninguna reducción de tamaño posterior a la síntesis del GO se puede concluir que los materiales sintetizados se encuentran en estas dimensiones confirmando la reducción del tamaño lateral esperado debido a la metodología utilizada.

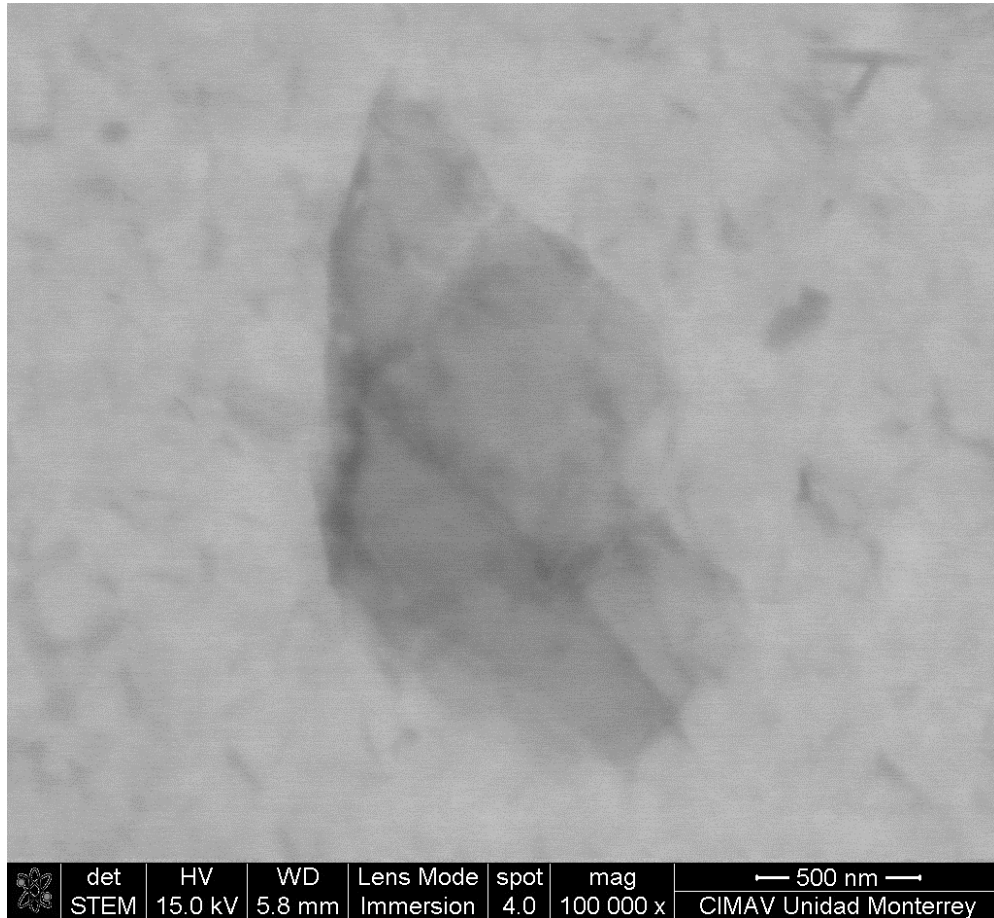


Ilustración 17. Micrografía electrónica de transmisión con barrido correspondiente al material de GO a 100000x.

8.2. Grupos funcionales presentes en los nanomateriales sintetizados.

La técnica de caracterización de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es especialmente útil para observar los grupos funcionales presentes en la estructura de los materiales sintetizados. La Ilustración 18 presenta los resultados obtenidos mediante esta caracterización.

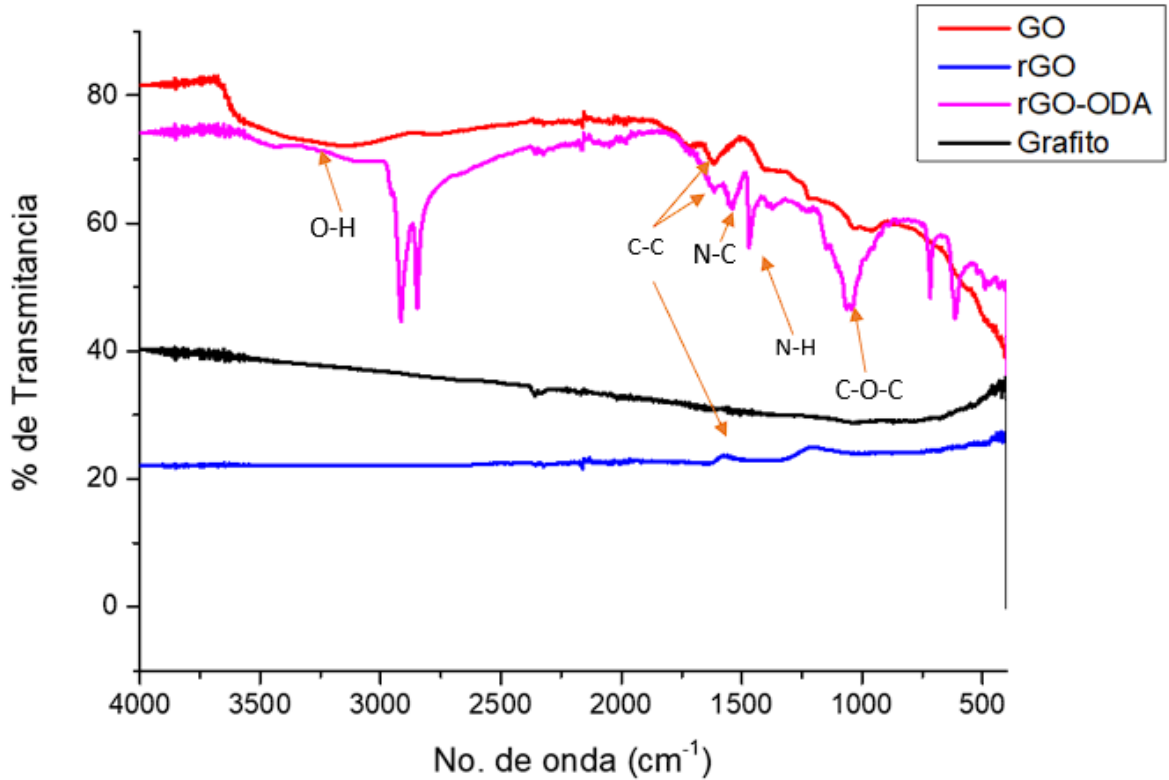


Ilustración 18: Espectro de FTIR correspondiente a: grafito (línea negra, GO (línea roja), rGO (línea azul) y rGO-ODA (línea fucsia).

Se puede observar que el material de grafito presenta el comportamiento esperado para este tipo de material con ausencia de señales, en comparación con el GO y el rGO-ODA, los cuales presentan señales características, alrededor de 3000 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo O-H que fue incorporado en la reacción de oxidación, así mismo, todos los materiales sintetizados presentan una señal correspondiente al C-C aromático alrededor de 1600 cm^{-1} y los materiales de GO y rGO-ODA presentan una señal cercana a 1000 cm^{-1} de C-O-C. Sin embargo el rGO muestra un comportamiento más parecido al grafito, sin señales muy pronunciadas, siendo apreciables únicamente la señales correspondientes a C-C aromático y una señal que apenas visible alrededor de los 1220 cm^{-1} que de acuerdo a la literatura [55] puede ser atribuible al grupo epoxi; sin embargo, para el rGO se esperaba un comportamiento similar al GO con menor intensidad en las

señales características de acuerdo con lo observado en trabajos previos [56]. Recordando que el grupo OH, según la literatura [57] se encuentra en el plano basal y la periferia de la estructura de materiales de tipo óxido de grafeno, la ausencia de la señal correspondiente en el caso del rGO sintetizado nos indica que se realizó la reducción de este grupo, pero permanecieron algunos grupos epoxi en la estructura.

Por otro lado, para el rGO-ODA las señales más importantes corresponden a las posiciones cercanas a 1500 y 1400 cm^{-1} que corresponden a N-C y N-H conjuntamente a las señales en 700 y 600 cm^{-1} de N-O, indicando la presencia del grupo amino correspondiente a la funcionalización con ODA. De igual forma este material presenta las señales de 2900 y 2800 cm^{-1} señales atribuidas a CH_3 y CH_2 , respectivamente. Así mismo, la disminución en la señal correspondiente al grupo OH que se encuentra alrededor de 3000 cm^{-1} es menos apreciable con respecto al material de GO indicando igualmente la reducción química que se presenta [57].

Estos resultados reafirman la presencia de grupos funcionales presentes en la estructura gráfica, lo que explica el cambio en las morfologías observado mediante SEM, los resultados obtenidos concuerdan con el comportamiento esperado en los materiales sintetizados. La caracterización termogravimétrica de los nanomateriales sintetizados contribuye a comprobar que los grupos funcionales incorporados a la estructura gráfica. Los resultados obtenidos de esta caracterización se presentan en la Ilustración 19.

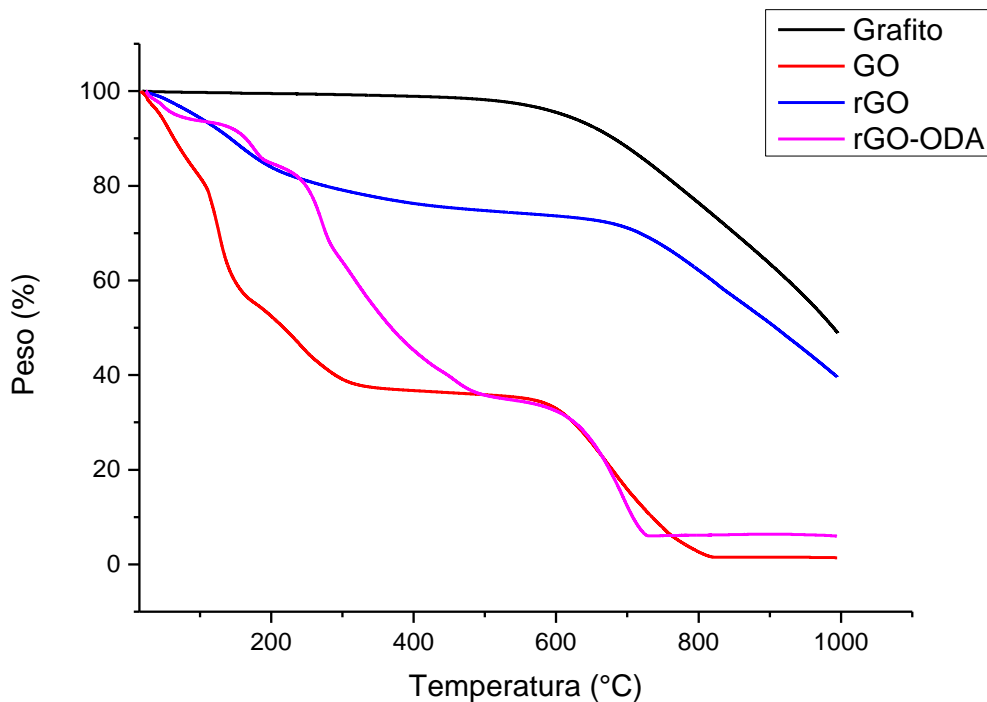


Ilustración 19. Termograma de porcentaje de pérdida de para: grafito (línea negra), GO (línea roja), rGO (línea azul) y rGO-ODA (línea fucsia).

El análisis del comportamiento termogravimétrico permite identificar los cambios en la estructura ocurridos al suministrar cierta cantidad de energía en forma de calor, en el caso de los materiales de tipo grafeno sus propiedades térmicas dependen de diversos parámetros, entre los cuales se puede mencionar el tamaño de partícula, el número de capas, los defectos y presencia de grupos de oxígeno [61]. En el caso de los materiales sintetizados en este trabajo se observa la pérdida de los grupos funcionales que fueron incorporados a la estructura del grafeno debido a la oxidación y funcionalización según el caso. En la Ilustración 19 se puede observar en primera instancia que el grafito solo presenta una pendiente de pérdida de masa, comportamiento esperado correspondiente a la combustión de carbono. De acuerdo a la literatura, para los materiales de tipo grafeno las pérdidas de masa que se encuentran a una temperatura menor a 100°C corresponden al desprendimiento de agua, la pérdida de masa que se encuentren entre 100-360 °C corresponden a la

eliminación de grupos funcionales que contienen oxígeno y por último las que se encuentran entre 360–1000 °C se atribuyen a la pirólisis oxidativa del carbono [62].

En el caso del GO sintetizado en este trabajo se observan tres pendientes diferentes, dos de ellas se encuentran por debajo de los 360°C lo que indica desprendimiento de los diferentes grupos funcionales epoxi, hidroxilo y carboxilo que presentan oxígeno dentro de la estructura del GO [62].

Para el caso del rGO el comportamiento reportado [10] es parecido al grafito, solo que presenta una descomposición a menor temperatura similar a lo obtenido con el material sintetizado, con una pendiente alrededor de los 360 °C que representa la pérdida de aproximadamente el 20% del peso correspondiente a la descomposición de los grupos funcionales de oxígeno que se encuentran presentes después de la reducción y que concuerda con lo esperado para este material.

Por último, para el rGO-ODA es de esperarse que presente más pendientes que el rGO atribuibles a la descomposición de la ODA. En el caso del rGO-ODA sintetizado presenta un comportamiento termogravimétrico más cercano al GO que al rGO, lo que puede indicar que este presenta mayor presencia de grupos OH.

Para conocer la temperatura máxima (T_{max}) se obtuvieron las derivadas de % de pérdida de masa con ayuda del programa OriginPro 9. Los valores de las T_{max} son presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperaturas máximas obtenidas a partir del cálculo de la derivada

Material	T_{max}
Grafito	985 °C
GO	662 °C
rGO	826 °C
rGO-ODA	700 °C

La T_{\max} indica la energía térmica externa requerida para superar el fuerte enlace dentro de la red de carbono. Para el caso de los materiales sintetizados el valor de T_{\max} más bajo se observó para el GO esto se debe a que se requiere menos energía térmica para superar el carbono con hibridación sp^3 no grafitico más débil atribuible a la existencia de una alta densidad de defectos debidos la oxidación. El aumento de la T_{\max} del rGO y el rGO-ODA con respecto a la del GO es debida a la reducción [62].

8.3. Cristalinidad de los nanomateriales sintetizados.

En particular se analizaron las características cristalinas de los nanomateriales sintetizados debido a que gracias a esta se puede obtener a detalle el grado de exfoliación, con lo que se verifica que sean materiales de tipo grafeno, así como los defectos dentro de la estructura.

Para el análisis de las características cristalinas de los nanomateriales sintetizados se obtuvieron los difractogramas mediante la técnica de difracción de rayos X, los cuales se muestran en la Ilustración 20.

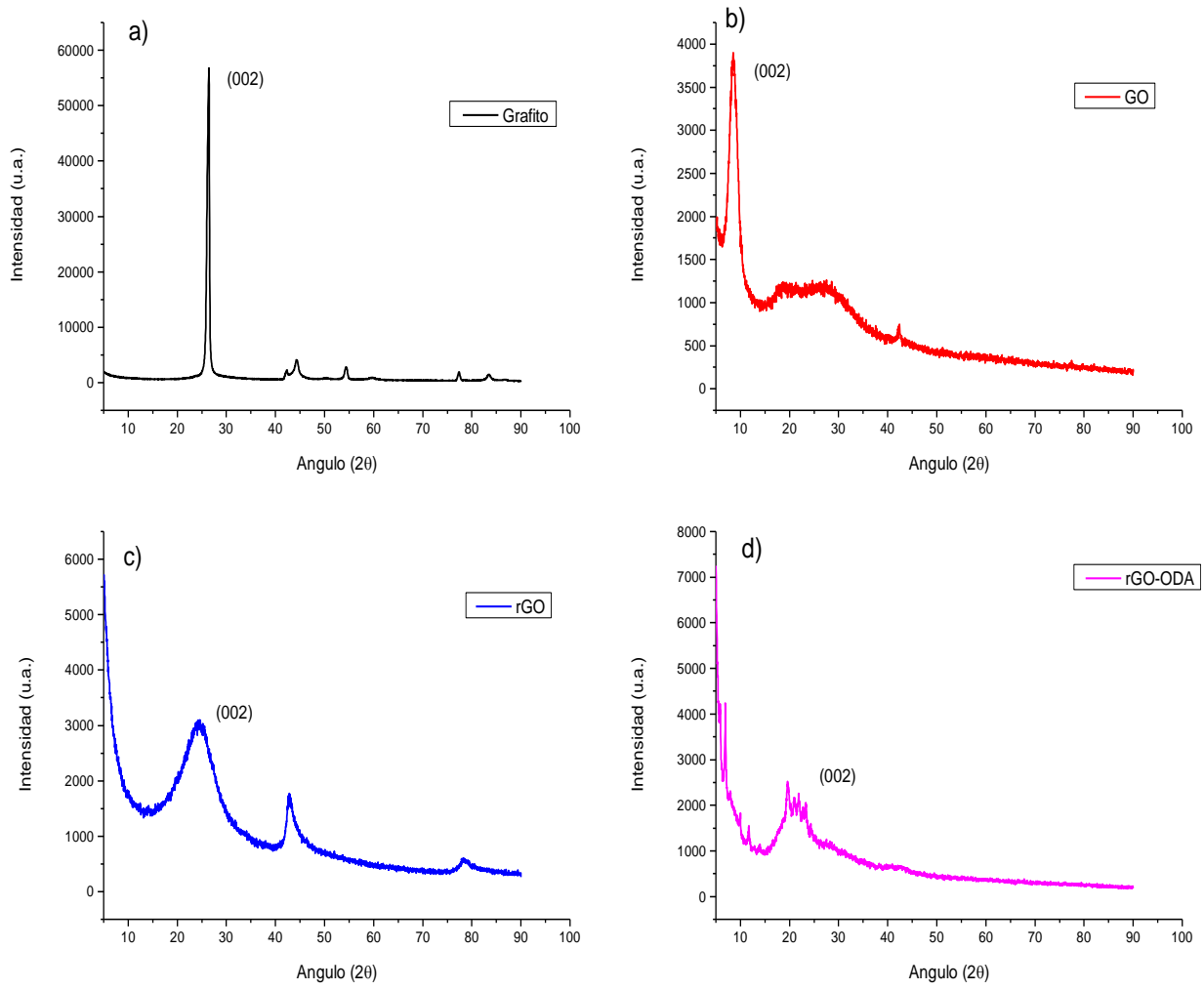


Ilustración 20. Difractogramas correspondientes para: a) grafito; b) GO; c) rGO y d) rGO-ODA

En particular, para los materiales del tipo grafeno la caracterización por difracción de rayos X permite visualizar la disminución en el número de capas de carbono que los componen.

En primer lugar, se puede observar que el difractograma correspondiente para el material de grafito presenta un pico de alta intensidad y estrecho correspondiente al plano (002) a 26.36° en 2θ, la forma del pico y la intensidad del mismo indica un alto nivel cristalino, comportamiento esperado para este material debido al apilamiento de las capas de carbono.

Para el caso del GO el pico principal del plano (002) se recorrió a una posición cercana a 10° en 2θ , comportamiento característico de un óxido de grafeno, así mismo, se presenta una disminución en la intensidad y un ensanchamiento del pico, esto suele atribuirse a la disminución en el número de capas de los materiales tipo grafeno [59]. De igual forma los materiales de rGO y rGO-ODA presentan un ensanchamiento y una disminución en la intensidad del pico característico esto es asociado de igual manera con la pérdida de cristalinidad al disminuir el número de capas. Sin embargo, el pico correspondiente al plano (002) de estos materiales regresa a una posición cercana a los 26° en 2θ comportamiento esperado para el óxido de grafeno reducido que corresponde a la pérdida de grupos funcionales que contienen oxígeno observado de igual manera en la caracterización por FTIR. A partir de los picos correspondientes al plano (002) de estos materiales se calculó la distancia interplanar mediante la ley de Bragg que dice:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de Bragg. Utilizando la Ecuación 1 se determinó la distancia interplanar de los diferentes materiales, los resultados son mostrados en la Tabla 3

Tabla 3. Distancia interplanar calculada mediante la Ecuación 1

Material	Distancia interplanar
Grafito	0.33697 nm
GO	1.03784 nm
rGO	0.35754 nm
rGO-ODA	0.42012 nm

Para corroborar la exfoliación de los materiales se calculó el número de capas mediante la distancia interplanar anteriormente obtenida y de las siguientes ecuaciones:

$$N_L = \frac{D_{GP}}{d_{002}} \quad \text{Ecuación 2 [59]}$$

$$D_{GP} = \frac{k\lambda}{B_{002} \cos \theta_{002}} \quad \text{Ecuación 3 [59]}$$

Donde N_L es el número de capas presentes en el material, D_{GP} es el espesor del material, B_{002} es el valor de FWHM, d_{002} es la distancia interplanar y k es una constante de forma con un valor de 0.886 para el caso de materiales con estructura laminar, los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4. Número de capas calculado a partir de las Ecuaciones 2 y 3

Material	Numero de capas
Grafito	43
GO	5
rGO	3
rGO-ODA	4

En comparación con las 43 capas del material de grafito, los materiales sintetizados tienen un aproximado de 4 capas lo que indica una correcta exfoliación del mismo.

Tras el análisis de la cristalinidad relacionada al número de capas por DRX se realizó la caracterización mediante espectroscopia Raman, la cual está relacionada con la cristalinidad de la red gráfica de los materiales de base carbono pertenecientes a la familia de grafeno. Los datos obtenidos fueron graficados y se muestran en la Ilustración 21.

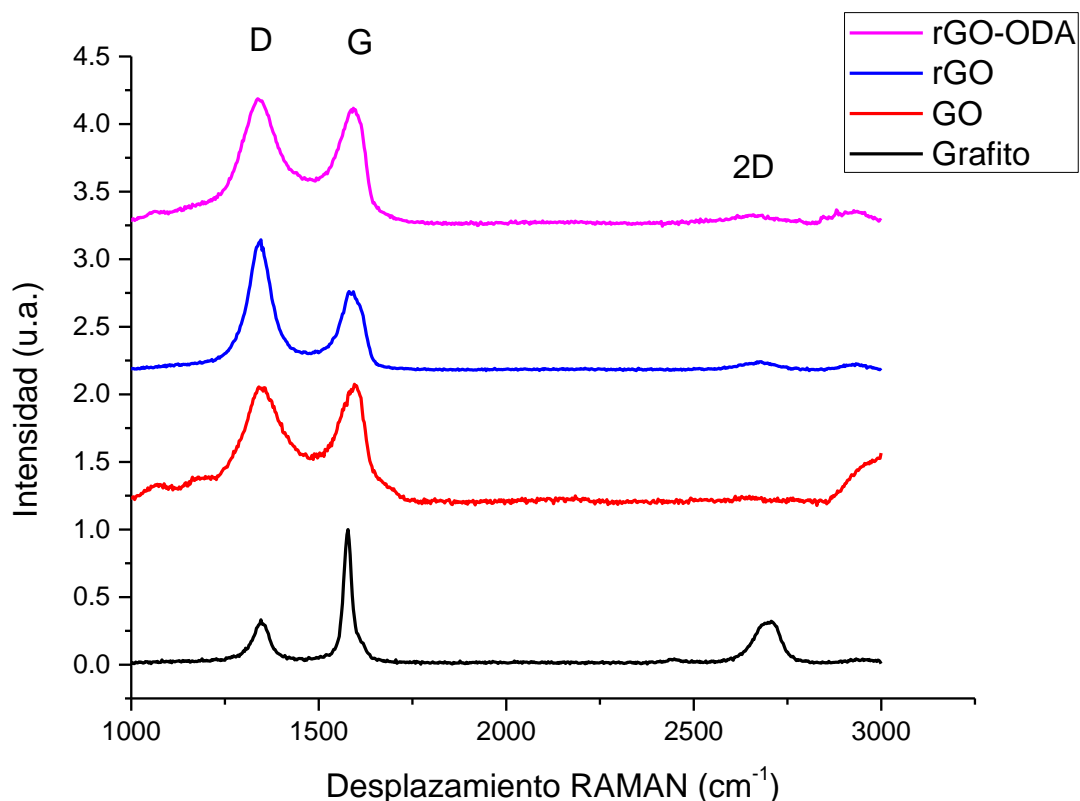


Ilustración 21. Espectro RAMAN de los materiales de: grafito (línea negra) GO (línea roja); rGO (línea azul) y rGO-ODA (línea fucsia).

En el caso de los materiales pertenecientes a la familia del grafeno la señal en $1330\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la banda *D* atribuido a la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 u otros defectos estructurales y defectos de bordes. En un valor cercano a 1570 cm^{-1} está presente la banda *G*, relacionada con la energía de los enlaces o dominios gráfiticos con hibridación sp^2 [63]. Para el caso del material de partida de grafito la banda *G* se encuentra en una posición de 1579 cm^{-1} y presenta una señal de baja intensidad correspondiente a la banda *D* a 1346 cm^{-1} , de igual manera presenta una señal bien definida en 2700 cm^{-1} correspondiente a la banda *2D* y que es el segundo orden del pico *D* causado por la dispersión Raman de doble resonancia con emisiones de dos fonones sensible al número de capas [63]. Posterior a la conversión de grafito a GO, las señales de las bandas *D* y *G* se ensanchan debido a la introducción de grupos funcionales que contienen oxígeno

en los planos gráficicos, así mismo el material de GO presenta una disminución en la intensidad de la banda 2D, comportamiento que es atribuible a la disminución en el número de capas de acuerdo con lo reportado en la literatura [64], este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos por la caracterización de DRX donde se demostró la disminución en el número de capas. Además, la banda G también cambia a un número de onda más alto, que es de 1579 a 1599 cm^{-1} . El cambio de posición de la banda G a un mayor número de onda tras la oxidación del grafito indica el cambio a una estructura más amorfa comparada con la del grafito, con una alta presencia de carbono sp^3 . Posteriormente, tras las reacciones de reducción para los casos de los materiales de rGO y rGO-ODA las señales de la banda G se encuentran en 1586 y 1590 cm^{-1} , respectivamente presentando un desplazamiento a número de onda más bajo, lo que identifica la eliminación de algunos grupos funcionales que contienen oxígeno [63].

Para un mayor análisis se realizó el cálculo de la relación D/G para todos los materiales, esta relación caracteriza el desorden de la estructura gráfica. Los resultados fueron obtenidos con la ayuda del programa OriginPro 9 y son presentados en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de la relación entre las áreas de las señales de las bandas D y G

Material	D/G
Grafito	0.53
GO	1.33
rGO	1.57
rGO-ODA	1.19

En estos resultados se aprecia un aumento en la relación D/G para los materiales sintetizados, con respecto al material de partida de grafito. Para estos casos, entre

menor sea el valor de la relación indica una mayor cristalinidad, por lo tanto, el que estos materiales presenten un mayor número de la relación de D/G con respecto al material base de grafito es indicativo de que existen grupos funcionales unidos a la estructura hexagonal de carbono de estos materiales lo que concuerda con el objetivo de sintetizar GO, rGO y rGO-ODA en concordancia con los resultados obtenidos de las caracterizaciones que se presentaron previamente.

Para el caso del rGO la relación D/G aumenta con respecto al material sintetizado de GO, inicialmente se pensaría que al disminuir los grupos funcionales debería reducir de igual manera la relación D/G . Sin embargo, este comportamiento está relacionado con la formación de pequeños dominios grafiticos que aumentan el número de bordes [64], esto puede estar relacionado a que como lo observado en las caracterizaciones previamente discutidas, el rGO sintetizado en este trabajo presenta grupos epoxi los cuales se encuentran generalmente en la parte basal, las contribuciones de los diferentes defectos y los bordes se suman de forma independiente lo que genera un aumento en la intensidad de la banda D viéndose reflejado en un aumento en la relación D/G [65].

A partir de las caracterizaciones realizadas a los nanomateriales sintetizados podemos establecer que se logró la síntesis exitosa de GO, rGO y rGO-ODA.

8. 4. Caracterización de los electrodos nanocompuestos electrohilados

8.4.1 Morfología de las membranas nanocompuestas

Tras obtener las membranas mediante la técnica de electrohilado, descrita en la sección 7.3.3, estas se observaron en primera instancia con la ayuda de un microscopio óptico para verificar la formación de fibras con las condiciones empleadas. Una representación de lo que se observó en el microscopio se muestra en la Ilustración 22 donde se puede ver las fibras formadas por el material nanocompuesto de acetato de celulosa con 0.2% de rGO.

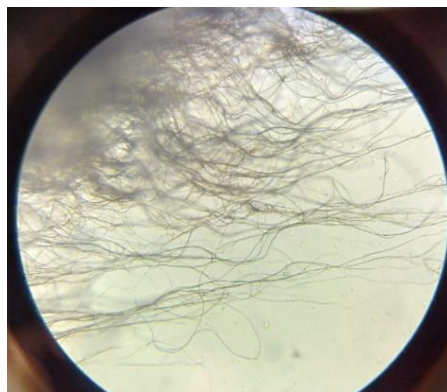


Ilustración 22. Fotografía de una muestra de material nanocompuesto de acetato de celulosa con 0.2% de rGO obtenida en un microscopio óptico a 40x.

Como se puede apreciar el proceso de electrohilado realizado generó un material fibroso que fue fácilmente apreciable con un microscopio óptico, sin embargo, para un mejor estudio de las fibras que componen las membranas de los materiales nanocompuestos obtenidos en este trabajo, se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido resultando en las ilustraciones 23, 24, 25 y 26.

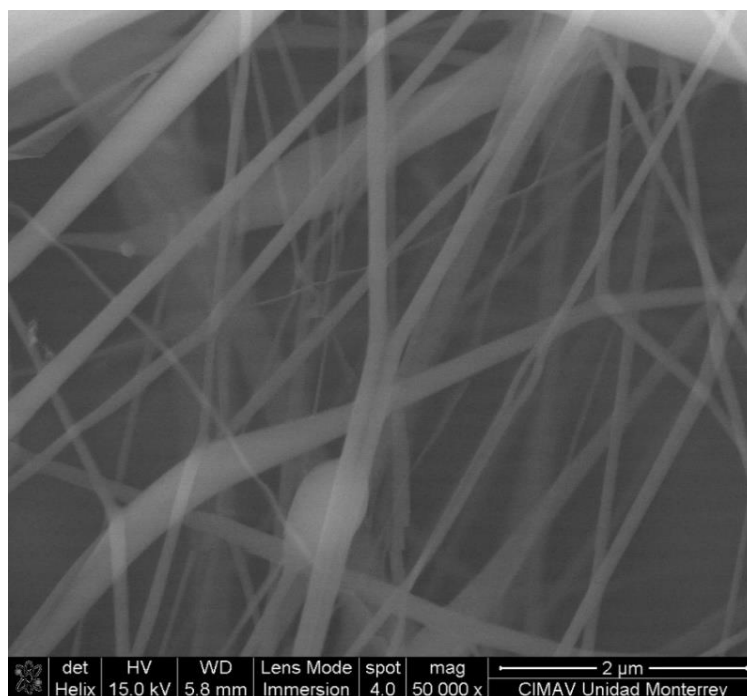


Ilustración 23. Micrografía correspondientes fibras de acetato de celulosa obtenidas por electrohilado a 50000x.

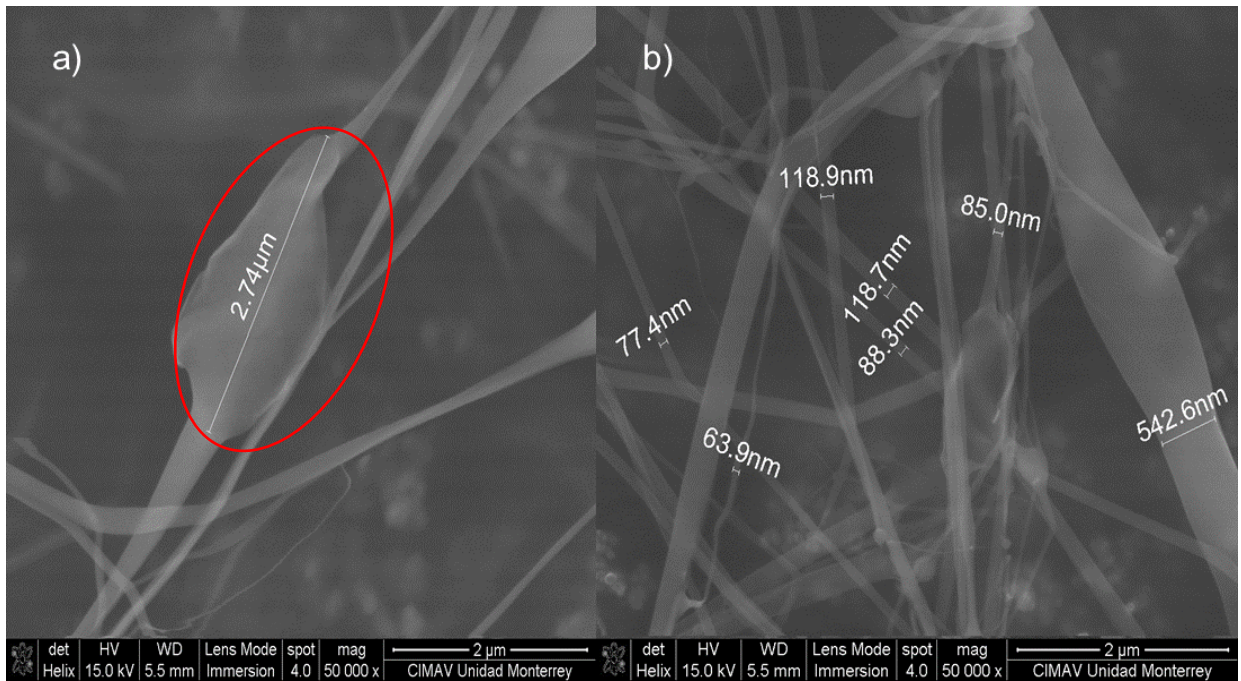


Ilustración 24. Micrografías correspondientes a las fibras de acetato de celulosa obtenidas por electrohilado con a) 0.1% de GO y b) 0.2% de GO a 50000x.

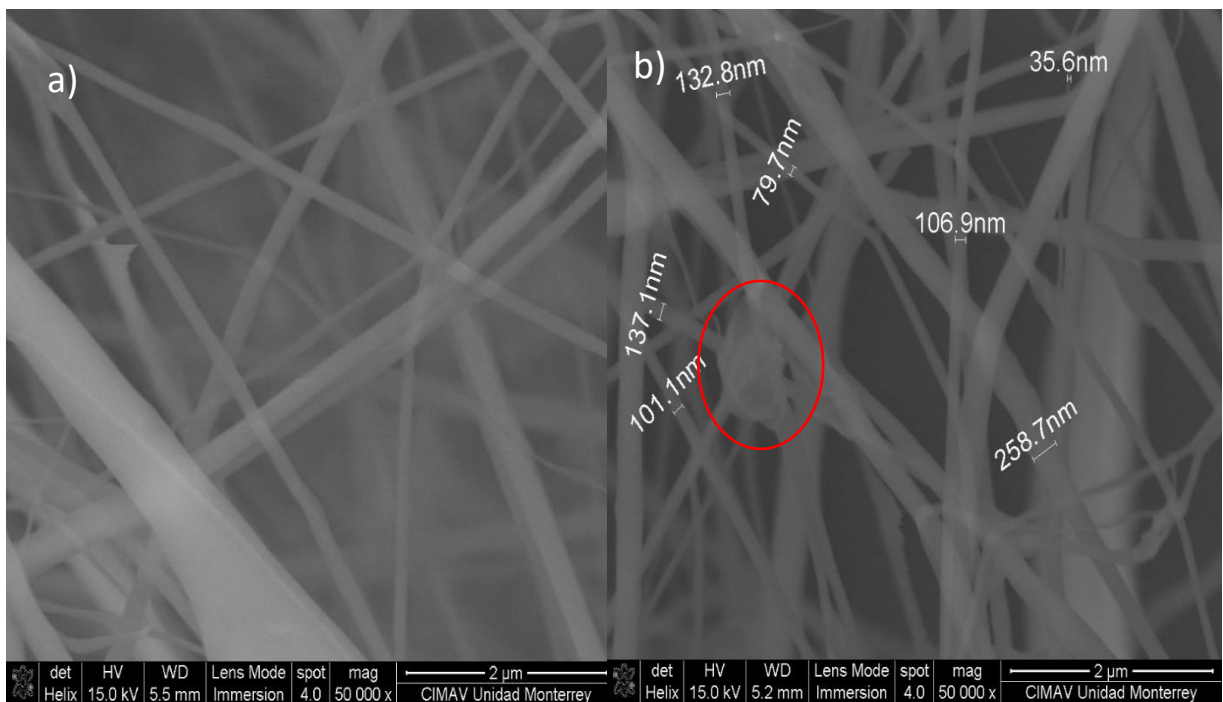


Ilustración 25. Micrografías correspondientes a las fibras de acetato de celulosa obtenidas por electrohilado con a) 0.1% de rGO y b) 0.2% de rGO a 50000x.

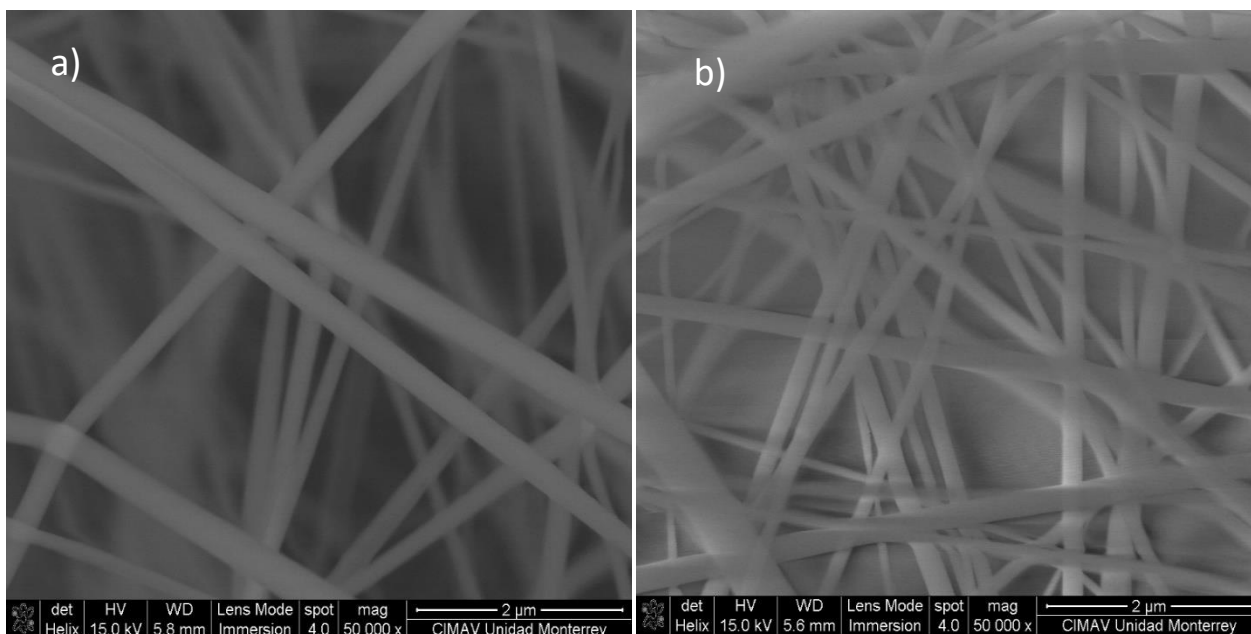


Ilustración 26. Micrográficas correspondientes fibras de acetato de celulosa obtenidas por electrohilado con a) 0.1% de rGO-ODA y b) 0.2% de rGO-ODA a 50000x.

Se puede observar en primera instancia que para todos los casos se logró el objetivo de obtener fibras. Así mismo, las muestras que contienen nanomateriales en su composición presentaron una mayor densidad de fibras que la muestra que solo tenían CA. En el caso de las muestras que contienen GO y rGO como se pueden observar en las ilustraciones 24 a) y 25 b) encerradas en un círculo rojo se aprecian algunas fibras que presentan deformaciones con formas irregulares, que contrario a las perlas características del defecto de electrohilado, estas pueden indicar la presencia de nanomateriales con un tamaño que supera el diámetro de la fibra y que se encuentran dentro de la misma confirmando la formación de los materiales nanocompuesto.

Por otro lado, todas las muestras presentan una variación de los diámetros de las fibras electrohiladas, esto podría estar relacionado con el comportamiento de la viscosidad de las soluciones precursoras con un contenido de 0.2% de los nanomateriales que se muestra en la Ilustración 27.

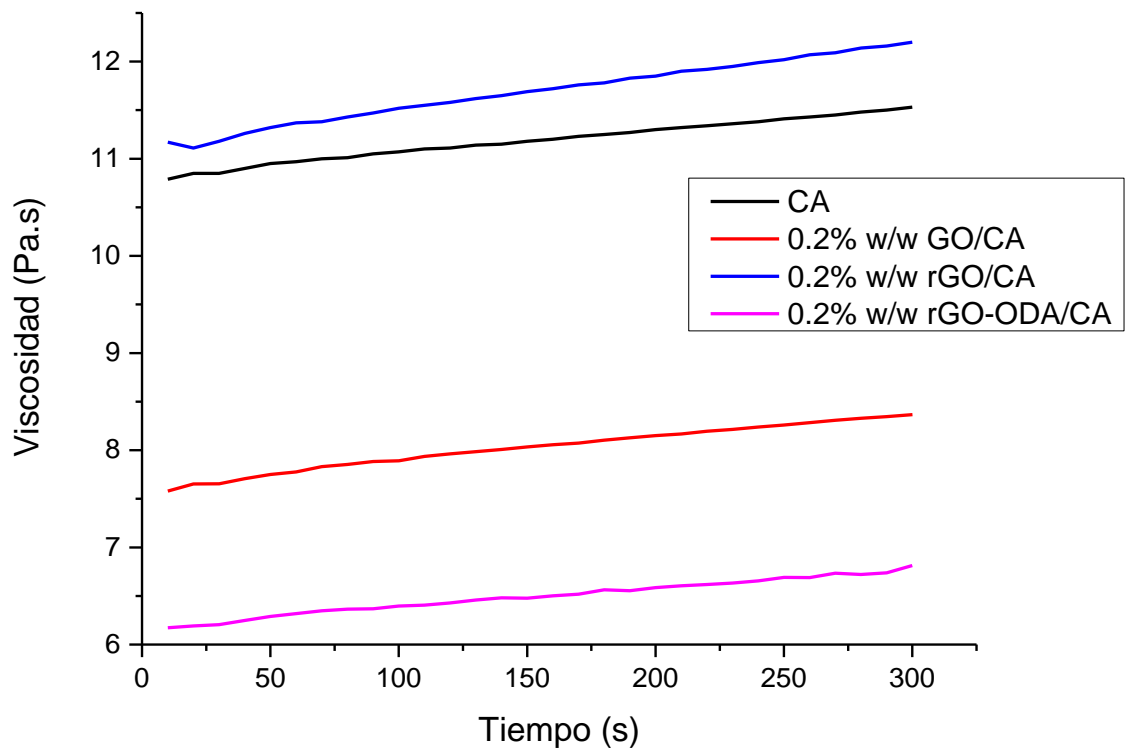


Ilustración 27. Viscosidad de los nanocompuestos en solvente de DMF/acetona 3:2: CA al 24% (línea negra); 0.2% de GO con acetato de celulosa al 24% (línea roja); 0.2% de rGO con acetato de celulosa al 24% (línea azul) y 0.2% de rGO-ODA con acetato de celulosa al 24% (línea fucsia).

En general las soluciones analizadas presentaron un comportamiento no Newtoniano, aumentando su viscosidad con el tiempo al someterse a una fuerza de torque de $10\mu\text{Nm}$ comportamiento esperado para los polímeros como el acetato de celulosa [66].

La gráfica de la Ilustración 27 muestra que tanto para el GO como el rGO-ODA la viscosidad disminuyó con respecto a la muestra que solo contenía acetato de celulosa, esto para el electrohilado implica la aparición de defectos en las fibras tales como perlas o de estructuras tipo rosario, así como también disminuir el diámetro de las fibras debido a una baja viscosidad. En las imágenes SEM correspondientes al GO se puede observar esta disminución de los diámetros en comparación con las fibras de acetato de celulosa. Por otro lado, la incorporación de rGO aumentó la viscosidad en alrededor del 6% al final de la prueba, una mayor viscosidad en electrohilado puede significar un aumento en el diámetro de las fibras obtenidas [48]. Sin embargo, las imágenes SEM de este material no se aprecia el aumento en el diámetro, al contrario, este disminuye, esto puede estar relacionado como se mencionó anteriormente en la sección 4.4 a que hay un aumento en la conductividad de la solución debida a la incorporación de las nanoestructuras.

Sin embargo, una falta de homogeneidad en las fibras tanto en los diámetros como en la disposición de los nanomateriales puede disminuir la interacción con el electrolito de las pruebas electroquímicas.

8.4.2 Interacción de los componentes de los materiales nanocompuestos

Para asegurarse de que las nanoestructuras se encuentran dentro de las membranas electrohiladas de los materiales nanocompuestos, se realizó la caracterización de estas por FTIR espectro que se muestra en la Ilustración 28.

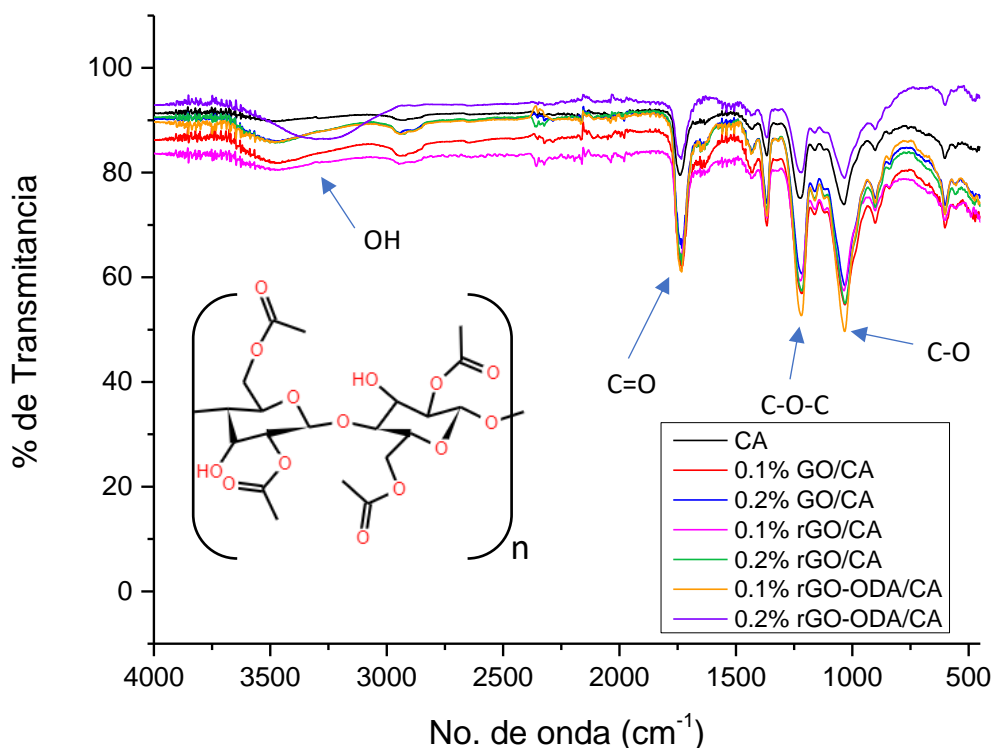


Ilustración 28. Espectrograma de las membranas electrohiladas: CA (línea negra); 0.1% GO/CA (línea roja); 0.2% GO/CA (línea azul); 0.1% rGO/CA (línea fucsia); 0.2% rGO/CA (línea verde); 0.1% rGO-ODA/CA (línea naranja); 0.2% rGO-ODA/CA (línea morada).

En la Ilustración 28 se puede observar que los materiales presentan un comportamiento esperado para la matriz de CA, donde las principales señales presentes son: alrededor de los 1000 cm^{-1} debido a C-O del grupo carbonilo, cerca de 1200 cm^{-1} corresponde a enlace C-O-C del anillo de piranosa del CA, alrededor a 1700 cm^{-1} del enlace C=O del grupo carboxílico y por último la señal cercana a los 3400 cm^{-1} del estiramiento del grupo O-H. Como es sabido por las caracterizaciones previas de las nanoestructuras de GO, rGO y rGO-ODA estos materiales presentan grupos que contienen oxígeno como lo son los grupos hidroxilo y carboxilo lo que podría contribuir al aumento de las señales correspondientes a estos grupos indicando la presencia de estos materiales dentro de las muestras analizadas, esto se puede observar en la aparición de una señal menor cercana a la señal principal en la posición alrededor a 1700 cm^{-1} , así mismo un aumento en el ancho de la señal cercana a 3400 cm^{-1} se puede relacionar con el alargamiento de los enlaces intermoleculares de hidrógeno [74], el grupo éter en el CA facilita la unión de los materiales de esta manera los grupos que contienen oxígeno en las nanoestructuras del GO, rGO y rGO-ODA pueden formar enlaces de hidrógeno con las cadenas lineales que contienen grupos hidrofílicos [75].

8.5 Capacitancia de los nanocompuestos de GO/CA, rGO/CA y rGO-ODA/CA

Para evaluar la posibilidad de utilizar los nanocompuestos sintetizados como electrodos en supercapacitores se realizó la caracterización electroquímica adecuado a lo descrito anteriormente en la sección 7.4, obteniendo las curvas de voltamperometría cíclica que se muestran a continuación en las siguientes ilustraciones.

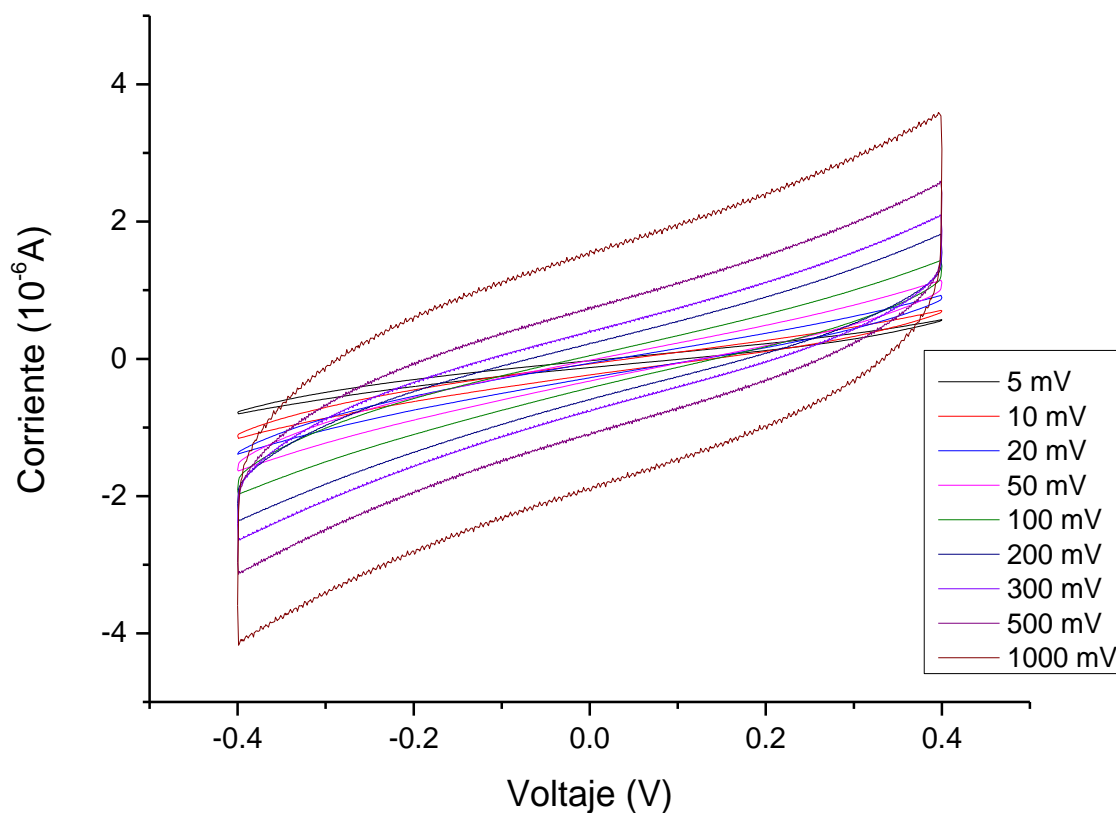


Ilustración 29. Curvas de voltamperometría cíclica de CA a diferentes velocidades de escaneo obtenidas de un arreglo de dos electrodos con $C_6FeK_3N_6/KNO_3$ como electrolito.

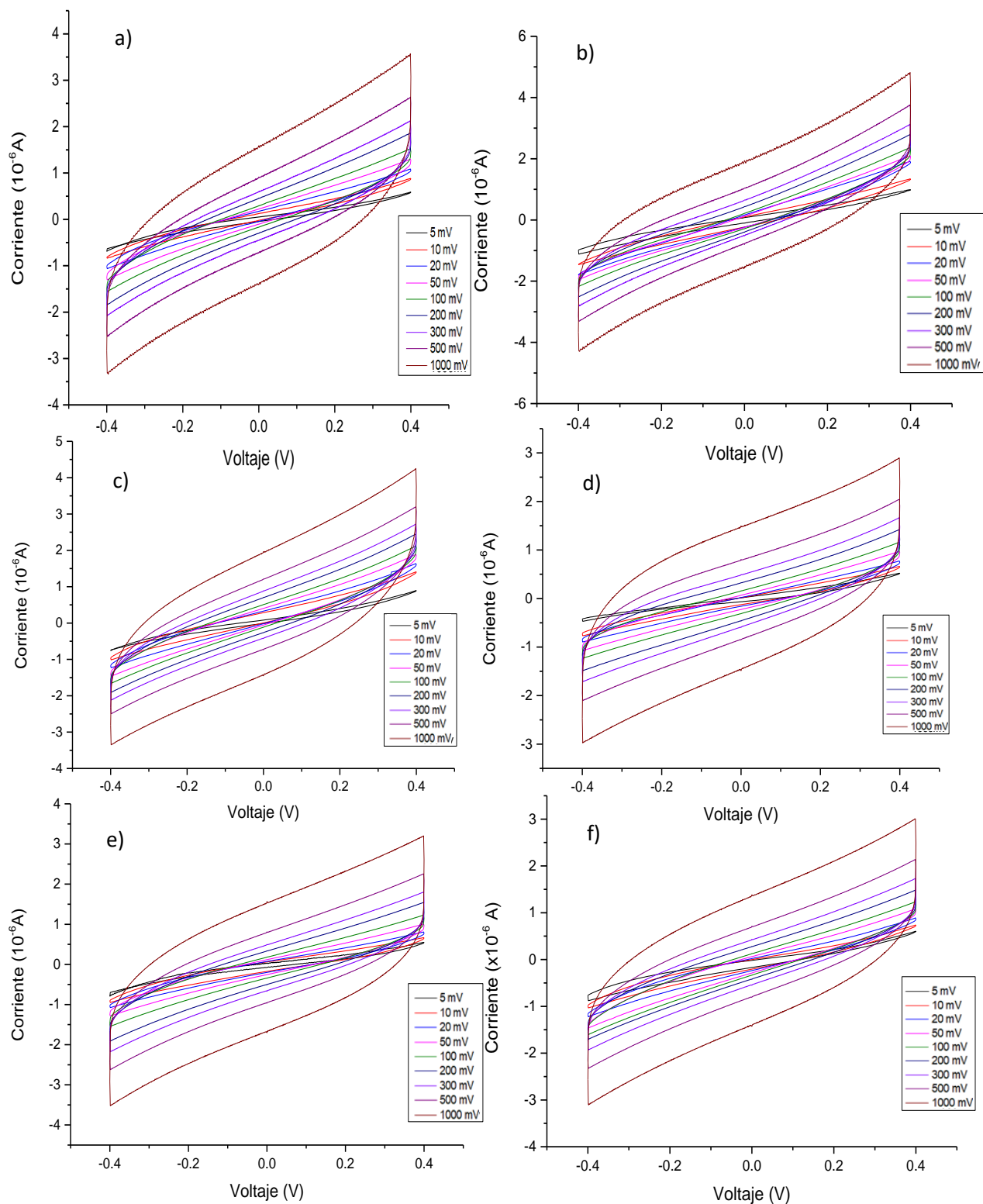


Ilustración 30. Curvas de voltamperometría cíclica a) 0.1% GO/CA; b) 0.2% GO/CA; c) 0.1% rGO/CA; d) 0.2% rGO/CA; e) 0.1% rGO-ODA/ CA y f) 0.2% rGO-ODA/CA a diferentes velocidades de escaneo obtenidas de un arreglo de dos electrodos con $C_6FeK_3N_6/KNO_3$ como electrolito.

Las curvas de voltamperometría cíclica presentadas en las Ilustraciones 29 y 30 corresponden a las pruebas realizadas con un arreglo de dos electrodos como el descrito en la sección 7.4. De primera instancia se puede observar en las curvas CV que los materiales exhiben formas alargadas parecidas a un rectángulo, comportamiento que de acuerdo a la literatura corresponde a un comportamiento capacitivo [67].

Para el caso de los materiales nanocompuestos se puede observar que existe un aumento en el área debajo de las curvas correspondientes en comparación con las curvas de las membranas electrohiladas de CA presentadas en la Ilustración 29, esto está relacionado con el aumento de la capacitancia del material con la adición de las nanoestructuras de GO, rGO y rGO-ODA. De igual manera se observa un cambio en la pendiente de las curvas siendo mayor en el caso de los nanocompuestos esto se puede explicar fácilmente con la ayuda de la ley de Ohm despejando la corriente queda que:

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Ecuación 4}$$

De esta ecuación se deduce que el valor de la corriente (I) disminuye al aumentar el valor de la resistencia (R), lo que indicaría que las curvas de voltamperometría cíclica disminuyen la pendiente entre más resistivo sea el material. Con esto en mente se puede decir que la adición de las nanoestructuras de GO, rGO y rGO-ODA aumentaron la conductividad del CA comportamiento que se esperaba lograr y el cual va de la mano con la capacitancia como se mencionó en la introducción de este trabajo.

De igual manera se realizó la caracterización de los materiales en un arreglo de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo los materiales nanocompuestos, como contra electrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl, esto con un electrolito de 1 mM $C_6FeK_3N_6$ /1M KNO_3 , las curvas obtenidas se muestran en las Ilustraciones de la 31 a la 35.

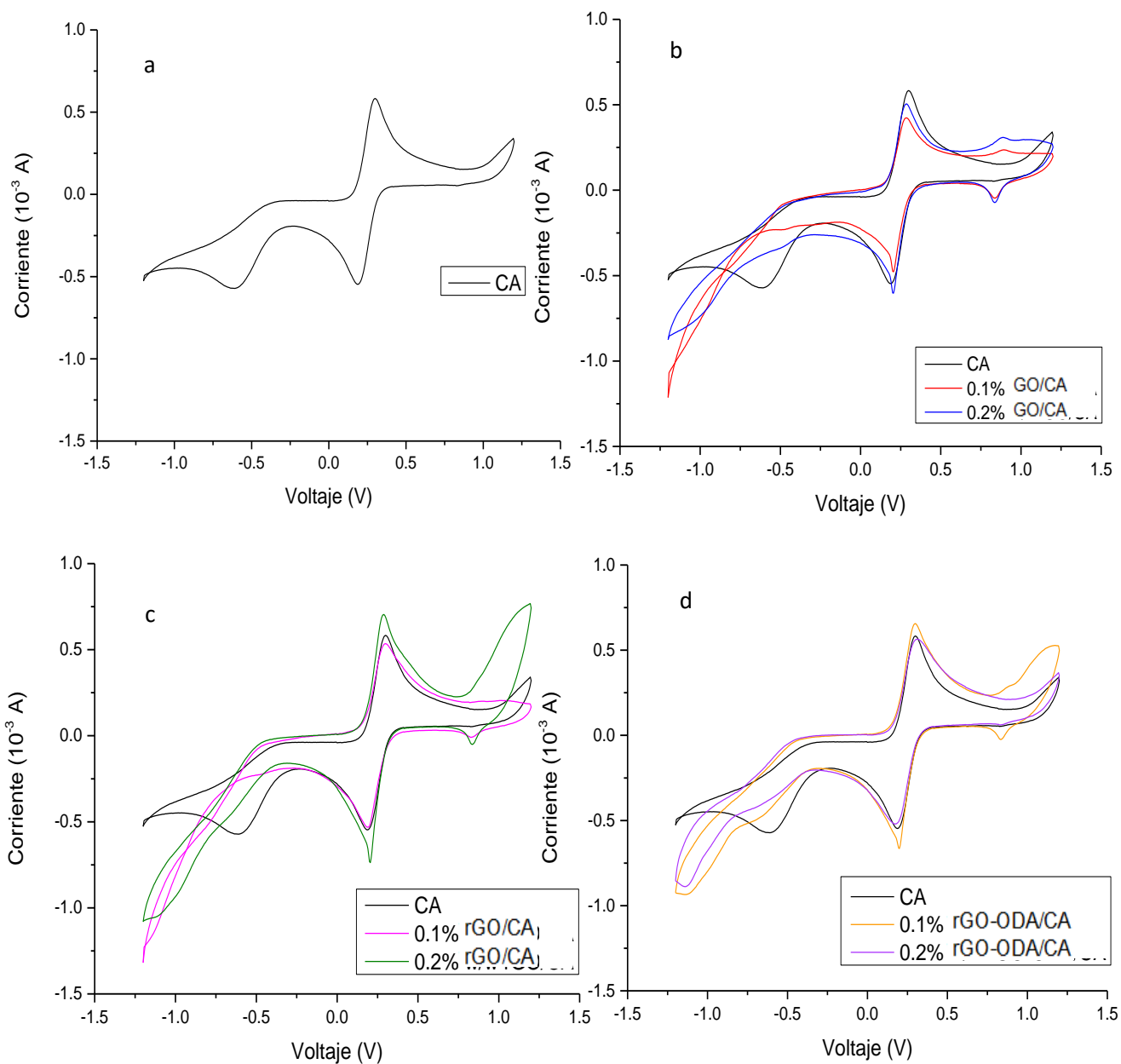


Ilustración 31. Curvas de voltamperometría cíclica a) CA; b) 0.1% GO/CA y 0.2% GO/CA; c) 0.1% rGO/CA y 0.2% rGO/CA; d) 0.1% rGO-ODA/CA y 0.2% rGO-ODA/CA a una velocidad de escaneo de 100 mV/s obtenidas de un arreglo de tres electrodos con $C_6FeK_3N_6/KNO_3$ como electrolito.

En las pruebas generales que se presentan en la Ilustración 31 se realizó un barrido en el rango de potencial de -1.5V a 1.5V, en estas curvas se puede observar una forma central de pato; correspondiente a reacciones de oxido-reducción del electrolito y que por lo tanto no sufre un gran cambio con la adición de las nanoestructuras, sin embargo se encontraron dos áreas principales de interés estas se encuentran entre los potenciales comprendidos entre -0.4V a 0V y los que se encuentran entre 0.6V a 1V, esto debido a que en esos rangos se aprecia un aumento en el área bajo la curva correspondiente a un comportamiento capacitivo. Por esta razón se realizaron las pruebas de voltamperometría cíclica en esos rangos y las curvas se muestran en las siguientes ilustraciones.

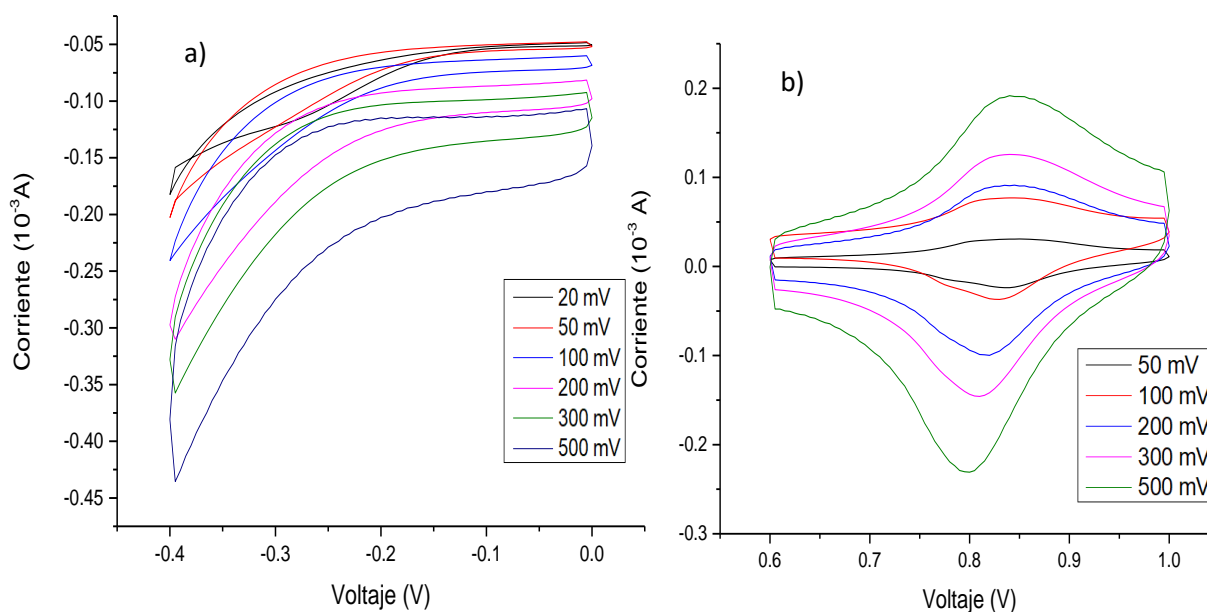


Ilustración 32. Curvas de voltamperometría cíclica de CA en los rangos de: a) -0.4V a 0V; b) 0.6V a 1V, ambas a distintas velocidades de escaneo, obtenidas de un arreglo de tres electrodos con $C_6FeK_3N_6/KNO_3$ como electrolito.

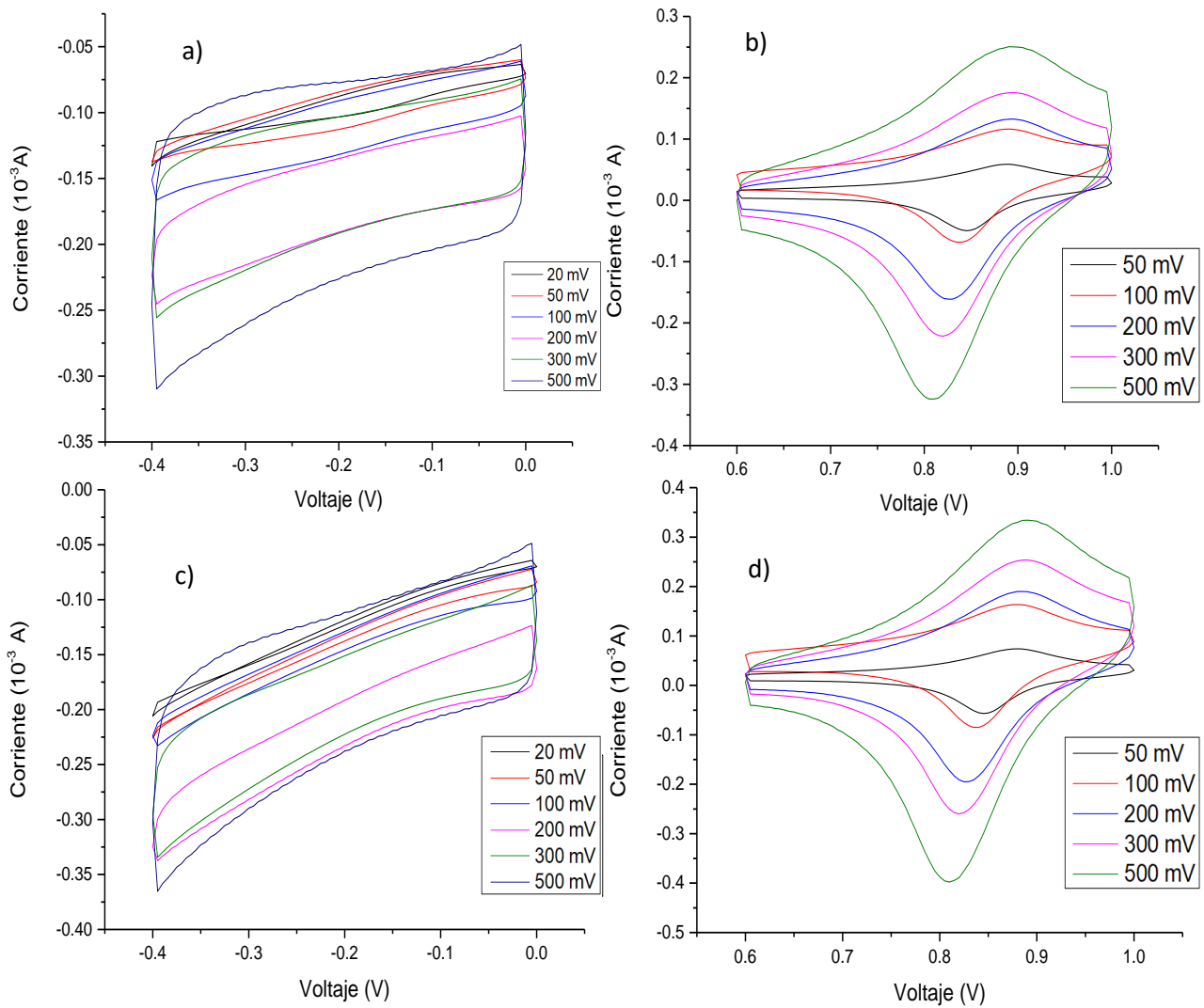


Ilustración 33. Curvas de voltamperometría cíclica de: a) 0.1% GO/CA en un rango de -0.4V a 0V; b) 0.1% GO/CA en un rango de 0.6V a 1V; c) 0.2% GO/CA en un rango de -0.4V a 0V; d) 0.2% GO/CA en un rango de 0.6V a 1V. todos con distintas velocidades de escaneo y obtenidas de un arreglo de tres electrodos con $C_6FeK_3N_6/KNO_3$ como electrolito.

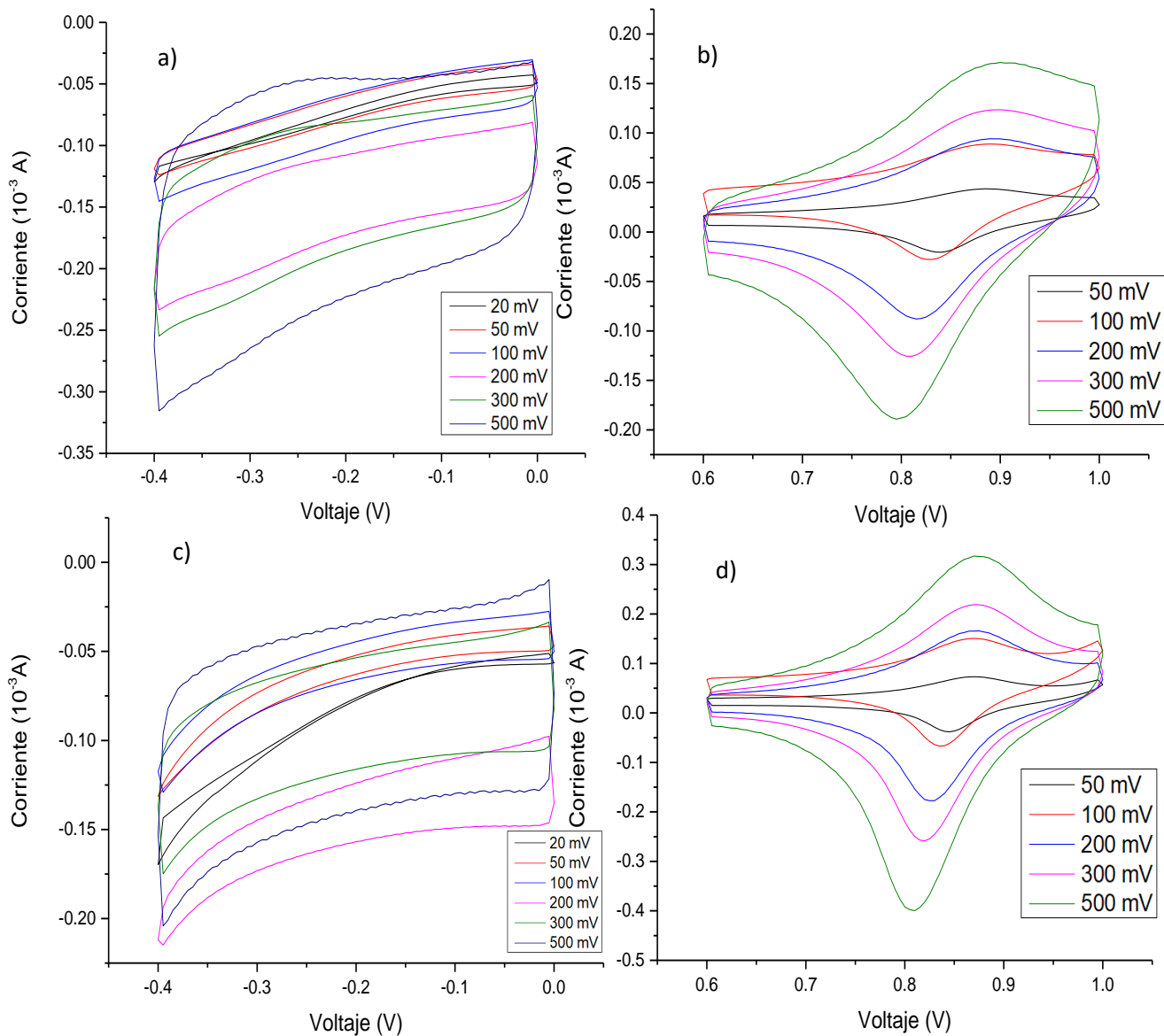


Ilustración 34. Curvas de voltamperometría cíclica de: a) 0.1% rGO/CA en un rango de -0.4V a 0V; b) 0.1% rGO/CA en un rango de 0.6V a 1V; c) 0.2% rGO/CA en un rango de -0.4V a 0V; d) 0.2% rGO/CA en un rango de 0.6V a 1V. todos con distintas velocidades de escaneo y obtenidas de un arreglo de tres electrodos con $C_6FeK_3N_6/KNO_3$ como electrolito.

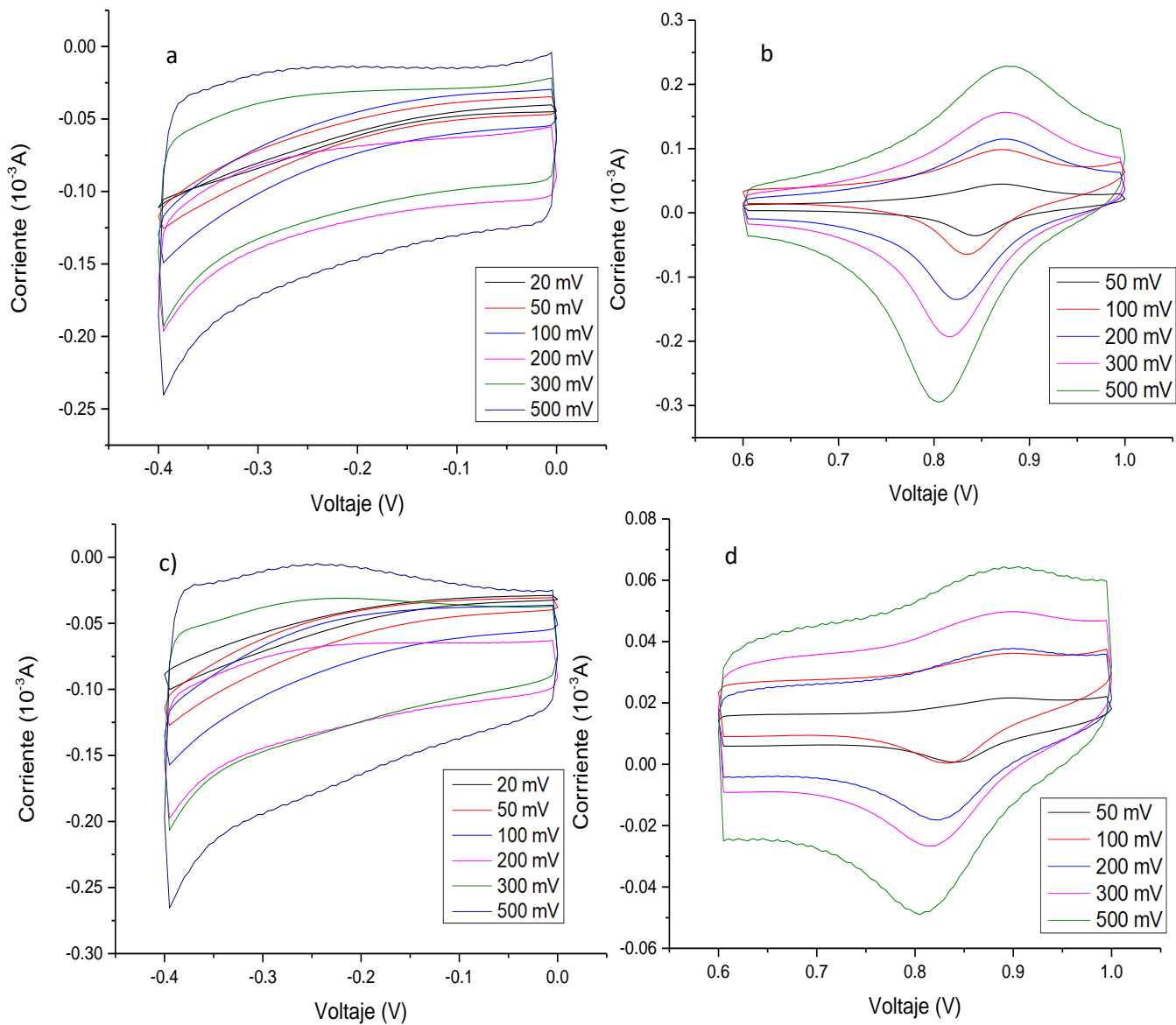


Ilustración 35. Curvas de voltamperometría cíclica de: a) 0.1% rGO-ODA/CA en un rango de -0.4V a 0V; b) 0.1% rGO-ODA/CA en un rango de 0.6V a 1V; c) 0.2% rGO-ODA/CA en un rango de -0.4V a 0V; d) 0.2% rGO-ODA/CA en un rango de 0.6V a 1V. todos con distintas velocidades de escaneo y obtenidas de un arreglo de tres electrodos con $C_6FeK_3N_6/KNO_3$ como electrolito.

De primera instancia para las curvas CV correspondientes al rango de potencial comprendido entre -0.4V a 0V se puede observar que al igual que en las curvas CV medidas con un arreglo de dos electrodos, los materiales exhiben formas alargadas parecida a rectángulo concordando con el comportamiento capacitivo. Se observa el aumento en el área debajo de la curva, así como el cambio en la forma pareciendo más rectangular con la adición de los materiales de GO, rGO y rGO-ODA a la matriz polimérica, esto en comparación con el material que solo contiene CA. De igual manera para los materiales nanocompuestos, esta forma angular recta se mantiene en las diferentes velocidades de escaneo lo que es indicativo de que el comportamiento capacitivo se mantiene de manera eficiente [70].

Por otro lado, las curvas obtenidas en el rango de potencial de 0.6V a 1V presentan una forma más parecida a un pato este tipo de formas se presentan cuando existen reacciones electroquímicas reversibles propias de un comportamiento pseudocapacitivo atribuido a reacciones de transferencia de carga que pueden ser de intercalación o de superficie y que son altamente reversibles las cuales no están limitadas por la difusión en el estado sólido [76]. Para este caso particular la forma de las curvas se modifica ligeramente desplazando los picos de oxidación (corriente máxima) y de reducción (corriente mínima) a valores más altos de potencial, así mismo el pico de reducción es más pronunciado en los nanocompuestos, este tipo de comportamiento podría estar relacionado con los grupos funcionales presentes tanto en las nanoestructuras como en la matriz.

De manera general se puede decir que en las curvas CV tanto en el arreglo de tres electrodos como en el arreglo de capacitor de los nanocompuestos presentan un ensanchamiento con respecto al material de CA electrohilado. Este comportamiento se traduce en un aumento en la capacitancia, la cual se calculó con ayuda de la Ecuación 5.

$$C = \frac{\int Idv}{v\Delta V} \quad \text{Ecuación 5 [71].}$$

donde $\int IdV$ es el área bajo la curva voltamperométrica, ΔV es la ventana de voltaje y v es la velocidad de escaneo. Tras obtener los valores de la capacitancia se dividieron entre los gramos del material correspondiente para obtener las capacitancias específicas o gravimétricas (C_s), los resultados son presentados en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6. Capacitancias gravimétricas de los diferentes nanocompuestos en un arreglo de dos electrodos a 5mV.

Material	Capacitancia Gravimétrica (mF/g)
CA	18.6
0.1% GO/CA	79.8
0.2% GO/CA	114.3
0.1% rGO/CA	62.1
0.2% rGO/CA	44.5
0.1% rGO-ODA/CA	26.7
0.2% rGO-ODA/CA	30.4

Tabla 7. Capacitancias gravimétricas de los diferentes nanocompuestos en un arreglo de tres electrodos en los rangos de -0.4V a 0V y 0.6V a 1V.

Material	Capacitancia gravimétrica (F/g) en -0.4V a 0V a 20 mV/s	Capacitancia gravimétrica (F/g) en 0.6V a 1V a 50 mV/s
CA	1.095	0.073
0.1% GO/CA	5.982	0.585
0.2% GO/CA	4.610	0.430
0.1% rGO/CA	2.411	0.242
0.2% rGO/CA	3.760	0.571
0.1% rGO-ODA/CA	1.596	0.170
0.2% rGO-ODA/CA	1.116	0.112

Los resultados de las capacitancias específicas muestran que efectivamente en general la capacitancia de los nanocompuestos es mayor que el de las fibras de CA electrohiladas. Obteniendo la mayor capacitancia en ambos arreglos en los materiales nanocompuestos de GO/CA siendo la mayor de todas la obtenidas en el arreglo de tres electrodos para el material nanocompuesto de 0.1% GO/CA con un valor de 5.982 F/g que supera la capacitancia de 1.095 F/g del CA, este incremento representa 446.3 %. Tomando en cuenta que el principal motivo del aumento de la capacitancia es la adición de las nanoestructuras, se realizó el cálculo de capacitancia en función de la contribución correspondiente a los materiales de GO, rGO y rGO-ODA, considerando el porcentaje en peso en el electrodo y restando la contribución de la capacitancia del CA, de esta manera las capacitancias obtenidas para todos los arreglos se muestran a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8. Capacitancias gravimétricas considerando la contribución de GO, rGO y rGO-ODA en un arreglo de dos electrodos y de tres electrodos en los rangos de -0.4V a 0V y 0.6V a 1V.

Material	Capacitancia gravimétrica (F/g) en arreglo de dos electrodos	Capacitancia gravimétrica (F/g) en arreglo de tres electrodos (0.4V a 0V)	Capacitancia gravimétrica (F/g) en arreglo de tres electrodos (0.6V a 1V)
CA	0.0186	1.095	0.073
0.1% GO/CA	19.178	592.074	140.599
0.2% GO/CA	13.756	554.420	51.843
0.1% rGO/CA	14.916	451.985	58.277
0.2% rGO/CA	5.343	578.530	68.748
0.1% rGO-ODA/CA	6.404	382.773	40.891
0.2% rGO-ODA/CA	3.646	133.419	13.463

De acuerdo a la Tabla 8, se observa que las capacitancias alcanzan valores que llegarían hasta los 592.074 F/g con el material de 0.1% GO/CA, considerando únicamente la contribución de las nanoestructuras, siendo valor de interés tomando en cuenta que se esperaba conocer la contribución de los derivados de grafeno como material electrodo a partir de las propiedades de los mismos.

Para entender mejor el mecanismo de almacenamiento de carga presente en los nanocompuestos, se calculó el valor b . La obtención de este parámetro se basa en la relación que se presenta en la Ecuación 6:

$$i(V) = av^b \quad \text{Ecuación 6 [71].}$$

En esta relación $i(V)$ expresa la corriente a un potencial específico, v es la velocidad de exploración, a y b son parámetros ajustables. A partir de esta ecuación, el valor b se puede calcular trazando $\log(i)$ frente a $\log(v)$ y obteniendo la pendiente [71].

Los valores b varían de 0.5 a 1, donde valores iguales a 1 denotan un mecanismo controlado por la superficie, correspondientes a la formación de una doble capa mientras que valores cercanos a 0.5 denotan un mecanismo controlado por la difusión (actividad redox). Los valores entre 0.5 y 1 surgen de materiales que presentan contribución de ambos mecanismos, en otras palabras, cuanto menor sea el valor b , mayor será la contribución del proceso pseudocapacitivo y por el contrario a medida que aumenta el valor b mayor será la contribución por la formación de la doble capa [76]. De esta forma se calcularon los valores de b y los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de b obtenidos para un arreglo de dos electrodos.

Material	Valores de b
CA	0.507
0.1% GO/CA	0.636
0.2% GO/CA	0.505
0.1% rGO/CA	0.921
0.2% rGO/CA	0.584
0.1% rGO-ODA/CA	0.582
0.2% rGO-ODA/CA	0.548

Como se muestra en la Tabla 9 todos los valores de b de los materiales se encuentran entre 0.5 y 1, lo que significa que presentan contribución de ambos mecanismos, con una mayor contribución por pseudocapacitancia para todos los sistemas, exceptuando al material 0.1%rGO/CA que al tener un valor de b mas cercano a 1 predomina el mecanismo de formación de doble capa. El aumento en el valor de b de los materiales nanocompuestos en comparación con el acetato de

celulosa puede relacionarse con lo que se mencionó en el marco teórico de que los materiales de tipo grafeno presentaban un comportamiento de capacitancia debido a la formación de la doble capa.

Con estos resultados se puede aclarar la variación en los valores de capacitancia para el arreglo de dos y tres electrodos, esto tomando en cuenta que la corriente en mediciones de tres electrodos está relacionada con las reacciones redox y fenómenos interfaciales y de transporte a través o cerca del electrodo principalmente con un comportamiento pseudocapacitivo. En consecuencia, el potencial de equilibrio y el estado de carga pueden variar significativamente [76], esto significa que el método empleado para medir tendrá cierta influencia en las capacitancias obtenidas.

Con base a los resultados obtenidos se puede decir que los materiales nanocompuestos, una vez encontradas las condiciones de electrohilado, permitieron la obtención de membranas adecuadas para utilizarse como electrodos. Esto permitió la medición de sus propiedades electroquímicas en donde se observó que estos materiales presentan una mejora en conductividad y capacitancia en comparación con el acetato de celulosa. Los valores de capacitancia obtenidos se encuentran en el rango de F, lo que refleja un comportamiento superior a los capacitores convencionales cuyas capacitancias normalmente se encuentran en la escala de μF y que por lo tanto tienen potencial de ser utilizados en supercapacitores. Sin embargo, es necesario llevar a cabo la optimización del proceso y las condiciones de caracterización, así como un mayor entendimiento de las interacciones que presentan las nanoestructuras con la matriz polimérica, esto en pro de mejorar los resultados.

9. Conclusiones

- Se lograron sintetizar GO mediante el método de Hummers modificado, así como también se obtuvieron rGO y rGO-ODA mediante una reducción química.

- Los nanomateriales sintetizados presentaron una buena exfoliación, con números de capas de valores ≤ 5 , así como características de composición y cristalinidad que se encuentran dentro de lo esperado para este tipo de materiales.
- Se obtuvieron dispersiones de materiales nanocompuestos que fueron procesadas por la técnica de electrohilado tras haber encontrado las condiciones adecuadas permitiendo así la formación de membranas basados en nanofibras electrohiladas. Las dispersiones mejoraron la conductividad de los nanocompuestos, esto fue apreciado al disminuir los diámetros de las fibras electrohiladas.
- En las condiciones de electrohilado de 15cm de separación entre punta de la aguja y el colector, un voltaje aplicado de 12kV y a una velocidad de inyección de 1000 $\mu\text{L/h}$ se lograron obtener membranas de fibras electrohiladas que fueron utilizados como electrodos en las pruebas electroquímicas.
- Los electrodos obtenidos contenían en su interior los nanomateriales incorporados a la matriz polimérica de CA y que se lograron observar mediante SEM lo que confirmó la formación de un material nanocompuesto.
- La mayor capacitancia obtenida fue de 5.982 F/g para el nanocompuesto 0.1% GO/CA para un arreglo de tres electrodos mientras que para el arreglo de dos electrodos el mayor valor de capacitancia obtenido fue de 114.3 mF/g para el nanocompuesto de 0.2% GO/CA.
- En general la adición de los materiales derivados de grafeno presentó un aumento en el valor de sus capacitancias con respecto los electrodos de solo acetato de celulosa. Así mismo esta adición demostró un aumento general de los valores de b en contraste con el acetato de celulosa lo que representa que existe una contribución de los mecanismos de almacenamiento de carga tanto por formación de doble capa como por pseudocapacitancia teniendo una mayor contribución por el mecanismo pseudocapacitivo.
- De igual manera se calculó que las capacitancias alcanzan valores que llegarían hasta los 592.074 F/g con el arreglo de tres electrodos y 19.178 F/g con el de dos para el material de 0.1% GO/CA, considerando únicamente la contribución de las nanoestructuras.
- Dichas capacitancias obtenidas se encuentran dentro del rango considerado para un supercapacitor lo que demuestra el potencial de los materiales para dicha aplicación.

10. Trabajo a futuro

Los materiales con los que se trabajó en esta tesis demostraron tener potencial para ser utilizados como electrodos en supercapacitores; sin embargo, es necesario hacer un estudio más detallado del comportamiento electroquímico de los electrodos, así como estudiar a detalle la interacción que existe entre las nanoestructuras y la matriz polimérica.

El camino a seguir en el entendimiento de los materiales propuestos en este trabajo sería importante empezar por realizar las caracterizaciones de carga-descarga galvanostática y espectroscopia de impedancia para una mejor comprensión del comportamiento electroquímico de estos materiales. De igual forma, caracterizaciones a los electrodos como la medición de porosidad y el área superficial por el método BET podrían ayudar a entender la interacción entre electrodo-electrolito y su efecto en la capacitancia de estos. Así mismo, para optimizar la medición electroquímica se puede variar el tipo de electrolito ocupado o el arreglo de los electrodos.

En trabajos posteriores se pueden realizar diferentes estudios para la optimización del proceso. Por ejemplo, tomando en cuenta el material de partida, estudios como el efecto del tamaño lateral de las nanoestructuras, la variación a porcentajes menores de los reforzantes, así como el utilizar óxidos de grafeno con diferentes grados de oxidación o con una diferente funcionalización pueden ser considerados. De igual manera, en la preparación de los nanocompuestos y el proceso de electrohilado, la variación de parámetros como los solventes utilizados, el tiempo de electrohilado o el colector donde se depositan los electrodos pueden analizarse, a fin de encontrar capacitancias superiores a las reportadas en este trabajo. Todo lo mencionado son solo algunos estudios que faltan por hacer en investigaciones futuras en lo que respecta a los electrodos nanocompuestos basados en derivados de grafeno con una matriz polimérica de acetato de celulosa obtenidos por la técnica de electrohilado, todo con la finalidad de que estos puedan ser utilizados en las nuevas generaciones de supercapacitores.

11. Referencias

1. 'SP_Report-GER22' (2022). Global Electricity Review EMBER. Available at: https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&url=https://ember-climate.org/app/uploads/2022/03/SP_Report-GER22.pdf&ved=2ahUKEwiOz8XStqD_AhWGOkQIHaQeCfs4ChAWegQIDxAB&usg=AOvVaw2nRdp75VB9nbqenf2g5tWL. (Revisado el 31/05/2023)
2. Miller, E. E., et al. (2018) 'Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors', *Journal of Energy Storage*, 20(September), pp. 30–40. doi: 10.1016/j.est.2018.08.009.
3. Burke, A. (2007) 'R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors', *Electrochimica Acta*, 53(3 SPEC. ISS.), pp. 1083–1091. doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.011.
4. Información obtenida de la página <https://www.eaton.com/mx/es-mx/products/electronic-components/supercapacitors.html> (revisado 31/05/2023).
5. Información obtenida de la página <https://www.mouser.mx/c/power/supercapacitors/> (revisado el 31/05/2023).
6. Libich, J. et al. (2018) 'Supercapacitors: Properties and applications', *Journal of Energy Storage*, 17(March), pp. 224–227. doi: 10.1016/j.est.2018.03.012.
7. Tamilarasan, P. and Ramaprabhu, S. (2013) 'Graphene based all-solid-state supercapacitors with ionic liquid incorporated polyacrylonitrile electrolyte', *Energy*, 51, pp. 374–381. doi: 10.1016/j.energy.2012.11.037
8. Sharma, K., Arora, A. and Tripathi, S. K. (2019) 'Review of supercapacitors: Materials and devices', 21(January), pp. 801–825. doi: 10.1016/j.est.2019.01.010.
9. Zhai, S. et al. (2019) '2D materials for 1D electrochemical energy storage devices', *Energy Storage Materials*, 19(January), pp. 102–123. doi: 10.1016/j.ensm.2019.02.020.

10. Liberato, S. De et al. (2012) 'Laser Scribing of High-Performance Supercapacitors', *Science*, 335(March), pp. 1326–1330.
11. Wu, X. and Lian, M. (2017) 'Highly flexible solid-state supercapacitor based on graphene/polypyrrole hydrogel', *Journal of Power Sources*, 362, pp. 184– 191. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.042.
12. Wang, D. and Liu, P. (2022) 'Well-defined tetraaniline deposited graphene via mixed self-assembly for high-performance flexible supercapacitor application', *Surfaces and Interfaces*, 29(February), p. 101793. doi: 10.1016/j.surfin.2022.101793.
13. Kim, J. et al. (2015) 'Fabrication of flexible reduced graphene oxide-TiO₂ freestanding films for supercapacitor application', *RSC Advances*, 5(13), pp. 9904–9911. doi: 10.1039/c4ra12980f.
14. Kumar, R. et al. (2021) 'Microwave-assisted thin reduced graphene oxide- cobalt oxide nanoparticles as hybrids for electrode materials in supercapacitor', *Journal of Energy Storage*, 40(April), p. 102724. doi: 10.1016/j.est.2021.102724.
15. Pottathara, Y. B. et al. (2018) 'Cellulose nanofibrils-reduced graphene oxide xerogels and cryogels for dielectric and electrochemical storage applications', *Polymer*, 147, pp. 260–270. doi: 10.1016/j.polymer.2018.06.005.
16. Lei, E. et al. (2021) 'N-doped cellulose-based carbon aerogels with a honeycomb-like structure for high-performance supercapacitors', *Journal of Energy Storage*, 38(February), p. 102414. doi: 10.1016/j.est.2021.102414
17. Gong, Y. et al. (2015) 'Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors', *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(5), pp. 379–385. doi: 10.1016/j.pnsc.2015.10.004
18. Ding, Z., et al. (2022) 'Reduced graphene oxide/cellulose nanocrystal composite films with high specific capacitance and tensile strength', *International Journal of Biological Macromolecules*, 200(November 2021), pp. 574–582. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.130.
19. Zheng, Q. et al. (2015) 'Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors',

- ACS Applied Materials and Interfaces, 7(5), pp. 3263–3271. doi: 10.1021/am507999s.
20. Wang, J. et al. (2022) 'The construction of carbon nanofiber composites modified by graphene/polypyrrole for flexible supercapacitors', *Journal of Energy Storage*, 51(March), p. 104581. doi: 10.1016/j.est.2022.104581.
21. Zhang, Y. et al. (2019) 'Cellulose Nanofibers/Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Aerogel Electrodes for High-Capacitance Flexible All- Solid-State Supercapacitors', *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(13), pp. 11175–11185. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00321.
22. Palsaniya, S., et al. (2020) 'Hierarchical Nylon-6/reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposites with enhanced dielectric properties for energy storage applications', *Journal of Energy Storage*, 32(August), p. 101821. doi: 10.1016/j.est.2020.101821.
23. Gao, K. et al. (2013) 'Cellulose nanofiber-graphene all solid-state flexible supercapacitors', *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), pp. 63–67. doi: 10.1039/c2ta00386d.
24. He, W. et al. (2020) 'Fabrication and performance of self-supported flexible cellulose nanofibrils/reduced graphene oxide supercapacitor electrode materials', *Molecules*, 25(12), pp. 20–23. doi: 10.3390/molecules25122793.
25. Wang, Y. et al. (2021) 'Flexible supercapacitor : Overview and outlooks', *Journal of Energy Storage*, 42(August), p. 103053. doi: 10.1016/j.est.2021.103053.
26. Zou, H. et al. (2021) 'Effects of different hot pressing processes and NFC/GO/CNT composite proportions on the performance of conductive membranes', *Materials and Design*, 198. doi: 10.1016/j.matdes.2020.109334.
27. Rose, A. et al. (2018) 'Electrochemical analysis of Graphene Oxide/Polyaniline/Polyvinyl alcohol composite nanofibers for supercapacitor applications', *Applied Surface Science*, 449, pp. 551–557. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.224.
28. Yuan, C. et al. (2022) 'Preparation of cellulose-based carbon nanofibers/NiCo₂S₄ composites for high-performance all-solid-state symmetric

- supercapacitors', *Journal of Energy Storage*, 47(October 2021), p. 103589. doi: 10.1016/j.est.2021.103589.
29. Yang, G. et al. (2022) 'Recent advances in the hybridization of cellulose and carbon nanomaterials: Interactions, structural design, functional tailoring, and applications', *Carbohydrate Polymers*, 279(October 2021), p. 118947. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118947.
30. Kuzmenko, V. et al. (2017) 'Cellulose-derived carbon nanofibers/graphene composite electrodes for powerful compact supercapacitors', *RSC Advances*, 7(73), pp. 45968–45977. doi: 10.1039/c7ra07533b.
31. Méndez-Romero, U. A. et al. (2019) 'Functionalized reduced graphene oxide with tunable band gap and good solubility in organic solvents', *Carbon*, 146, pp. 491–502. doi: 10.1016/j.carbon.2019.02.023.
32. Chaudhary, S., Raja, M. and Sinha, O. P. (2021) 'A review on the different types of electrode materials for aqueous supercapacitor applications', *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 12(1). doi: 10.1088/2043-6262/abe93e.
33. Velasco, A. et al. (2021) 'Recent trends in graphene supercapacitors: From large area to microsupercapacitors', *Sustainable Energy and Fuels*, pp. 1235–1254. doi: 10.1039/d0se01849j.
34. Raghavendra, K. V. G. et al. (2020) 'An intuitive review of supercapacitors with recent progress and novel device applications', *Journal of Energy Storage*, 31(July), p. 101652. doi: 10.1016/j.est.2020.101652.
35. Shruti, M. S. et al. (2023) 'Recent trends in graphene assisted vanadium based nanocomposites for supercapacitor applications', *Journal of Energy Storage*, 63(January), p. 107006. doi: 10.1016/j.est.2023.107006.
36. Zhang, S. and Pan, N. (2015) 'Supercapacitors performance evaluation', *Advanced Energy Materials*, 5(6), pp. 1–19. doi: 10.1002/aenm.201401401.
37. Cervacio, C. (2015) 'Grafeno: estado del arte', *Cimav*, p. 91.
38. Mendez, A. (2019) 'Estudio de capa fotoactiva base óxido de grafeno y MoS₂ para su posible aplicación en celdas solares semi-transparentes'. *Cimav*, p.93

39. Xiaoyang, D. and Yue, L. (2022) 'Graphene-Based Materials: Structure and Properties', in Chunnian He, Naiqin Zhao, and J. S. (ed.). WILEY-VCH GmbH, pp. 1–24.
40. Sánchez-Cid, P. et al. (2022) 'Effect of Solution Properties in the Development of Cellulose Derivative Nanostructures Processed via Electrospinning', *Polymers*, 14(4). doi: 10.3390/polym14040665.
41. Wsoo, M. A. et al. (2020) 'A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective', *Carbohydrate Research*, 491(January), p. 107978. doi: 10.1016/j.carres.2020.107978.
42. Shi, Y. X., Li, S. H. and Zhao, Z. P. (2022) 'Molecular simulations of the effects of substitutions on the dissolution properties of amorphous cellulose acetate', *Carbohydrate Polymers*, 291(May), p. 119610. doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119610.
43. Pang, J. et al. (2016) 'Synthesis of highly polymerized water-soluble cellulose acetate by the side reaction in carboxylate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate', *Scientific Reports*, 6(May), pp. 2–10. doi: 10.1038/srep33725.
44. Tungprapa, S. et al. (2007) 'Electrospun cellulose acetate fibers: Effect of solvent system on morphology and fiber diameter', *Cellulose*, 14(6), pp. 563–575. doi: 10.1007/s10570-007-9113-4.
45. Naragund, V. S. and Panda, P. K. (2020) 'Electrospinning of cellulose acetate nanofiber membrane using methyl ethyl ketone and N, N-Dimethylacetamide as solvents', *Materials Chemistry and Physics*, 240(September 2019). doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122147
46. Avossa, J. et al. (2022) 'Electrospinning based on benign solvents: current definitions, implications and strategies', *Green Chemistry*, 24(6), pp. 2347–2375. doi: 10.1039/d1gc04252a.
47. Sorlier, P. (2007) *Electrospinning and nanofibers*, *Polymers: Last achievements and prospects*, in honour of Professor Jérôme. Available at: <http://hdl.handle.net/2268/11512>

48. Wsoo, M. A. et al. (2020) 'A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective', *Carbohydrate Research*, 491(January), p. 107978. doi: 10.1016/j.carres.2020.107978.
49. Angel, N. et al. (2020) 'Effect of processing parameters on the electrospinning of cellulose acetate studied by response surface methodology', *Journal of Agriculture and Food Research*, 2(November 2019), pp. 18–22. doi: 10.1016/j.jafr.2019.100015.
50. Bhardwaj, N. and Kundu, S. C. (2010) 'Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique', *Biotechnology Advances*, 28(3), pp. 325–347. doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
51. Rubio-Valle, J. F. et al. (2022) 'Production of lignin/cellulose acetate fiber-bead structures by electrospinning and exploration of their potential as green structuring agents for vegetable lubricating oils', *Industrial Crops and Products*, 188(August). doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115579.
52. Tarus, B. et al. (2016) 'Effect of polymer concentration on the morphology and mechanical characteristics of electrospun cellulose acetate and poly (vinyl chloride) nanofiber mats', *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), pp. 2975–2984. doi: 10.1016/j.aej.2016.04.025.
53. Deng, S. and Berry, V. (2016) 'Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications', *Materials Today*, 19(4), pp. 197–212. doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.002.
54. Zhu, Y. et al. (2010) 'Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications', *Advanced Materials*, 22(35), pp. 3906–3924. doi: 10.1002/adma.201001068.
55. Correa, E. et al. (2019) 'Characterization of polycaprolactone/rGO nanocomposite scaffolds obtained by electrospinning', *Materials Science and Engineering C*, 103(30), p. 109773. doi: 10.1016/j.msec.2019.109773
56. Khurana, G. et al. (no date) 'World ' s largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher Graphene Oxide-Based Memristor Graphene Oxide-Based Memristor'.

57. Mendez, A. (2019) 'Estudio de capa fotoactiva base óxido de grafeno y MoS₂ para su posible aplicación en celdas solares semi-transparentes'. Cimav, p.93.
58. Alberto, M. et al. (2017) 'Enhanced organophilic separations with mixed matrix membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers', *Journal of Membrane Science*, 526(September 2016), pp. 437–449. doi: 10.1016/j.memsci.2016.12.061.
59. Huh, S. H. (2014) 'X-ray diffraction of multi-layer graphenes: Instant measurement and determination of the number of layers', *Carbon*, 78, pp. 617–621. doi: 10.1016/j.carbon.2014.07.034.
60. Safie, N. E. and Azam, M. A. (2022) 'Understanding the structural properties of feasible chemically reduced graphene', *AIMS Materials Science*, 9(4), pp. 617–627. doi: 10.3934/matricsci.2022037.
61. Farivar, F. et al. (2021) 'Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters', *Journal of Carbon Research*, 7, p. 41.
62. Farivar, F., Yap, P. L., Hassan, K., et al. (2021) 'Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against "Fake graphene" materials', *Carbon*, 179, pp. 505–513. doi: 10.1016/j.carbon.2021.04.064.
63. Tang, B., Guoxin, H. and Gao, H. (2010) 'Raman spectroscopic characterization of graphene', *Applied Spectroscopy Reviews*, 45(5), pp. 369–407. doi: 10.1080/05704928.2010.483886.
64. Jimenez-Cervantes Amieva, E. et al. (2015) 'Graphene oxide and reduced graphene oxide modification with polypeptide chains from chicken feather keratin', *Journal of Alloys and Compounds*, 643(S1), pp. S137–S143. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.062.
65. Ferrari, A. C. and Basko, D. M. (2013) 'Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene', *Nature Nanotechnology*, 8(4), pp. 235–246. doi: 10.1038/nnano.2013.46.
66. Cai, J. et al. (2013) 'Surface acetylation of bamboo cellulose: Preparation and rheological properties', *Carbohydrate Polymers*, 92(1), pp. 11–18. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.09.059.

67. Zhu, Y. et al. (2010) 'Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications', *Advanced Materials*, 22(35), pp. 3906–3924. doi: 10.1002/adma.201001068.
68. He, X. and Zhang, X. (2022) 'A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials', *Journal of Energy Storage*, 56(PC), p. 106023. doi: 10.1016/j.est.2022.106023.
69. Chen, H. et al. (2020) 'Sand-Milling Fabrication of Screen-Printable Graphene Composite Inks for High-Performance Planar Micro-Supercapacitors', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(50), pp. 56319–56329. doi: 10.1021/acami.0c16976.
70. Chang, L. and Hang Hu, Y. (2018) *Supercapacitors, Comprehensive Energy Systems*. doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00247-9.
71. Méndez-Reséndiz, A. et al. (2023) 'Highly crystalline selectively oxidized graphene for supercapacitors', *FlatChem*, 38(February). doi: 10.1016/j.flatc.2023.100483.
72. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2012) *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications, Comprehensive Sampling and Sample Preparation: Analytical Techniques for Scientists*. doi: 10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
73. Brett, C. M. A. and Oliveira, A. M. (1993) *ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications*, Jac. Berzelius. New York: OXFORD UNIVERSITY. doi: 10.1525/9780520340138-005.
74. Hezma, A. M., Labeeb, A. M. and El Desouky, F. G. (2023) 'Optimizations of performance of cellulose acetate modified by ZnSnO₃/ZnO nanocomposites: electrical, dynamic mechanical analysis, and antibacterial activity', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 676(PA), p. 132110. doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.132110.
75. Bakhtiary, S. et al. (2022) 'Culture and maintenance of neural progressive cells on cellulose acetate/graphene-gold nanocomposites', *International Journal of*

Biological Macromolecules, 210(February), pp. 63–75. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.026.

76. Fleischmann, S. et al. (2020) 'Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials', Chemical Reviews, 120(14), pp. 6738–6782. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00170.

12. Retribución social

A lo largo de la maestría se participó como apoyo en la presentación de experimentos en las visitas realizadas al Centro de Investigación en Materiales Avanzados Unidad Monterrey de niños de escolaridad primaria y secundaria esto con fines de divulgación, así como de lograr sembrar en ellos un interés en el desarrollo de la ciencia y la tecnología.

