



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIPIRROL CON SUSTRATO DE CAUCHO SOBRE FIBRAS DE CARBONO COMO ELECTRODOS EN UN SUPERCAPACITOR

Tesis

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

PAOLA GUADALUPE HURTADO SOLÓRZANO

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.



Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Paola Guadalupe Hurtado Solórzano han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestra en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



Dr. José Carmelo Encinas Encinas
(Presidente)



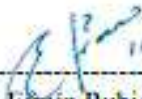
Dra. Teresa del Castillo Castro
(Secretario)



Dra. María Mónica Castillo Ortega
(Sinodal)



Dra. Mérida Sotelo Lerma
(Sinodal)



Dr. Efraín Rubio Rosas
(Sinodal Externo)

DEDICATORIA

Para mis padres Rosa María y Efraín por brindarme su infinito amor, su apoyo incondicional y ser mi principal soporte tanto en lo profesional como en todo lo demás; gracias por hacerme llegar alto y estar presentes en cada uno de los momentos más importantes de mi vida. Los amo con todo mi corazón.

Para mi hermana Ana Karen, mi confidente, mi mejor amiga, gracias por aliviar mis días estrés con risas y bromas, por tu cariño y apoyo incondicional. Gracias por estar a mi lado. Te amo.

Para Giancarlo, gracias por estar a mi lado en este proyecto de vida, apoyándome en todo lo que necesitaba, por escucharme a largas horas de la noche mientras te platicaba de este proyecto. Gracias por tu paciencia y tu gran amor.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Investigación de Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, campus Hermosillo por haberme permitido realizar este proyecto y de brindarme todas las herramientas necesarias para concluir con éxito.

A mi director de tesis, Dr. José Carmelo Encinas Encinas, por darme la oportunidad de participar en este proyecto; por su excelente disposición a escuchar, resolver dudas y estar presente para cualquier inconveniente que surgía, así como atender a mis comentarios que surgían a lo largo del proyecto. Gracias por su guía, su paciencia, y, sobre todo, su profesionalismo.

Un reconocimiento especial al Dr. Efraín Rubio Rosas, del Departamento de Dirección de Innovación y Transferencia de Conocimientos de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, de Puebla de Zaragoza, Pue. por su apoyo técnico en las caracterizaciones morfológicas por microscopía electrónica de barrido.

A los investigadores de la Universidad de Sonora, del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por brindarme los conocimientos y las herramientas para concluir mis estudios exitosamente y poder realizarme profesionalmente.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	6
1.1. Introducción	6
1.2. Hipótesis.....	7
1.3. Objetivos	7
1.3.1. Objetivos general	7
1.3.2. Objetivos particulares	7
1.4. Justificación	8
ANTECEDENTES	9
2.1. Definición de supercapacitor	9
2.1.1. Tipos de supercapacitores.....	11
2.1.1.1. Mecanismo de doble capa eléctrica (EDLC)	11
2.1.1.2. Mecanismo de pseudocapacitancia	12
2.1.1.3. Mecanismos híbridos	13
2.1.2. Partes de un supercapacitor	13
2.1.2.1. Electrodos.....	13
2.1.2.2. Electrolito	14
2.1.2.3. Colectores.....	16
2.1.2.4. Separadores.....	16
2.1.3. Parámetros sobre supercapacitores	16
2.1.3.1. Voltametría cíclica	16
2.1.3.2. Cronoamperometría.....	19
2.1.3.3. Curvas galvanostáticas de carga y descarga.....	20
2.1.4. Aplicaciones de los supercapacitores.....	21
2.1.5. Materiales de los supercapacitores	23
2.1.5.1. Óxidos de metales de transición	23
2.1.5.2. Materiales de carbono activados	24
2.1.5.3. Polímeros conductores.....	25
2.2. Polipirrol.....	27
2.2.1. PPy en aplicaciones de supercapacitor	28
2.2.2. Tipos de polimerización.....	29
2.2.2.1. Química	29
2.2.2.2. Electroquímica.....	30

2.3.	Materiales de estudio	31
2.3.1.	Fibra de Carbono	31
2.3.1.1.	CF en aplicaciones para supercapacitor	31
2.3.2.	Poliacrilonitrilo-co-butadieno/NBR	32
2.3.3.	Perclorato de cobre (II) hexahidratado	33
2.3.4.	Acetonitrilo.....	34
2.3.5.	Peróxido de dicumilo.....	34
	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	36
3.1.	Lista de Materiales	36
3.2.	Preparación de la muestra de NBR entrecruzado sobre CF	36
3.3.	Polimerización <i>in situ</i> de pirrol.....	37
3.4.	Pruebas de Caracterización.....	38
3.4.1.	Microscopia electrónica de barrido	38
3.4.2.	Espectroscopia infrarroja	39
3.4.3.	Termogravimetría.....	39
3.4.4.	Pruebas de tensión.....	39
3.4.5.	Conductividad eléctrica.....	39
3.4.6.	Caracterización electroquímica.....	40
3.4.6.1.	Voltametría Cíclica.....	41
3.4.6.2.	Capacitancia específica	41
3.4.6.3.	Cronoamperometría.....	42
3.4.6.4.	Curvas galvanostáticas de descarga	42
	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	43
4.1.	SEM.....	43
4.2.	FT IR.....	46
4.3.	TGA.....	48
4.4.	Prueba de tensión	49
4.5.	Conductividad eléctrica.....	51
4.6.	Caracterización electroquímica.....	52
4.6.1.	CV	52
4.6.2.	Estabilidad cíclica	54
4.6.3.	Cronoamperometría.....	56
4.6.4.	Curvas galvanostática.....	57

CONCLUSIONES	60
PERSPECTIVAS DEL TRABAJO.....	61
BIBLIOGRAFÍA.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de supercapacitores.....	11
Figura 2. Esquema básico del mecanismo del supercondensador de doble capa.....	12
Figura 3. Diagrama de las partes que componen un supercapacitor (1) Fuente de poder (2) Colectores (3) Electrodo (4) Doble capa de Helmholtz (5) Electrolito (6) Separador.....	14
Figura 3. Señal de excitación en la voltametría cíclica	17
Figura 4. Representación de un voltograma clásico de un sistema reversible	18
Figura 5. Representación de un pulso de potencial aplicado	19
Figura 6. Representación de la curva galvanostática de carga y descarga	21
Figura 7. Polimerización del pirrol.....	27
Figura 8. Mecanismo de polimerización <i>in situ</i> química del PPy con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante.....	30
Figura 9. Estructura química del perclorato de cobre hexahidratado	33
Figura 10. Estructura del peróxido de dicumilo.....	34
Figura 11. a) Mezcla homogénea de NBR y peróxido de dicumilo; b) Prensa hidráulica modelo Carver 4386; c) Película de NBR entrecruzado sobre CF.....	37
Figura 12. Muestra de NBR entrecruzado por CF	37
Figura 13. Polimerización del pirrol a) Hinchamiento del NBR entrecruzado con acetonitrilo y pirrol; b) polimerización química con acetonitrilo con perclorato de cobre II como agente oxidante.....	38
Figura 14. Caracterización de conductividad eléctrica a) Medición superficial; b) Medición transversal.....	39
Figura 15. Muestra $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$ suspendido en una solución 1 M de KCl.....	40
Figura 16. a) Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT101; b) Celda de tres electrodos.....	41
Figura 17. Imágenes SEM con amplificación de 50x a) CF@NBR y b) $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$; amplificación de 100x c) CF@NBR y d) $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$; y con amplificación de 500x e) CF@NBR y f) $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$	45
Figura 18. Espectros de FTIR de muestras de CF puro, PPy, NBR entrecruzado sobre CF y del compuesto $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$	47
Figura 19. Termograma de $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$	48
Figura 20. Desprendimiento de NBR entrecruzado sobre la CF de la muestra CF@NBR	49
Figura 21. Comportamiento estrés-deformación de la muestra CF@NBR	50
Figura 22. Voltograma del compuesto $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$ a diferentes velocidades de barrido..	53
Figura 23. Comportamiento de la capacitancia específica del compuesto $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$ a diferentes velocidades de barrido	54
Figura 24. Rendimiento cíclico del compuesto $\text{CF@PPy} \text{NBR} \text{PPy}$	55

Figura 25. Cronoamperograma de la muestra CF@PPy NBR PPy de 0.3 V a 1.3 V.....	56
Figura 26. Gráfica de Cottrell para estimar el coeficiente de difusión del compuesto CF@PPy NBR PPy	57
Figura 27. Curvas galvanostáticas de descarga	58

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

Actualmente, la alta demanda de energía que existe a nivel mundial se cubre, en su mayor parte, por combustibles fósiles, lo cual supone un verdadero problema ya que dan lugar a diversos problemas medioambientales, como son la contaminación del aire, gases de efecto invernadero, entre otros; además de tratarse de recursos finitos. Bajo esta premisa, se busca la fabricación de dispositivos que cubran la demanda energética, sin causar gran impacto en el ambiente; teniendo una alta capacidad de almacenamiento de energía, bajo costo, un diseño flexible, reducido en tamaño, entre otras más.

Los supercapacitores (SCS) son dispositivos que cumplen con estas características, con un mayor rendimiento que a comparación de capacitores convencionales y las baterías. Una de las ventajas principales de los SCS es que pueden ser elaborados con distintos materiales como óxidos metálicos, materiales a base de carbono y polímeros conductores. Existe un interés de estudio y desarrollo de SCS sintetizados con polímeros conductores ya que es posible combinar distintas propiedades como flexibilidad, resistencia al impacto, fácil preparación, resistencia a la corrosión, entre otras más.

Uno de los polímeros conductores más estudiados y atractivos son el polipirrol (PPy) porque presenta procesos redox rápidos y reversibles. Además, se prepara fácilmente mediante métodos químicos o electroquímicos. Algunos SCS fabricados con PPy presentan un rendimiento mejorado cuando se depositan sobre materiales carbonosos de gran superficie, como fibra de carbono, nanotubos de carbono y fieltro de carbono, porque el sustrato de carbono proporciona una mayor estabilidad mecánica para la película de polímero.

En el presente trabajo residió en la síntesis de electrodos para supercapacitor por polimerización in situ química, utilizando PPy como polímero conductor sobre un sustrato de caucho de nitrilo entrecruzado (NBR) con la finalidad de proporcionar flexibilidad y resistencia al impacto y a la abrasión; utilizando fibra de carbono (CF)

como colector del electrodo con la finalidad de asistir al PPy en su desempeño como conductor eléctrico sin privar al material de su propiedad flexible.

Se realizaron pruebas de caracterización de conductividad eléctrica utilizando un multímetro Agilent; caracterizaciones electroquímicas como voltametría cíclica, cronoamperometría, curvas galvanostáticas de descarga y estabilidad cíclica utilizando un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT101; microscopia electrónica de barrido y pruebas de espectroscopia infrarroja.

1.2. Hipótesis

Existe evidencia de fabricación de electrodos de supercapacitores flexibles a base de PPy asistidos con un material a base de carbono como xerogeles, nanotubos, grafeno, etcétera. En el presente trabajo se propone el uso de fibra de carbono como colector en electrodo PPy||NBR||PPy, el cual, no sólo mantendrá el carácter flexible material sin interrumpir su desempeño electroquímico, sino que además asistirá y mejorará el rendimiento electroquímico del electrodo.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivos general

Sintetizar y caracterizar el compuesto polimérico de PPy|NBR|PPy sobre fibra de carbono para evaluar su capacidad como electrodo para supercapacitador.

1.3.2. Objetivos particulares

- a. Especificar las condiciones para la polimerización in situ del PPy|NBR|PPy sobre CF.
- b. Caracterizar las muestras obtenidas por diversas técnicas como voltametría cíclica, curvas galvanostáticas de carga y descarga,

capacitancia, microscopía de barrido, espectroscopia infrarroja y análisis termogravimétrico.

- c. Determinar si CF es un colector de corriente óptimo para mejorar el desempeño de las propiedades capacitivas de los supercapacitores.

1.4. Justificación

En la actualidad nos encontramos con una alta demanda de energía y de uso de dispositivos electrónicos que exigen mayor rendimiento y menos costo, a su vez, no sea dañino al medio ambiente. Las principales ventajas del uso de los supercapacitores son que proporcionan la energía de manera muy rápida (del orden de unos pocos segundos), elevada ciclabilidad, pueden operar en condiciones extremas de temperatura, componentes menos tóxicos que otros dispositivos de almacenamiento energético, escaso mantenimiento.

En diversos trabajos se han estudiado la síntesis de electrodos flexibles para supercapacitores con polipirrol sobre algún material de carbono. En este trabajo, se analiza el uso de fibra de carbono en los electrodos de polipirrol con sustrato de caucho; ya que la fibra de carbono posee propiedades conductoras y es más económico que otros materiales empleados como xerogeles o nanotubos de carbono.

ANTECEDENTES

2.1. Definición de supercapacitor

Los supercapacitores, o también llamados supercondensadores, son dispositivos que almacenan la energía con alta densidad de potencia a diferencia de los capacitores convencionales. Están conformados por dos electrodos (uno positivo y otro negativo) con una pequeña separación entre ellos y un separador poroso en medio de ellos, inmersos en un electrolito; cada elemento de los supercapacitores serán expuestos más adelante. Cuando los electrodos y el electrolito se ponen en contacto, se establece una diferencia de potencial entre ambos y ello da lugar a la separación de cargas positivas y negativas en la interfase electrodo-electrolito (Doble capa de Helmholtz) [Conway, 1999].

Por otro lado, los capacitores o condensadores son dispositivos que almacenan energía en el interior de campos electrostáticos cuando se produce una separación de cargas. Está formado por dos placas metálicas, separadas mediante un material no conductor de la electricidad (vacío o cualquier otro dieléctrico), unidas a un circuito externo. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre las dos placas metálicas se produce un flujo de electrones, de manera que una lámina es deficiente en electrones y la otra tiene un exceso. Son capaces de acumular la energía eléctrica durante un número muy elevado de ciclos de carga-descarga. No obstante, su principal debilidad está relacionada con la limitada *densidad de energía* que ofrecen [Nishino, 1996].

En un supercapacitor, la cantidad de carga acumulada se ve influenciada por las características de la celda electroquímica, como es el material de electrodo, naturaleza del electrolito, tipo de colector de corriente. En el caso de los electrodos, los supercapacitores poseen electrodos con mayor área superficial, porosidad y una menor separación entre ellos lo que ha permitido que sean capaces de almacenar más cantidad de energía que los condensadores convencionales, a costa de proporcionar una potencia específica menor. Aun así, la densidad de potencia

suministrada es superior a la ofrecida por las baterías y pilas de combustible [Gómez, 2013].

Otra característica notable de los supercapacitores es que pueden ser elaborados por materiales flexibles que les permiten optar diferentes dimensiones y estructuras a diferencia de los capacitores convencionales [Yang, 2014].

Los supercapacitores son capaces de generar corrientes eléctricas muy intensas durante décimas o centésimas de segundo, lo que implica que la mayoría de aplicaciones en las que se utilizan sean aquellas que requieren un aporte moderado de energía en momentos puntuales.

Las principales ventajas y desventajas del uso de los supercapacitores se muestran en sus propiedades que son las que determinan su rango de aplicabilidad. Por ejemplo, como consecuencia de su alta velocidad de respuesta (del orden de pocos segundos), los supercapacitores son especialmente apropiados para responder ante necesidades de punta de potencia o ante interrupciones de suministro de poca duración. Además, su elevada ciclabilidad los hace también atractivos para dispositivos electrónicos portátiles, ya que alarga su vida útil con respecto a otros sistemas de almacenamiento energético.

Pese a sus excelentes prestaciones, el principal inconveniente está relacionado con su limitada capacidad de almacenamiento de carga. Por este motivo, las investigaciones están orientadas, hoy en día, hacia la búsqueda de nuevas alternativas que permitan incrementar la densidad de energía (empleo de electrodos de elevada superficie activa, mayor tensión de trabajo conseguida mediante celdas asimétricas o supercondensadores basados en electrolitos con una ventana de estabilidad superior a la del H₂O, etc.).

Existen 3 tipos conocidos de supercapacitores según su mecanismo de almacenamiento de energía como se puede ver en la Figura 1: capacitores eléctricos de doble capa (EDLC), pseudocapacitores e híbridos. Los EDLC utilizan materiales a base de carbono como materiales de electrodos y almacenan energía por adsorción/desorción de iones de electrolitos. Por otro lado, los

pseudocapacitores almacenan energía a través de reacciones redox de materiales pseudocapacitivos como óxidos metálicos y polímeros conductores además de la adsorción/desorción iónica, lo que conduce a una mayor densidad de energía que los EDLC. Sin embargo, la degradación continua del óxido metálico y los polímeros conductores con reacciones redox repetitivas acorta la vida útil de estos sistemas [Song, 2018].

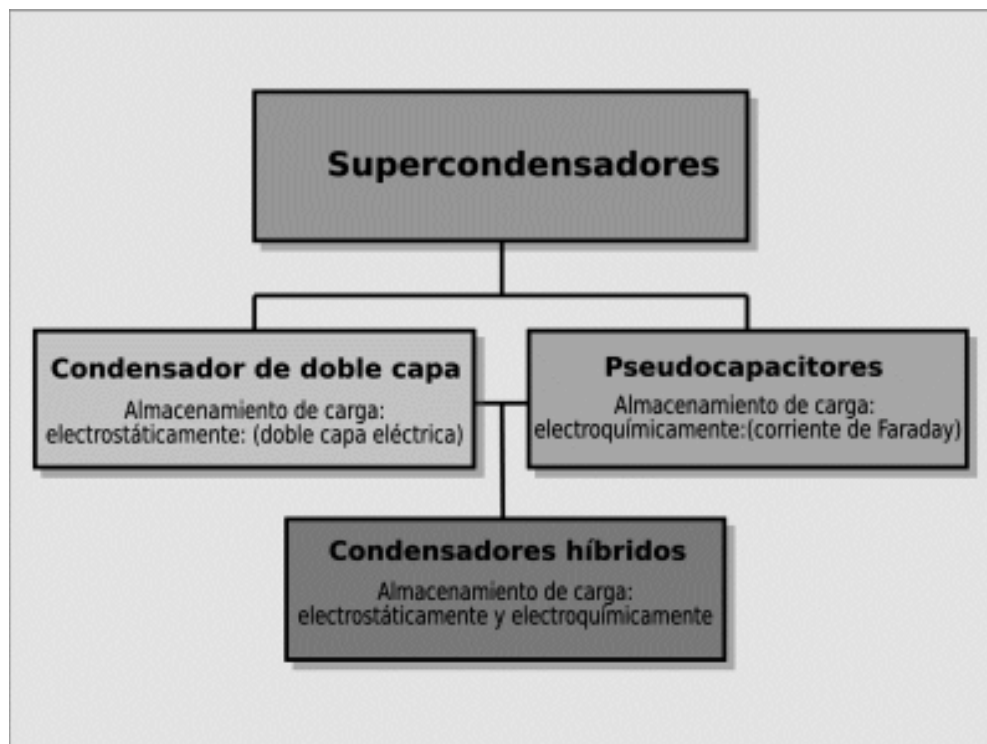


Figura 1. Tipos de supercapacitores

2.1.1. Tipos de supercapacitores

2.1.1.1. Mecanismo de doble capa eléctrica (EDLC)

Su funcionamiento se basa en la formación de una doble capa eléctrica producida al aplicar una diferencia de potencial al sistema. Cuando el electrodo entra en contacto con el electrolito, se establece una diferencia de potencial que hace que uno de los electrodos se cargue positivo y el otro negativo. Esto provoca una difusión de iones desde el seno del electrolito hasta la superficie del electrodo, dando lugar a la interfase electrodo-electrolito; cuando comienza el proceso de

descarga los iones del electrolito se separan de la superficie del electrodo y regresan nuevamente al seno del electrolito (Figura 2). La formación de la doble capa eléctrica implica únicamente un reordenamiento de los cationes y aniones del electrolito [Conway, 1999].

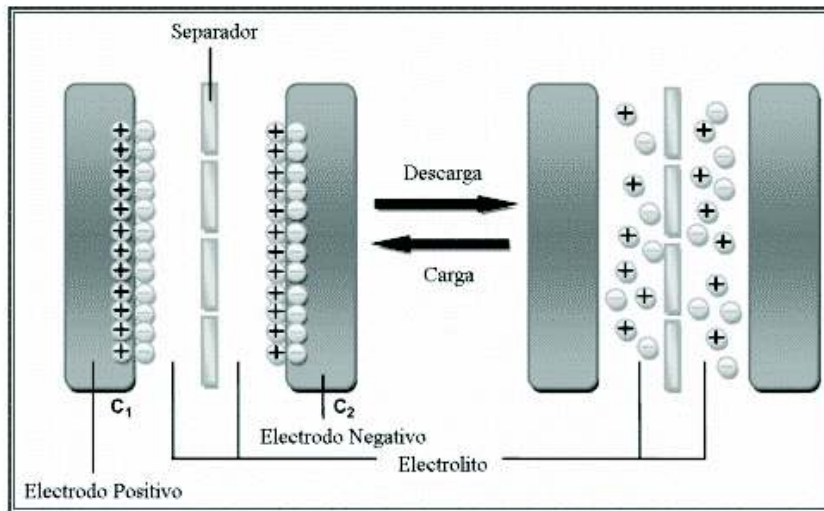


Figura 2. Esquema básico del mecanismo del supercondensador de doble capa.

Fuente: Li et al., 2013

De acuerdo con este mecanismo, los electrodos utilizados en este tipo de sistemas electroquímicos deben poseer una elevada área superficial, una distribución de tamaños de poro adecuada para permitir la adsorción y fácil difusión de los iones de electrolito y una notable conductividad eléctrica [Lota et al., 2018].

2.1.1.2. Mecanismo de pseudocapacitancia

Los pseudocondensadores almacenan energía eléctrica faradaicamente mediante la transferencia de carga de electrones entre el electrodo y el electrolito. Esto se lleva a cabo por tres mecanismos: adsorción de iones, reacciones redox e intercalación-desintercalación [Winter et al., 2003]. La densidad de energía desarrollada por estos dispositivos es superior a la generada por un supercondensador cuyo almacenamiento de carga tiene un origen puramente

electrostático. Sin embargo, su vida útil es inferior, ya que se produce una pérdida en la densidad de energía ofrecida a medida que el supercapacitor se carga y se descarga.

El estudio de materiales que contribuyen a aumentar la energía almacenada en un supercondensador debido a reacciones faradaicas se basa generalmente en óxidos de metales de transición tales y polímeros conductores como polianilina, polipirrol y derivados de politiofeno.

2.1.1.3. Mecanismos híbridos

Son supercapacitores conformados por una combinación de ambos tipos de supercapacitores (EDLC y pseudocapacitores). Sus electrodos son elaborados por materiales compuestos que se utilizan tanto en EDLC (materiales a base de carbono como el carbono activado, el grafeno, los nanotubos de carbono, etc.) y en pseudocapacitores (polímeros conductores y óxidos de metales en transición). También pueden ser supecapacitores asimétricos con un electrodo pseudocapacitivo y otro de EDLC o híbrido y viceversa. Los más comunes y desarrollados en estos últimos años, son electrodos elaborados de polímeros conductores combinados con materiales a base de carbono, ya que ofrecen una capacitancia superior que de manera individual, lo cual se debe por la fuerte interacción que existe entre los polímeros conductores y los materiales a base de carbono [Sato, 2019].

2.1.2. Partes de un supercapacitor

2.1.2.1. Electrodos

Para lograr una alta capacitancia, los electrodos con una gran superficie específica y conductividad eléctrica se utilizan a menudo en los supercapacitores de doble capa, por ejemplo, materiales de carbono y sus derivados, como el carbono activado, nanotubos de carbono (CNT), grafeno, fibra de carbono, etc. Ya que estos

cuentan con propiedades químicas y físicas, de interés como: alta conductividad, alto rango de área superficial (~ 1 a $> 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), buena resistencia a la corrosión, alta estabilidad química, no son tóxicos, estructura de poros controlada, procesabilidad y compatibilidad en materiales compuestos [Pandolfo et al., 2006; Sato, 2019].

Por el contrario, en un pseudocapacitor implica una serie de reacciones redox rápidas y reversibles o transferencia de carga farádica en la superficie de los sitios electroactivos. Comparado con los de doble capa, los electrodos en pseudocapacitor normalmente almacenan una mayor cantidad de capacitancia, exhibiendo una densidad de energía mucho mayor. Los materiales utilizados para el pseudocapacitor incluyen principalmente óxidos/nitruros/sulfuros metálicos y polímeros conductores [Huang et al., 2016].

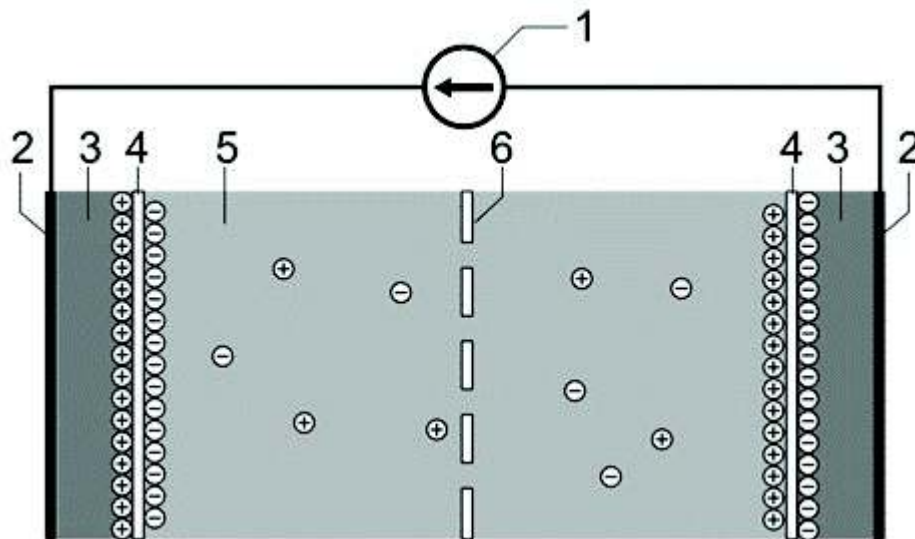


Figura 3. Diagrama de las partes que componen un supercapacitor (1) Fuente de poder (2) Colectores (3) Electrodos (4) Doble capa de Helmholtz (5) Electrolito (6) Separador

2.1.2.2. Electrolito

El electrolito es una sustancia que se descompone en iones cuando se disuelve en agua o se aplica una carga sobre ella. Es uno de los componentes importantes de los supercapacitores. Estos deben contar con una amplia ventana de voltaje, alta

estabilidad electroquímica, alta concentración iónica y bajo radio iónico solvatado, baja resistividad, baja viscosidad, baja volatilidad, baja toxicidad, bajo costo y disponibilidad con alta pureza. El electrolito utilizado se puede clasificar en tres tipos:

- Electrolito acuoso: el cual puede proporcionar una mayor concentración iónica y una menor resistencia. Además, los electrolitos acuosos se pueden preparar y utilizar sin controlar estrictamente los procesos y condiciones de preparación. Desafortunadamente, una gran desventaja de los electrolitos acuosos es su pequeña ventana de voltaje tan baja como aproximadamente 1.2 V.
- Electrolito orgánico: a diferencia de los electrolitos acuosos, estos pueden proveer una ventana de voltaje más alta, aproximadamente como 3.5 V. Entre los electrolitos orgánicos, el acetonitrilo y el carbonato de propileno son los disolventes más utilizados. Sin embargo, algunos de estos pueden presentar un impacto ambiental grave, además de que debe tomarse en cuenta el contenido de agua en los electrolitos orgánicos debe mantenerse por debajo de 3-5 ppm. De lo contrario, el voltaje se reducirá significativamente.
- Líquidos iónicos: una sal puede fundirse, es decir, "licuarse", proporcionando calor al sistema para contrarrestar la energía de la red de la sal. Tal sistema se llama sales fundidas o líquidos iónicos. Posee propiedades favorables como baja presión de vapor, alta estabilidad térmica y química, baja inflamabilidad, amplia ventana de estabilidad electroquímica que varía de 2 a 6 V, típicamente alrededor de 4,5 V, y conductividad a un nivel de aprox. 10 mS cm^{-1} . Sin embargo, el desafío para estos electrolitos es diseñar que tengan un rango de potencial más amplio junto con una alta conductividad en un amplio rango de temperatura.

2.1.2.3. Colectores

Los colectores de corriente conectan los electrodos a las terminales del supercapacitor. Varios metales como Cu, Ni, acero inoxidable o una amplia gama de materiales de carbono se utilizan como colectores de corriente en forma de láminas finas, malla o espuma para mejorar la conductividad eléctrica y la adhesión de los materiales de los electrodos activos [Ji et al., 2011]. Los materiales tridimensionales como las espumas metálicas y las telas de fibra de carbono podrían considerarse sistemas prometedores debido a su gran superficie. Por lo tanto, debido a la estructura tridimensional (3D), la tela de fibra de carbono ha atraído un gran interés como sustrato y / o colector de corriente, que tiene la capacidad de incorporar diferentes materiales en su estructura 3D, proporcionando la mayor interacción interfacial en comparación con el Colectores 2D, donde se adjunta una película de cátodo e interactúa solo con su superficie [Zhang et al., 2014].

2.1.2.4. Separadores

Los separadores deben separar físicamente los dos electrodos para evitar un cortocircuito por contacto directo. Se caracterizan por tener un espesor muy reducido, ser de superficie porosa, ser químicamente inertes para proteger la estabilidad y conductividad del electrolito. Los diseños más sofisticados utilizan películas poliméricas porosas no tejidas como poliacrilonitrilo o Kapton, fibras de vidrio tejidas o fibras cerámicas tejidas porosas [Schneuwly, 2000].

2.1.3. Parámetros sobre supercapacitores

2.1.3.1. Voltametría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es un tipo de medición electroquímica. En un experimento de voltamperometría cíclica, el potencial del electrodo de trabajo aumenta linealmente en función del tiempo. A diferencia de la voltamperometría de barrido lineal, después de que se alcanza el potencial establecido en un

experimento de CV, el potencial del electrodo de trabajo aumenta en la dirección opuesta para volver al potencial inicial. Estos ciclos de rampas en potencia pueden repetirse tantas veces como sea necesario. La corriente en el electrodo de trabajo se traza frente al voltaje aplicado (es decir, el potencial del electrodo de trabajo) para dar la traza del voltamograma cíclico. La voltamperometría cíclica se utiliza generalmente para estudiar las propiedades electroquímicas de un analito en solución, para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos redox, para analizar los parámetros de reversibilidad de los sistemas, de fenómenos de difusión, para el cálculo de la cantidad de especies que se oxidan o reducen, etc.

Esta técnica se puede ejecutar en un sistema de conexiones de celdas de 3 electrodos. Comúnmente este sistema se compone de:

- Electrodo de trabajo: es el electrodo en donde ocurren las reacciones de interés. El potencial de ese electrodo es comparado con el potencial del electrodo de referencia.
- Electrodo de referencia: este electrodo cuenta con un potencial que es conocido constante y completamente insensible a la composición de la disolución en estudio.
- Contraelectrodo: este electrodo proporciona la corriente que se está aplicando en la celda electroquímica como según los parámetros establecidos en el experimento.

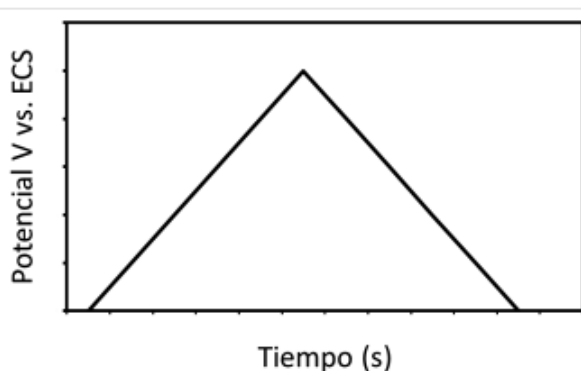


Figura 3. Señal de excitación en la voltametría cíclica

En CV, la variación de la corriente en un electro estacionario pequeño colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de potencial de forma triangular, tal como se muestra en la Figura 3. El potencial varía primero linealmente; cuando se alcanza este valor el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original este ciclo de excitación se repite a menudo varias veces los potenciales a los que tienen lugar la inversión se llaman potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de 1 o más analíticos dependiendo de la composición de la muestra, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva como es decir un barrido en la dirección de potenciales más negativos se le domina un barrido directo como mientras que 1 en la dirección opuesta se le llama barrido inverso.

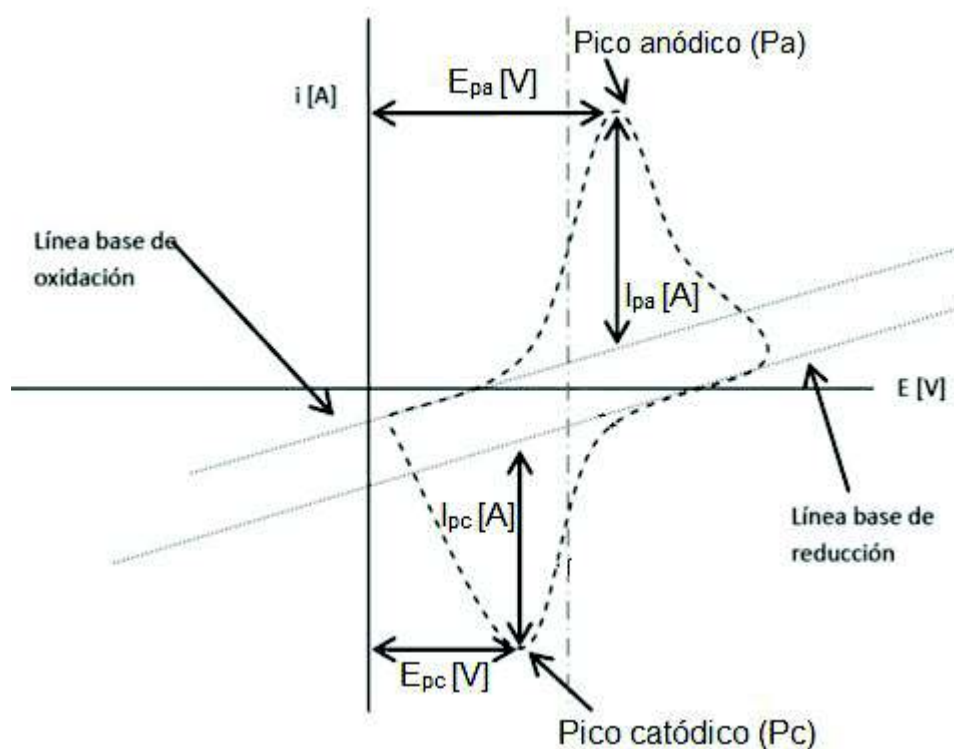


Figura 4. Representación de un voltograma clásico de un sistema reversible

En la Figura 4 se observa la repetición representación de un voltagrama de un sistema reversible. Cada pico ya sea anódico (Pa) o catódico (Pc), está conformado, en el gráfico, por un potencial en el eje de las abscisas llamados el potencial pico anódico (E_{pa}) y el potencial pico catódico (E_{pc}); y en el eje de las ordenadas se encuentran los picos de corriente anódica (I_{pa}) y catódica (I_{pc}). Las líneas base de oxidación y reducción marcan el área del voltagrama donde ocurre el proceso de oxidación y reducción respectivamente.

2.1.3.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la que se escalona el potencial del electrodo de trabajo y se monitoriza la corriente resultante de los procesos faradaicos que ocurren en el electrodo (provocados por el paso de potencial) en función del tiempo (Figura 5). La relación funcional entre la respuesta de la corriente y el tiempo se mide después de aplicar un paso de potencial simple o doble al electrodo de trabajo del sistema electroquímico [Kissinger, 2018].

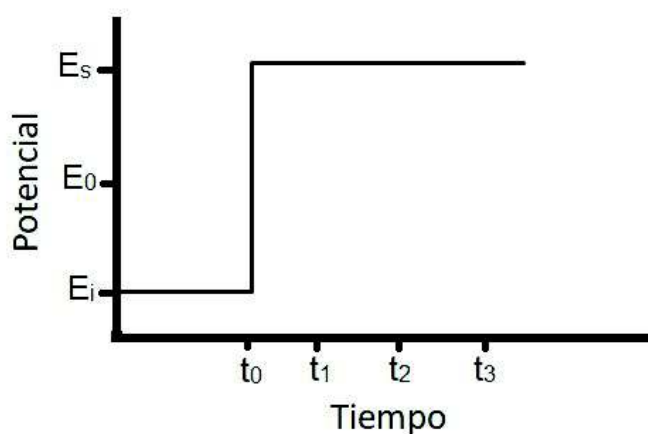


Figura 5. Representación de un pulso de potencial aplicado

Aunque puede obtenerse información limitada sobre la identidad de las especies electrolizadas a partir de la relación de la corriente de oxidación máxima frente a la

corriente de reducción máxima, como ocurre con todas las técnicas pulsadas, la cronoamperometría genera altas corrientes de carga, que decaen exponencialmente con el tiempo. La corriente de faradaica, que se debe a eventos de transferencia de electrones y, con mayor frecuencia, es el componente actual de interés, se desintegra como se describe en la ecuación de Cottrell (Ecuación 1).

$$i = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\pi\sqrt{t}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde i es la corriente en A, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo plano en cm^2 , C es la concentración inicial del analito en mol cm^{-3} . D es el coeficiente de difusión para especies en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, t es el tiempo en s. En circunstancias de difusión controlada, el gráfico de tiempo actual refleja el gradiente de concentración de la solución cerca de la superficie del electrodo. La corriente es directamente proporcional a la concentración en la superficie del electrodo [Allen, 2001].

2.1.3.3. Curvas galvanostaticas de carga y descarga

También llamado cronopotenciometría, es un método electrolítico, el cual, como su nombre lo indica consiste en el estudio del comportamiento del potencial de un electrodo indicador con respecto al tiempo. Este estudio es valioso para el análisis de disoluciones, incluso de sales fundidas

La especie electroactiva que se desplaza por el electrodo de trabajo sólo lo hace por medio de mecanismo de difusión lineal (sin corrientes de convección). La duración de la electrólisis debe ser breve para que la capa de difusión no pueda alcanzar grandes espesores [Brown, 1967].

A diferencia de la voltametría cíclica, esta técnica se aplica una corriente constante al electrodo y el cambio potencial resultante se representa en función del tiempo. En la figura 6, se muestra la representación de una curva galvanostática de carga y descarga. Inicialmente para que la corriente fluya en el electrodo, debe producirse

una reacción; el potencial resultante del electrodo es el mínimo requerido para impulsar una reacción.

Al comienzo del proceso de descarga se aprecia una caída de tensión provocado por la resistencia interna del dispositivo, el cual se le llama $IR_{caída}$. Lo que resulta con un valor mayor de una condición de corriente más alta cuando la ESR es mayor [Huitron, 2018].

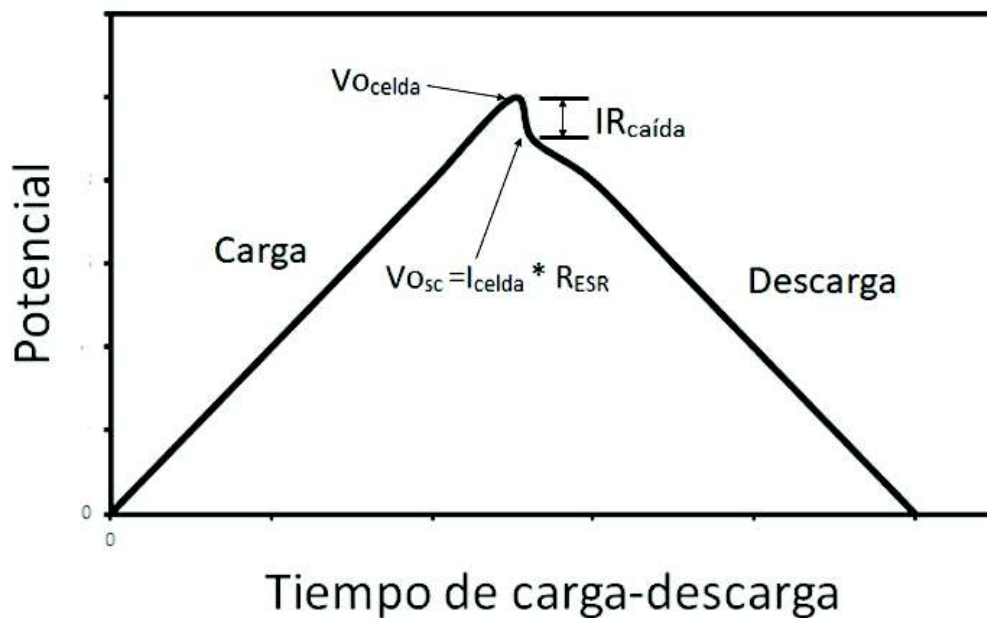


Figura 6. Representación de la curva galvanostática de carga y descarga

Cuando un supercapacitor requiere una cierta cantidad de tiempo para cargarse al valor de potencial aplicado el tiempo necesario para que la carga alcance el 63.2% de su valor final se llama constante de tiempo capacitiva (τ) y ésta está dada por el producto de la capacitancia (C) y de la resistencia total (R) del circuito de carga:

$$\tau = R \cdot C \quad (\text{Ec. 2})$$

2.1.4. Aplicaciones de los supercapacitores

Su principal campo de aplicación se centra en aquellas aplicaciones que requieren potencias elevadas durante periodos breves o aquellas en las es importante un ciclo

de vida largo, como en algunos dispositivos electrónicos portátiles. Es necesario señalar que en muchas de estas aplicaciones los supercapacitores no se utilizan como único dispositivo de almacenamiento de energía, sino como sistemas complementarios a las baterías o pilas de combustible [Kötz et al., 2000]. Actualmente, el campo de aplicación de los supercondensadores se puede dividir en tres sectores:

- *Sector del transporte:* Una aplicación muy interesante de los supercapacitores es en vehículos eléctricos. En este caso, se encargan de suministrar las puntas de potencia necesarias en pendientes o adelantamientos y recuperar la energía generada durante el frenado, mientras que otro dispositivo de almacenamiento de energía (batería o pila de combustible) es el que proporciona la energía que necesita el vehículo en condiciones de circulación normal. Por ejemplos: en 2009 en París, se había lanzado una flota de autobuses híbridos (construidos por la empresa Alemana Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg), propulsados por un motor diesel y un sistema de supercondensadores. En este caso la energía necesaria para el arranque de los autobuses es suministrada por los supercondensadores mientras que el motor diesel se pone en funcionamiento una vez que los autobuses están ya en marcha.
- *Apoyo energético:* Consiste en emplear los supercapacitores como apoyo a la red eléctrica para compensar fluctuaciones de corta duración. En el caso de producirse un problema en la red de distribución de energía eléctrica, la fuente primaria dejará de funcionar y es el supercapacitor el que se encargaría de generar pulsos de potencia hasta que se restablezca el funcionamiento normal. También se ha planteado el uso de supercapacitores para nivelar el suministro eléctrico aportado por fuentes intermitentes de energía, como la solar y la eólica. Por ejemplo, en el caso de la energía solar, durante el día la carga eléctrica es suministrada por celdas fotovoltaicas que convierten la energía solar en electricidad mientras que, a lo largo de la noche, puede ser el supercapacitor el encargado de ofrecer la potencia

necesaria. En la actualidad ya existen algunos dispositivos basados en esta tecnología: linternas solares, señales de tráfico, etc.

- *Industria electrónica*: Los supercapacitores aún no pueden competir totalmente con las características de las baterías, ya que no alcanzan los valores de densidad de energía que éstas ofrecen. En cambio, pueden alargar el tiempo de vida útil, lo que es realmente importante en el caso de dispositivos electrónicos. Ya que, los supercapacitores, suelen actuar como fuente principal de almacenamiento de energía. Algunos de los dispositivos electrónicos que emplean capacitores electroquímicos son: cámaras fotográficas, teléfonos móviles, atornilladores eléctricos, juguetes, etc.

2.1.5. Materiales de los supercapacitores

2.1.5.1. Óxidos de metales de transición

Ofrecen una mayor capacidad de almacenamiento energético, lo que, junto con su baja resistencia, repercute en elevados valores de energía y potencia específica. Como el óxido de rutenio (RuO_2) es uno de los metales de transición más atractivos para su aplicación en el campo del almacenamiento de energía. Los supercondensadores basados en RuO_2 presentan una elevada capacidad específica, excelente ciclabilidad, alta conductividad y buena reversibilidad electroquímica [Kim et al., 2006; Zheng et al., 1995]. Sin embargo, debido a la falta de disponibilidad y al elevado costo del metal noble (Ru), la producción comercial de estos supercapacitores no es muy rentable, convirtiéndolos en dispositivos viables, únicamente, para el sector militar y aeroespacial. Otros óxidos metálicos alternativos al RuO_2 son MnO_2 , Fe_3O_4 , IrO_2 , etc. [Lokhande et al., 2011; Ye et al., 2013], los cuales pueden utilizarse como único material de electrodo o bien, en combinación con el Ru formando óxidos binarios. Además de estas dos alternativas, una manera de aprovechar las sobresalientes propiedades pseudocapacitivas de los óxidos metálicos pero reduciendo el impacto ambiental y los costos de

fabricación consiste en mezclar un óxido metálico con otro tipo de material (materiales de carbono porosos o polímeros conductores, por ejemplo), bien sea formando un composite o utilizando el material por separado en cada electrodo.

2.1.5.2. Materiales de carbono activados

Los materiales de carbono se presentan como los materiales activos del electrodo más atractivos, alta conductividad, elevada área superficial y porosidad. como lo son: carbones activados, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono, entre otros [Díaz, 2012].

Numerosos estudios se han centrado en el desarrollo de materiales racionales para electrodos a base de carbono con una gran superficie accesible a los iones, geometría sintonizable, estructura de poro controlable, etc. Aunque prometedores, algunos materiales a base de carbono actuales todavía carecen de capacitancias específicas suficientes ($<350 \text{ F g}^{-1}$) y densidades de energía bajas (por debajo de 50 Wh kg^{-1}) [Song et al., 2019]. Por lo tanto, sigue siendo muy deseable desarrollar rutas simples y eficientes para materiales superiores basados en carbono hacia supercondensadores avanzados.

Comúnmente los materiales de carbono se utilizan como dopante para la síntesis de electrodos de supercapacitores. Por ejemplo, se ha sintetizado electrodos a base de carbono a partir de la biomasa de quitosano y mostró un excelente comportamiento capacitivo en una gama de electrolitos líquidos ácidos, neutros y alcalinos [Genovese et al., 2018]. Otro uso que se le da estos materiales es para cumplir la función de colector para el electrodo como la fibra de carbono, donde ha asistido a electrodos elaborados a base de carbono como hidrogel de grafeno, carbón activado, nanotubos de carbón y esferas de carbón poroso, a los cuales se les agregó un papel de fibra de carbono con apariencia de vellosidades [Kong et al., 2019]; también se ha usado en electrodos elaborados con polímeros conductores como 3,4-propilendioxitiofeno-dimetil-3,4-propilendioxitiofeno (ProDOT-dimetil-ProDOT, PDMP), se incorporan dentro de un papel de fibra de carbono (CFP) a

macroescala mediante un protocolo de deposición escalable para generar una arquitectura de electrodo multifuncional tridimensional (PDMP@CFP) [Sassin et al., 2020]. En otro trabajo reportado con polímeros conductores, se trabajó con la síntesis de electrodos de polipirrol y un composito cerámico sobre una tela de fibra de carbono como colector [Liu et al., 2019]. En otro trabajo, se sintetizaron, mediante una electrosíntesis, electrodos flexibles en forma de fibra que los derivados de PPy e hidroquinona (HQ), donde utilizaron hilos de CF como colectores; en este trabajo se logró una estabilidad cíclica prominente, manteniendo una retención de capacitancia del 92.7% después de 25,000 ciclos, así como una excelente flexibilidad y estabilidad mecánica [Liu et al., 2021]. también se ha utilizado la CF como colector ubicado en el centro del electrodo; se desarrolló un método de síntesis de dos pasos para fabricar fibras de grafeno (GF) modificadas con polianilina con CF. Usando estas fibras como el electrodo del supercapacitor, las láminas de grafeno altamente conductoras en estas fibras pueden acelerar la transferencia de iones de electrolito y mejorar completamente la transición redox de Faraday de la polianilina en la superficie de la fibra, obteniendo así la capacitancia volumétrica de 2053 F cm^{-3} [Luo et al., 2019].

2.1.5.3. Polímeros conductores

Los polímeros conductores (PC) son materiales capaces de conducir la electricidad, que generalmente se componen simplemente de C, H y heteroátomos simples como nitrógeno y azufre [Chandrasekhar, 1999]. Los PC poseen diferentes aplicaciones como biosensores o dispositivos de visualización electrocrómicos. Una de sus propiedades más interesantes es su alta conductividad (casi metálica) que puede cambiar por una simple oxidación o reducción y por llevar al material en contacto con diferentes componentes.

Así como los semiconductores, los PC pueden ser de tipo n o tipo p como según cuál sea el dopante. Sin embargo, a diferencia de los materiales semiconductores los átomos o moléculas dopantes no sustituyen o reemplazan a ninguno de los

átomos del polímero. Sino que los átomos dopantes provocan la creación de nuevas bandas de energía que se solapan con las bandas de valencia y conducción del polímero intrínseco, produciendo una banda de valencia o una banda de conducción parcialmente llena [Callister, 2020].

Los PC usualmente tienen buena estabilidad ante la corrosión cuando entran en contacto con alguna solución. Los PC tienen enlaces conjugados, tienen alta movilidad de electrones y alta conductividad cuando se dopan por oxidación. Los polímeros conductores como el polietileno, poliparafenileno, polianilina, el politiofeno y el polipirrol (PPy) están atrayendo cada vez más atención como materiales de electrodos para supercapacitores debido a su bajo costo y alta capacitancia [Song, 2018].

Estos PC tienen potencial para ser utilizados en muchas aplicaciones puesto que tienen densidades bajas y son altamente flexibles y fáciles de producir. Actualmente se fabrican baterías recargables empleando electrodos poliméricos; En muchos aspectos estas baterías tienen propiedades superiores a las baterías metálicas otras aplicaciones pueden ser el cableado de aviones y componentes aeroespaciales, recubrimientos antiestáticos en vestidos, materiales para apantallamiento electromagnético y otros dispositivos electrónicos (transistores y diodos).

Sin embargo, pueden presentar inestabilidad y baja ciclabilidad durante el proceso de carga-descarga lo que provoca degradación del electrodo. Para mejorar su estabilidad se han desarrollado compuestos formados por combinación de materiales de carbono porosos y PC, trayendo consigo una elevación en su conductividad eléctrica, así como, nuevas propiedades mecánicas, anticorrosivas y capacitivas provenientes del material a base de carbono. De esta manera uno de los PC más prometedores para este tipo de aplicaciones es el polipirrol.

2.2. Polipirrol

El PPy se forma al oxidar el monómero pirrol (Py) un compuesto heterocíclico de cinco átomos, constituido cuatro átomos de carbono y un átomo de nitrógeno en su anillo (Figura 7), unidos por enlaces σ . Esta oxidación se puede llevar a cabo por polimerización química o electroquímica.

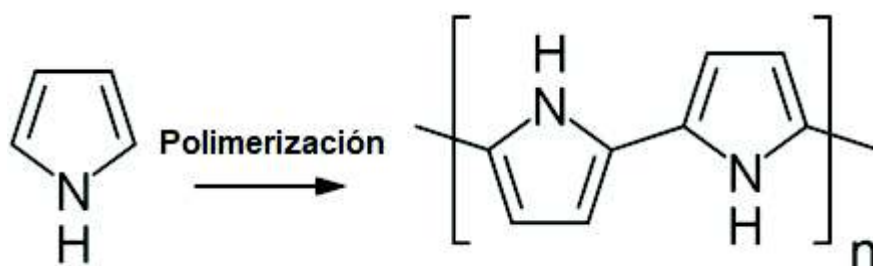


Figura 7. Polimerización del pirrol.

PPy es un material atractivo entre los diversos PC, debido a su estabilidad, alta conductividad y buenas propiedades redox, combinado con la disponibilidad comercial de monómeros iniciales y procedimientos sintéticos simples. Debido a estas excepcionales propiedades intrínsecas, PPy ha mostrado aplicaciones prometedoras en diversas áreas como en la fabricación de biosensores, actuadores mecánicos, administración de fármacos, electrodos para supercapacitor, etcétera [Hepowit, 2012]. Además, PPy muestra un mejor grado de flexibilidad y mayor densidad que la mayoría de los otros polímeros conductores; lo que proporciona un mayor rendimiento con un volumen menor y es adaptable a diferentes formas [Huang, 2016]. Sin embargo, la contracción y expansión debido a ciclos repetitivos de oxidación y reducción pueden resultar en la pulverización de la estructura mecánica de Ppy, lo que conduce a una estabilidad cíclica deficiente. Por tanto, se han realizado muchos estudios para mejorar la estabilidad cíclica de Ppy, y se ha informado que un dopante aniónico especial podría mejorar la estabilidad [Song, 2018]. Por otro lado, a través de una combinación de otros materiales nanoestructurados (por ejemplo, grafeno, nanotubos de carbono, etcétera), la capacidad de almacenamiento de carga del material resultante puede mejorar

significativamente debido a la velocidad de difusión de iones mejorada y el área de superficie de contacto aumentada [Yang, 2014].

2.2.1. PPy en aplicaciones de supercapacitor

Las ventajas mencionadas anteriormente hacen del PPy un candidato prometedor para fabricar supercapacitores flexibles, livianos y de alto rendimiento, que cumplen con los requisitos de fuentes de energía electrónicas portátiles y flexibles. Ejemplo de esto está el trabajo de Gong et al., 2017, en donde realizaron electrodos de supercapacitores a base de FeOOH/PPy, sobre fibra de carbono por electroposición, resultando en un valor de capacitancia considerable para pruebas de aplicación. En el trabajo de Davoglio et al. (2013), realizaron electrodos a base de PPy, poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (poli(DMcT)) sobre fibra de carbono por polimerización electroquímica; las pruebas electroquímicas indicaron que la película de PPy actúa como una barrera que evita la pérdida del material electroactivo poli(DMcT), mejorando así las características de almacenamiento de carga de la película de dos capas incluso después de 1000 ciclos.

También se aprobó sintetizar electrodos de PPy, agregando materiales a base de carbono para asistir al electrodo. En el trabajo de Zhuo et al. (2019), utilizaron celulosa como precursor de carbono para preparar un aerogel de carbono poroso como soporte para el PPy. Su carácter poroso no sólo permitió una penetración eficiente y la carga uniforme de PPy en toda la red de carbono, sino que también aseguró una rápida transferencia de electrolitos y la alta accesibilidad de PPy. El híbrido preparado mostró una alta capacitancia específica de 387.6 F g^{-1} . En otro trabajo, se realizó películas con electroposición de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), PPy y carbón activado (AC); se obtuvieron películas porosas con capacitancias específicas de 622 F g^{-1} (Khan et al., 2020). En Gorduk et al. (2020), realizaron de electrodos de grafito modificados con ftalocianina/nanotubos de carbono de paredes múltiples activados por ácido/polipirrol (Pc/AA-MWCNT/PPy/PGE) para aplicaciones de supercondensadores electroquímicos;

estos electrodos presentaron una mejor capacidad de almacenamiento de carga y una menor resistencia a la transferencia de carga. Observaron que pueden mejorar sinérgicamente la propiedad de almacenamiento de carga en comparación con sus constituyentes individuales.

2.2.2. Tipos de polimerización

2.2.2.1. Química

Consiste en una reacción donde se hace uso de un oxidante químico para generar un catión o anión radical a partir del monómero, que inicia la polimerización.

Suele usarse solventes mezclados tanto en las soluciones de monómero como de oxidante, lo que provoca un cambio en la conductividad del material. A su vez, se presenta una dificultad de poder controlar con precisión el espesor del compuesto polimerizado [Chandrasekhar, 1999]. Muchas síntesis químicas son polimerizaciones por condensación

El polipirrol (PPy) se polimerizó químicamente por primera vez en 1916 mediante la oxidación del pirrol con peróxido de hidrógeno para dar un producto en polvo amorfo conocido como “pirrol negro”, el cual era insoluble en solventes orgánicos. En general, el pirrol negro era preparado en presencia de varios agentes oxidantes incluyendo el peróxido de hidrógeno en ácido acético, dióxido de plomo, cloruro férrico, ácido nitroso, quinonas y ozono [Nalwa, 2000]. Los métodos químicos de preparación con iniciadores como ácidos o peróxidos han resultado principalmente en materiales aislantes bastante oxidativos con conductividad a temperatura ambiente típicamente en órdenes de 10^{-10} y 10^{-11} S cm^{-1} . Sin embargo, estos PPy obtenidos pueden ser dopados y alcanzar valores del 10^{-5} S cm^{-1} .

Una de las mayores ventajas del PPy, desde el punto de vista sintético, es el bajo potencial de oxidación del monómero pirrol. El pirrol es uno de los monómeros más fáciles de oxidar, por lo tanto, existen una gran variedad de agentes oxidantes que se pueden utilizar para obtener PPy. Además, el PPy puede ser obtenido directamente en su estado conductivo, porque la oxidación del polímero ocurre con

sales oxidantes que actúan también como agentes dopantes. Yuan et al. 2016, realizó la polimerización *in situ* química de PPy sobre hilo de fibra de carbono, usando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante en acetonitrilo. Las morfologías y propiedades capacitivas del PPy depositado en la fibra de carbono se encontraron fuertemente influenciadas por la concentración de oxidante utilizado en el proceso.

En este trabajo, para la polimerización del PPy con NBR, se utilizó perclorato de cobre (II) hexahidratado ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como agente oxidante en solución con acetonitrilo. La polimerización avanza en una reacción escalonada en lugar de una reacción en cadena. En la etapa inicial de reacción (Figura 8a), los cationes de radicales pirrol se forman por una reacción redox entre pirrol y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. seguidamente, un acoplamiento de desprotonación que ocurre sucesivamente (Figura 8b).

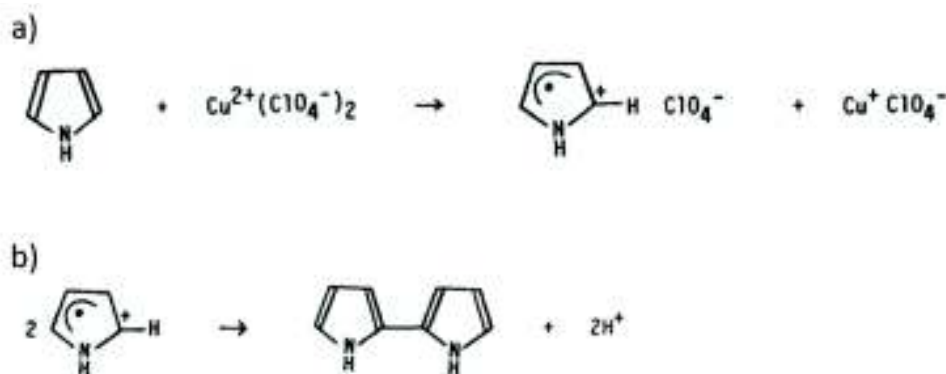


Figura 8. Mecanismo de polimerización *in situ* química del PPy con $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante

2.2.2.2. Electroquímica

En esta técnica se da paso a la oxidación a través de un potencial aplicado, para generar el ion radical, que luego inicia la polimerización. Esta técnica se lleva a cabo en una disolución compuesta de un disolvente, electrolito y el monómero en cuestión. El polímero se va depositando sobre una lámina conductiva hasta formar una película deseada. La polimerización electroquímica es un procedimiento ampliamente utilizado para la generación rápida de CP cuando no es imperativa una estructura o morfología del polímero.

2.3. Materiales de estudio

2.3.1. Fibra de Carbono

La fibra de carbono (CF) está formada por la unión de filamentos de carbono, un filamento es un tubo fino con un diámetro entre 5 a 8 micrómetros. La estructura atómica de la CF es similar a la del grafito, consistiendo en láminas de átomos de carbono arreglados en un patrón regular hexagonal, la diferencia donde recae es la manera en que estas hojas se entrecruzan. El grafito es un material cristalino en donde las hojas se sitúan paralelamente unas a otras de manera regular. Las uniones químicas entre las hojas son relativamente débiles, dándoles al grafito su blandura y brillo característico. Mientras que la CF es un material amorfo con hojas de átomos de carbono foliadas y muy juntas, esto integra a las hojas previniendo su corrimiento entre capas e incrementando su resistencia [Moreno, 2008].

Las CF se caracterizan por su elevada resistencia mecánica con un alto módulo de elasticidad. Posee baja densidad y gran resistencia a agentes externos como la corrosión u oxidación, así como una buena conductividad eléctrica y tolerancia a altas temperaturas y baja expansión térmica.

Los compuestos conformados por polímero/fibra de carbono tienen excelentes propiedades mecánicas y químicas, como alta resistencia y módulo específicos, buena resistencia a la fatiga y a la corrosión. Se han convertido en alternativas atractivas a los materiales metálicos convencionales en muchas aplicaciones, como barcos, edificios, componentes eléctricos y electrónicos [Inzelt, 2012].

El uso de soportes para estos electrodos basados en polímero conductor sobre CF, permite obtener un material con mejores propiedades mecánicas, dentro de estos potenciales soportes se encuentra en poliacrilonitrilo-co-butadieno.

2.3.1.1. CF en aplicaciones para supercapacitor

Con las características mencionadas anteriormente, se ha demostrado en diversos trabajos que el CF puede ser un material atractivo para la síntesis de electrodos

para supercapacitores, más específicamente, en uso de colector. En el trabajo de Gong et al. (2019), se realizó la síntesis de electrodos en forma de fibra de óxido de manganeso (MnO_2) que se insertaron electroquímicamente en redes de nanotubos de carbono (CNT) densamente interconectadas como dominios activos, mientras que CF sirvieron como colectores de corriente; las celdas ensambladas proporcionaron la densidad de energía muy alta, con una capacitancia.

También se ha utilizado el CF como colector en electrodos fabricados con polímeros conductores como la polianilina, un ejemplo reciente se recita en el trabajo de Wang et al. (2020), donde se sintetizó un electrodo flexible para supercapacitor con polianilina y Ni_3S_2 , usando CF como colector; el electrodo presentó una capacidad específica significativamente mejorada ($715.3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). Más importante aún, el dispositivo se benefició de la microestructura flexible interconectada y los puentes de unión estables, de modo que podría doblarse en varios ángulos sin afectar notablemente su rendimiento. Jin et al. (2019) sintetizó electrodos para supercapacitor de polipirrol usando CF activado por plasma de aire (PCF) como colector, el electrodo exhibió una alta capacitancia de área y capacitancia gravimétrica, buena capacidad de velocidad y excelente estabilidad cíclica a largo plazo. El supercondensador de PCF/PPy con enlace de hidrógeno interfacial mostró una buena adhesión interfacial y una excelente durabilidad cíclica (93% de retención de capacitancia después de 4000 ciclos), mientras que CF / PPy mostró una adhesión interfacial más baja y una durabilidad cíclica deficiente (74% después de 4000 ciclos). Por lo tanto, la presencia de enlaces de hidrógeno puede mejorar la adhesión interfacial de PCF/PPy. Estas adherencias entre PPy y PCF pueden proporcionar una transferencia de carga eficaz y un transporte rápido de electrones desde el PPy al sustrato y disminuye la resistencia de contacto.

2.3.2. Poliacrilonitrilo-co-butadieno/NBR

Es un copolímero elastomérico formado por 1,3-butadieno y acrilonitrilo con propiedades de baja solubilidad, alta resistencia a la tensión y resistencia a la

abrasión. La producción del NBR se basa en una polimerización en emulsión. El NBR es un caucho sintético típicamente utilizado en la industria automotriz como elastómero [Intratec, 2019]. A diferencia de otros cauchos sintéticos, tiene grupos funcionales polares de nitrilo ($-C\equiv N$), lo que lo hace útil para la matriz conductora orgánica de algún electrodo.

Recientemente, dispositivos electrónicos se están acelerando para desarrollar dispositivos de energía inteligentes con gran capacidad y rendimiento de ciclo. Además, aparecerá la necesidad de dispositivos eléctricos flexibles para satisfacer varios diseños de dispositivos electrónicos. Un supercapacitor flexible puede ser una opción para dispositivos flexibles, como fuentes de alimentación externas portátiles para dispositivos médicos. Los compuestos elastoméricos conductores pueden sustituir materiales de electrodos no flexibles.

2.3.3. Perclorato de cobre (II) hexahidratado

El perclorato de cobre es una oxisal. Se encuentra en su estado sólido de color azul y tiene la capacidad de absorber la humedad en el ambiente (higroscópico). Su fórmula química es $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Los percloratos son agentes oxidantes fuertes, pero menos sensibles y peligrosos que los cloratos. Algunas especies de percloratos mezclados con compuestos orgánicos se han utilizado para ser explosivos o combustibles para cohetes [Gillespie, 2000]. Casi todos los percloratos son solubles en agua.



Figura 9. Estructura química del perclorato de cobre hexahidratado

2.3.4. Acetonitrilo

El acetonitrilo es un líquido volátil incoloro con olor similar al del éter, conformado por dos átomos de carbono y un grupo ciano. Esta sustancia ha sido utilizada como solvente orgánico en procesos extractivos. Se aplica comúnmente en desarrollo y fabricación de productos cosméticos, farmacéuticos y agrícolas.

El acetonitrilo es denominado como disolvente aprótico, es decir que no posee ningún protón fácilmente dissociable. En el laboratorio se utiliza como solvente de polaridad media que sea miscible como el agua [Demeter, 2012].

En el presente trabajo se hace uso del acetonitrilo como solvente para la polimerización del PPy con el NBR entrecruzado, su principal objetivo es hinchar el sustrato, disolviendo las moléculas Py en acetonitrilo en el proceso de polimerización, estas se impregnan sobre la gran parte del sustrato.

2.3.5. Peróxido de dicumilo

Es un peróxido orgánico cuya fórmula química es $C_{18}H_{22}O_2$, se emplea sobre todo como iniciador en polimerización por ser una fuente de radicales libres. También se ha utilizado como catalizador y agente de vulcanización [Durst, 1989].

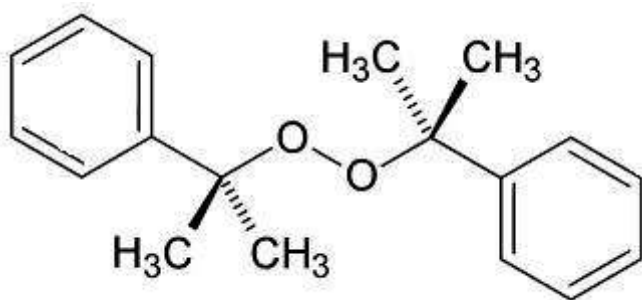


Figura 10. Estructura del peróxido de dicumilo.

El peróxido de dicumilo es muy utilizado para el entrecruzamiento de los elastómeros, por medio de vulcanizaciones. Comercialmente se recomiendan los

óxidos metálicos, sin embargo, no se logran obtener propiedades de resistencia óptimas [Zamudio, 2009].

La incorporación de peróxidos, tales como el peróxido de dicumilo, proporciona un medio químico para la reticulación química. Los peróxidos son estables a temperaturas normales de procesamiento, pero se descomponen para dar radicales libres para la reticulación a temperaturas más elevadas en una vulcanización post-procesado.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Lista de Materiales

- Pirrol (98%) destilado al vacío y se almacenó a -10°C antes de su uso.
- Poli-(acrilonitrilo-co-butadieno) de grado analítico con 37-39% en peso de acrilonitrilo
- Perclorato de cobre (II) hexahidrato (98%)
- Anhídrido de acetonitrilo (99,8%)
- Cloruro de potasio ($\geq 99,0\%$)
- Peróxido de dicumilo.

Todos los reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich México.

- Tela de fibra de carbono comercial

3.2. Preparación de la muestra de NBR entrecruzado sobre CF

En un mortero de ágata se mezclaron 1.5 g de NBR con 150 mg de peróxido de dicumilo de manera mecánica hasta obtener una mezcla homogénea (Figura 11a). Seguidamente, se tomó una muestra de CF de 13 x 13 cm, con una brocha fina se lavó la superficie con acetona para retirar el recubrimiento y se dejó secar en el horno por 10 minutos. Una vez secada, se colocó encima de la fibra la muestra de NBR mezclado con el peróxido de dicumilo, situándolas entre dos láminas de metal para formar la película de NBR sobre la CF. Las láminas son puestas en una prensa hidráulica de laboratorio modelo Carver modelo 4386 (Figura 11b), en donde se aplicó una presión de 5 Tm durante 5 minutos a una temperatura de calentamiento de 127°C . La película se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h (Figura 11c).



Figura 11. a) Mezcla homogénea de NBR y peróxido de dicumilo; b) Prensa hidráulica modelo Carver 4386; c) Película de NBR entrecruzado sobre CF

3.3. Polimerización *in situ* de pirrol

Se tomó una muestra de 2.2 x 2.2 cm de CF con NBR reticulado, dejando un área de 0.5 x 2.2 cm de CF sin NBR en su superficie (Figura 12). Se sumergió por 50 s en una mezcla con 42 μ L de pirrol y 6 mL de acetonitrilo (0.1 M) (Figura 13a). En este proceso, la superficie cubierta de NBR reticulado se hincha ligeramente, gracias a la presencia del acetonitrilo, lo cual permite una mejor penetración del pirrol en ella. Posteriormente se retiró la muestra de la solución y se dejó secar a temperatura ambiente por 1 minuto.

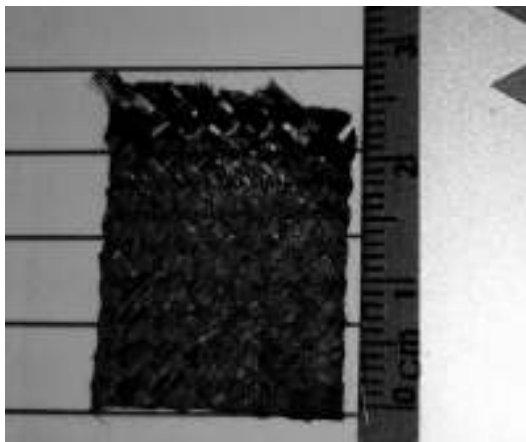


Figura 12. Muestra de NBR entrecruzado por CF

A continuación, la muestra se llevó a una segunda solución de 3 mL de acetonitrilo con 0.5 g de perclorato de cobre II (0.45 M); se sumergió durante 5 minutos aplicado agitación mecánica (Figura 13b). Aquí, se produce la polimerización del Py, provocando a su vez un cambio de color en la superficie del NBR, de transparente a negro.

Finalmente se retiró la muestra polimerizada de la segunda solución y se dejó secar por 24 h a temperatura ambiente para posteriormente realizar las pruebas de caracterización.



Figura 13. Polimerización del pirrol a) Hinchamiento del NBR entrecruzado con acetonitrilo y pirrol; b) polimerización química con acetonitrilo con perclorato de cobre II como agente oxidante.

3.4. Pruebas de Caracterización

3.4.1. Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo 6610LV, se obtuvieron imágenes superficiales y transversales de la muestra a SEI 20 kV

3.4.2. Espectroscopia infrarroja

Se empleó un espectrómetro infrarrojo Perkin Frontier para la realización de esta caracterización. Usando aire o vacío como blanco de referencia. El rango de análisis en números de onda fue de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.4.3. Termogravimetría

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer Pyris TGA device con una atmósfera de nitrógeno entre 0 a 600 $^{\circ}\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.4.4. Pruebas de tensión

Se realizaron pruebas de tensión en plásticos en el dispositivo United modelo SSTM-5KN para analizar la adherencia del NBR entrecruzado sobre la CF. Se llevó a cabo a una velocidad de la cruceta de 10 mm min^{-1} .

3.4.5. Conductividad eléctrica

Se realizaron dos mediciones de la resistencia eléctrica, la resistencia superficial y la resistencia transversal. Para las mediciones se utilizó un multímetro digital Agilent 34410.

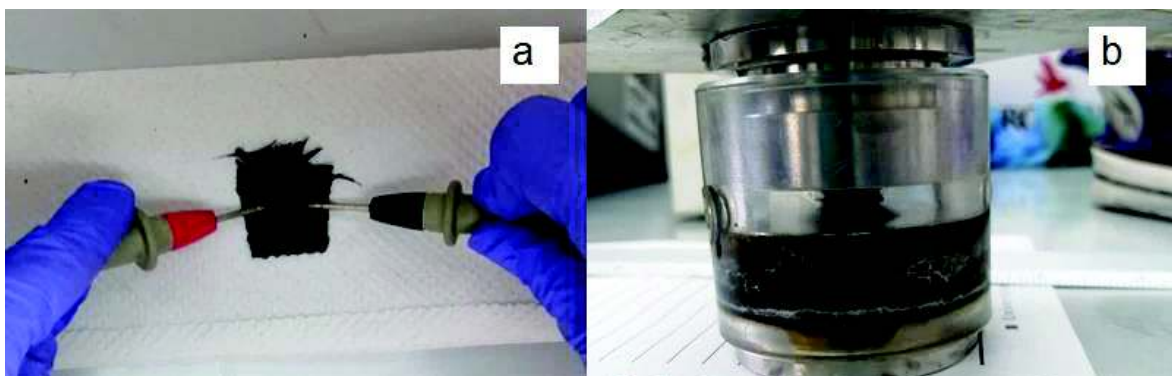


Figura 14. Caracterización de conductividad eléctrica a) Medición superficial; b) Medición transversal

En la resistencia superficial se realizó en las dos caras del electrodo, una sobre el área de la CF y otra por el área del PPy||NBR||PPy (Figura 14a). Se determinó una separación de 1 cm entre los caimanes.

Para la resistencia transversal se obtuvo colocando la muestra dentro de un electrodo cilíndrico conectado en sus extremos al multímetro Agilent (Figura 14b). De este valor obtenido, se puede calcular la conductividad (σ); al calcular el espesor (l) por el recíproco de la resistencia transversal (R) y el área de contacto.

El espesor del electrodo se midió con un micrómetro Mitutoyo.

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (\text{Ec. 3})$$

3.4.6. Caracterización electroquímica

La muestra CF@PPy||NBR||PPy reposó por 24 h en una solución de 1 M de KCl antes de las caracterizaciones electroquímicas (Figura 15).

Para las pruebas de Voltametría cíclica, cronoamperometría y estabilidad cíclica se utilizó el potencióstato-galvanostato Autolab PGSTAT101 (Figura 16a) con una celda de tres electrodos: el electrodo de trabajo siendo la muestra PPy||NBR||PPy con CF, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl (Figura 16b). El electrolito empleado fue cloruro de potasio (KCl) a 1 M.

Todos los datos registrados fueron medidos en el software NOVA 2.0.



Figura 15. Muestra CF@PPy||NBR||PPy suspendido en una solución 1 M de KCl

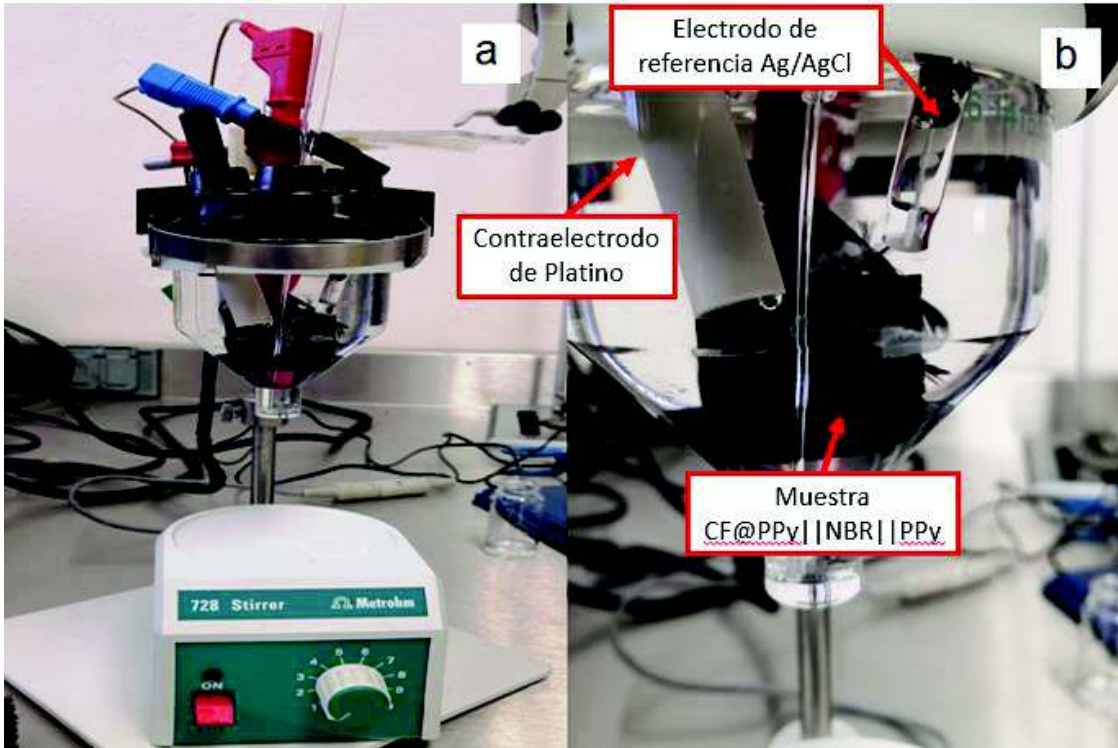


Figura 16. a) Potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT101; b) Celda de tres electrodos

3.4.6.1. Voltametría Cíclica

Las pruebas de voltametría cíclica se efectuaron aplicando secuencialmente velocidades de barrido de 1, 5, 10, 15, 25, 50 y 100 mV s^{-1} , por 3 ciclos en cada prueba, con una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V.

3.4.6.2. Capacitancia específica

Para el cálculo de la capacitancia específica, se tomó en cuenta el comportamiento de un supercapacitor tipo pseudocapacitivo, donde su comportamiento carga-voltaje no es lineal, confirmando la presencia de reacciones farádicas, la capacitancia de la celda se puede calcular con la siguiente formula:

$$C_{celda} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i dt}{\int_{V_1}^{V_2} V dt} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde V_2 y V_1 son la ventana de potencial, C es la capacitancia, i es la corriente y V es el voltaje. El cálculo de la integral para obtener el valor de la capacitancia se utilizó el software OriginPro 8.

Para obtener la capacitancia específica y/o geométrica se efectuó un pesaje de la muestra NBR entrecruzado sobre la CF y del compuesto NBR-PPy sobre la CF ya polimerizado; ya que la diferencia corresponde a la masa del material activo que se considera dentro de los cálculos de la capacitancia específica del dispositivo. En el presente trabajo, se tomó en cuenta como masa total del electrodo la capa formada de PPy en el sustrato NBR y las partículas de cobre presentes del oxidante.

La capacitancia específica y geométrica se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$C_m = \frac{C}{m} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$C_A = \frac{C}{A} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde C_m es la capacitancia gravimétrica específica, C es la capacidad total de la célula, m es la masa, C_A es la capacitancia geométrica específica y A es la superficie geométrica total de un solo electrodo.

3.4.6.3. Cronoamperometría

Para esta técnica se aplicaron potenciales de 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 V secuencialmente por un lapso de 30 segundos en cada uno.

3.4.6.4. Curvas galvanostáticas de descarga

La cronopotenciometría de carga se efectuó con intensidades de corriente 0.1 a 0.3 mA por un lapso de 3000 segundos en cada uno.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. SEM

Se llevó a cabo la microscopía electrónica de barrido con una muestra de NBR reticulada sobre CF, y otra muestra de CF@PPy||NBR||PPy; obteniendo las imágenes de la Figura 17.

En la Figura 17a, se observa de manera superficial la muestra CF@NBR con una amplificación de 50x. Como se puede apreciar, existen pequeñas aglomeraciones, atribuidas al NBR reticulado en los orificios que deja la tela de CF. En cambio, en la Figura 17b, que corresponde a la muestra CF@PPy||NBR||PPy con una amplificación de 50x, se observa la presencia al agregado a la tela de manera más uniforme y abarcando más área que la mostrada en la Figura 17a. esto puede deberse por tres razones; la primera puede ser por el hinchamiento del NBR entrecruzado por el acetonitrilo (Flores, 2012), ya que en la Figura 17a, 16c y 16e, fueron tomadas antes de la polimerización *in situ* (véase en 3.3. Polimerización *in situ* del pirrol). El NBR entrecruzado es llevado a una solución de acetonitrilo y pirrol; cuando una red tridimensional de un polímero se lleva a un solvente, este se hincha y da paso a la solubilización; pero si un polímero que está entrecruzado no puede disolverse, alcanza un equilibrio de hinchamiento; en este caso el NBR entrecruzado se hincha, sus cadenas poliméricas se expanden y se estiran, lo que podría lugar, en este caso, a abarcar más área sobre la tela de CF.

La segunda razón, puede atribuirse a la presencia del PPy. En diversos trabajos (Abdah et al., 2018; Zhao et al., 2016; Sung et al., 2020) se ha reportado la presencia del PPy por tener una morfología grumosa o granulada, muchas veces cuando en la polimerización se ha realizado por electropolimerización o se ha aplicado agitación durante el proceso de polimerización. A partir de la Figura 17b se puede apreciar la formación de pequeños grumos, pero es en la Figura 17f, que presenta una imagen SEM a 500x de amplificación de la muestra CF@PPy||NBR||PPy, donde se visualiza mejor, comparándola con la Figura 17e de la muestra CF@NBR a 500x de amplificación. Y el tercer motivo puede deberse a una combinación de los

motivos expuestos anteriormente. En el trabajo de Chiu et al, 2011, donde realizan electrodos con PPy, NBR entrecruzado y carbón negro, los autores reportan un aumento del espesor y del área del sustrato NBR y PPy sobre el carbón; tal como se puede observar en el presente trabajo, en las Figuras 16c y 16d, que muestran un corte transversal a 100x de CF@NBR y CF@PPy||NBR||PPy respectivamente.

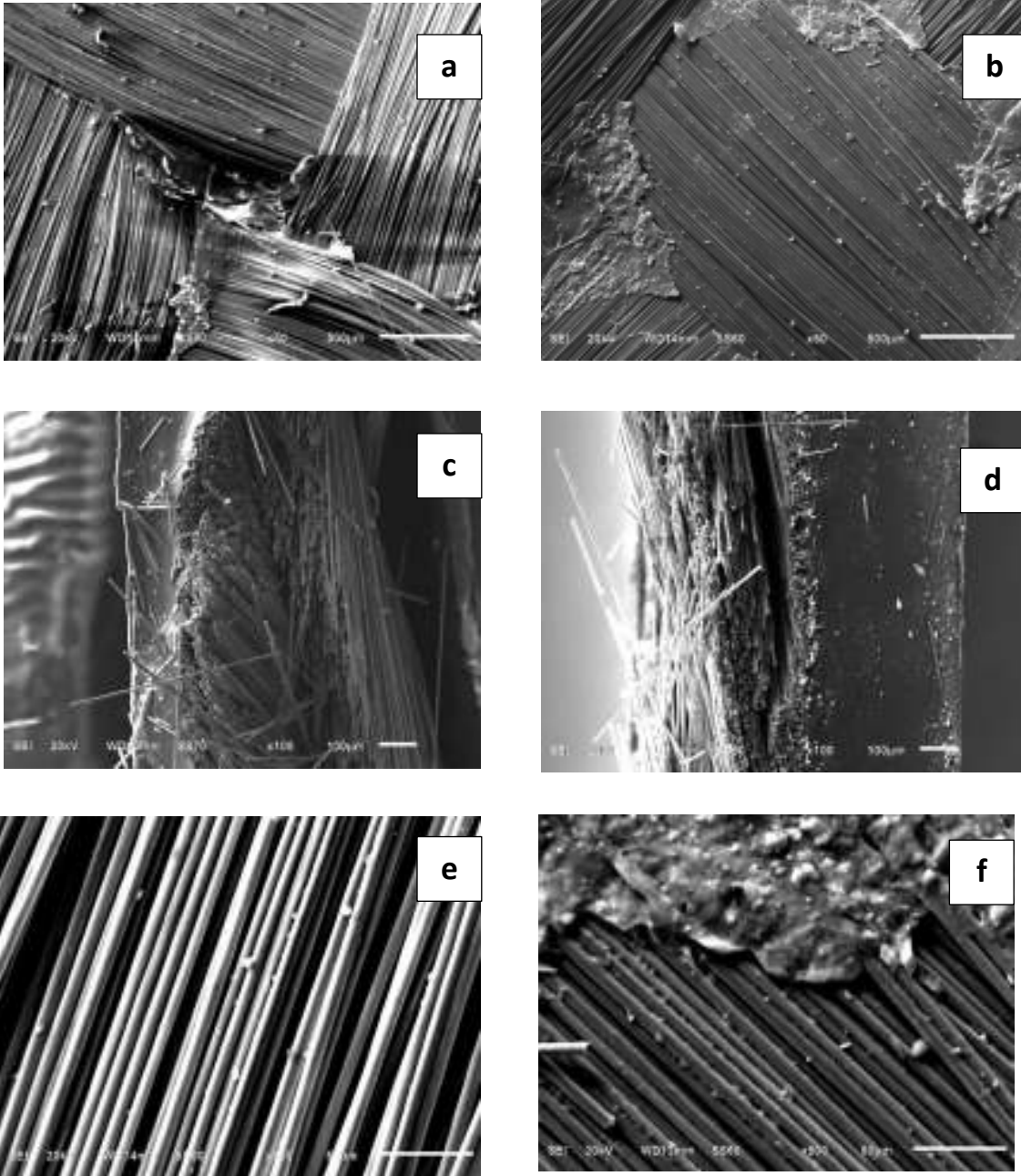


Figura 17. Imágenes SEM con amplificación de 50x a)CF@NBR y b)CF@PPy||NBR||PPy; amplificación de 100x c)CF@NBR y d) CF@PPy||NBR||PPy; y con amplificación de 500x e)CF@NBR y f) CF@PPy||NBR||PPy

4.2. FT IR

Para la caracterización de FT-IR, se realizó la técnica ATR. En la Figura 18, se presentan los espectros de infrarrojo de una muestra de CF pura, otra muestra de NBR entrecruzado sobre CF y el compuesto PPy||NBR||PPy sobre CF. En el espectro del CF, sólo se puede ver dos picos característicos 2913 cm^{-1} que corresponde al grupo C-H, representando el grupo funcional de la CF superficial (Chen et al., 2020; Zhao et al., 2016). Sin embargo, tienen una transmitancia pequeña, esto puede deberse por la naturaleza del CF, que es un *material negro* (alta capacidad de absorción), es difícil de analizar mediante las técnicas convencionales de infrarrojos (IR). Probablemente debido a este hecho, la mayoría de los estudios publicados en la literatura se han limitado a la degradación térmica de fibras como el uso de la técnica de TGA (Boccaro et al., 1997).

Esto también se ve presente en el espectro de CF@PPy||NBR||PPy, donde se presume que el CF está causando menor exposición de las bandas en el espectro. No obstante, se puede apreciar algunas bandas características del PPy en 1545 cm^{-1} y 1437 cm^{-1} , los cuales se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento de anillo asimétricas y simétricas de C-N y C-C y en el pico 1167 cm^{-1} se le asoció con la vibración del anillo Py. En este mismo espectro, se observa otras dos bandas en 689 y 623 cm^{-1} , según en la bibliografía se les atribuye al grupo C-Cl presente en el agente oxidante en la polimerización *in situ*, el perclorato de cobre, utilizado en otros trabajos que también reportaron la presencia en sus espectros FTIR (Hao et al., 2020; Abdah et al., 2018).

Tanto el espectro de la CF puro, como la muestra; se puede apreciar los dos picos característicos en 2913 cm^{-1} , demostrando la presencia de CF en la muestra de estudio. Cabe mencionar que se esperaría la presencia de una banda a los 1695 cm^{-1} aproximadamente, indicando el estado de oxidación de la cadena PPy ocurrida durante el proceso de síntesis, sin embargo, no está presente; quizás se haya recorrido 1557 cm^{-1} por los dopantes incluidos en la muestra tal como ha ocurrido en otros trabajos (Arrieta et al., 2016; Abdah et al., 2018).

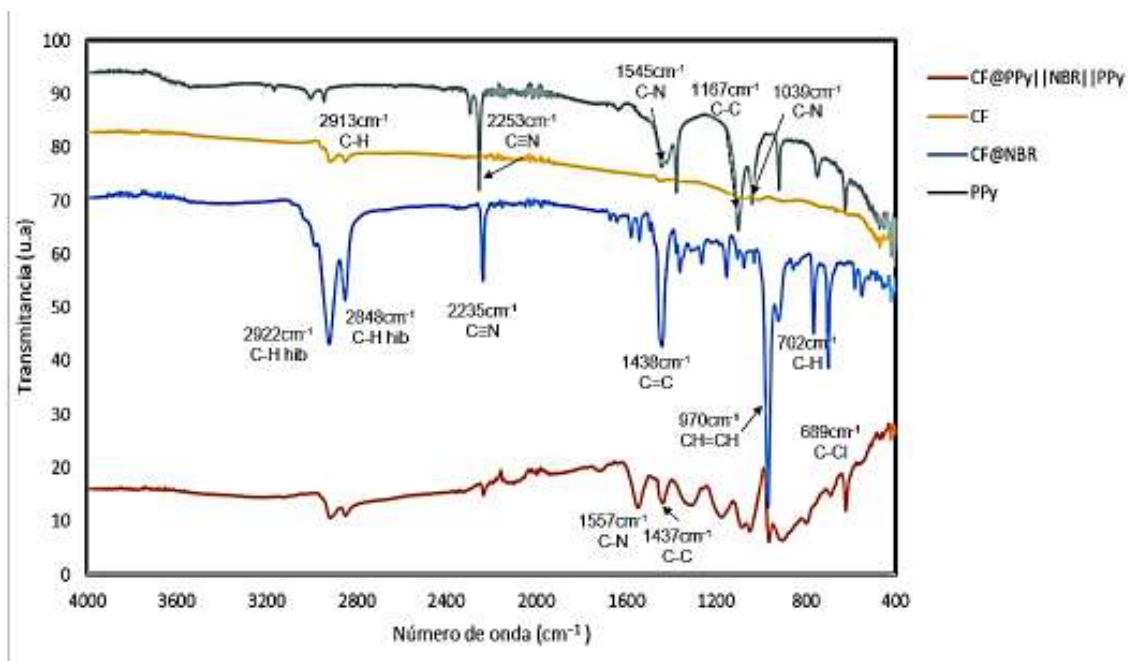


Figura 18. Espectros de FTIR de muestras de CF puro, PPy, NBR entrecruzado sobre CF y del compuesto CF@PPy||NBR||PPy

Sin embargo, pese a la naturaleza del CF, para la muestra CF@NBR entrecruzado, se aprecian bandas bien definidas, aun con la presencia del CF; cabe mencionar que la prueba se realizó sobre la superficie del NBR entrecruzado dándole mayor resolución. Se identificó un pico a 2235 cm^{-1} , el cual corresponde al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ del grupo nitrilo del sustrato; otro pico a los 1438 cm^{-1} se le atribuyó al doble enlace carbono, mientras que el pico 970 cm^{-1} fue asociado al enlace $\text{CH}=\text{CH}$ (Huitrón et al., 2018).

En la muestra de PPy puro se identifica un pico a 2253 cm^{-1} , casi a la misma altura que de la banda de CF@NBR, esto puede corresponder al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ del grupo nitrilo, el cual se presenta en el acetonitrilo, utilizado como solvente para la polimerización *in situ*. Por lo que se debe descartar que se trata de PPy puro, ya que la presencia del acetonitrilo en la muestra es necesario para que se dé el hinchamiento del polímero.

4.3. TGA

En la Figura 19, se presenta el termograma de la muestra CF@PPy||NBR||PPy. En la sección de 0 a 132 °C ocurre una pérdida de 1.0%, se asume que ocurre por la evaporación de solventes presentes en la muestra del proceso de polimerización *in situ* e inicio de la degradación del PPy (Huitrón et al., 2019). En un rango de temperatura de 133 a 310 °C, se obtiene una pérdida de masa del 5.2% esto se le atribuye a la degradación del sustrato NBR entrecruzado por hidrocarburos volátiles (Chiu et al., 2011).

La siguiente pérdida de masa (45.27%) tiene lugar a un rango de temperatura de 311 a 512 °C, esto puede atribuirse por dos razones: la primera, puede deberse a la degradación de NBR entrecruzado, asumiendo que ocurre un rompimiento en las cadenas de butadieno y acrilonitrilo presentes en el NBR (Chiu et al., 2013; Huitron et al., 2018). Y la segunda razón, puede atribuirse a la oxidación y carbonización del PPy. En el rango de 694 a 893 °C donde se perdió 73.50% masa, se debe a la presencia de la CF, el cual es un material con alta resistencia térmica; el cual se ha usado para asistir a polímeros conductores en su desempeño de resistencia térmica, la pérdida de masa probablemente se debió a la volatilización de la fracción orgánica, principalmente en forma de CO, CO₂ y otros gases (Zhao et al., 2016; Rezaei et al., 2009).

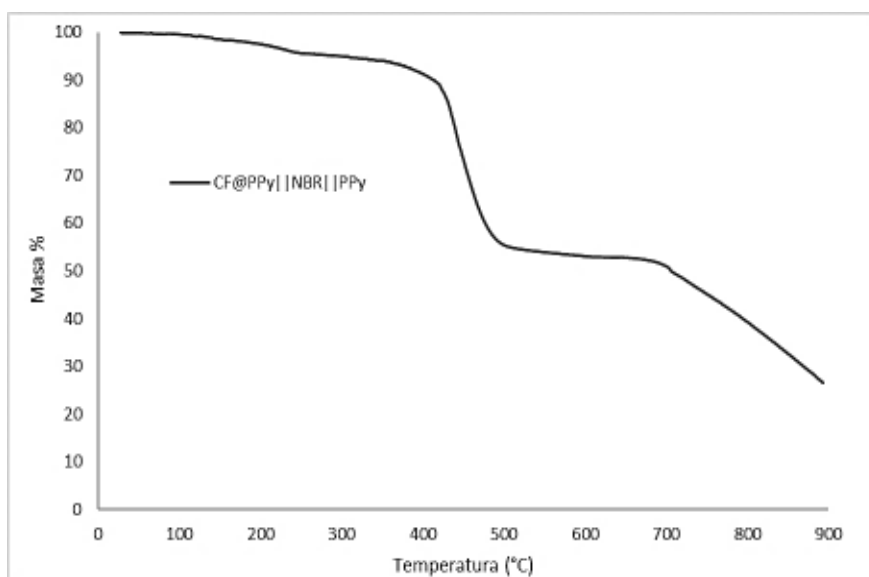


Figura 19.
Termograma de
CF@PPy||NBR||PPy

4.4. Prueba de tensión

Se realizó un ensayo de tensión de plásticos con una muestra de NBR entrecruzado sobre CF (CF@NBR) para analizar el desprendimiento de la película de NBR sobre la tela de CF de acuerdo con la norma ASTM F904. Para este ensayo, se modificó el espesor de la película de NBR a 10.11 mm, casi 3 veces mayor que el espesor obtenido en los electrodos; con el fin de hacer uso del equipo de medición. La muestra presentó un módulo elástico de 0.236, lo cual denota un comportamiento bastante elástico; como se aprecia en la Figura 20, donde se intenta separar el NBR entrecruzado de la CF.



Figura 20. Desprendimiento de NBR entrecruzado sobre la CF de la muestra CF@NBR

En la Figura 21, se observa la relación entre el estrés sometido en porcentaje de deformación. Pese a que el material se ha deformado un 100%, el NBR no es desprendido en su totalidad del NBR, alcanzando 12.08 N mm^{-2} como el máximo valor de estrés, lo que demuestra una fuerte unión entre NBR y CF. Esto se debe a

que existe un buen equilibrio entre la capacidad de sellado y la resistencia a la fluencia. Ambas propiedades se basan en una adhesión interfacial efectiva entre las fibras y la matriz de caucho (Ek et al., 1988). Generalmente, el grado de adhesión interfacial entre dos materiales diferentes en un compuesto está controlado por fuerzas físicas o intermoleculares débiles como fuerzas de dispersión de London. Por lo tanto, la adhesión interfacial no se puede lograr a menos que el contacto intermolecular sea un nivel de distancia de equilibrio (Park et al., 2003). Por esta razón, la compatibilidad entre la fibra y la matriz de caucho representa un factor clave para mejorar la adhesión interfacial; esto podría entenderse en términos de la energía libre superficial de los componentes del sistema compuesto.

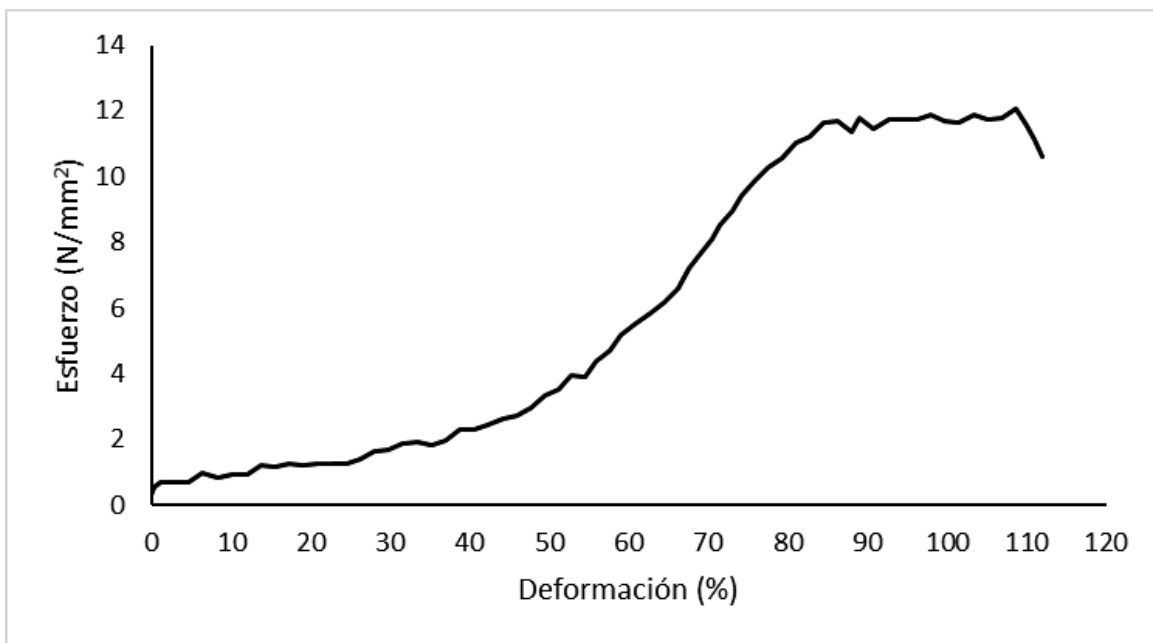


Figura 21. Comportamiento estrés-deformación de la muestra CF@NBR

Un tratamiento de superficie es un método bien conocido para aumentar la adhesión de la fibra / matriz interfacial mediante la generación de grupos funcionales polares y la creación de sitios activos para interacciones de van der Waals y enlaces de hidrógeno. Los métodos de tratamiento de superficies utilizados para las fibras de carbono incluyen la oxidación en fase líquida o gaseosa, el enchapado de metales, el tratamiento con un agente de acoplamiento y otros (Rahaman et al., 2011; Choi et al., 2018).

En este trabajo el agente de acoplamiento se le puede atribuir al peróxido de dicumilo el cual es responsable del entrecruzamiento del NBR. Este provoca que las cadenas del polímero se expandan, estirándose; lo cual provoca que, al momento de la polimerización con Py, las moléculas de Py se impregnen con mayor grado al sustrato NBR. Bajo esa analogía, al expandir de las cadenas, también facilita la interacción con la CF, además de agregar calor en la formación de la película.

4.5. Conductividad eléctrica

En la Tabla 1 se presentan los resultados promedios obtenidos en la medición de los electrodos de PPy, NBR y CF. El valor del área utilizado para obtener los valores de conductividad fue de 2.38 cm².

Masa (g)	Espesor (mm)	Resistencia transversal (Ω)	Resistencia superficial PPy-NBR (Ω)	Resistencia superficial CF (Ω)	Conductividad (S cm ⁻¹)
0.1371	0.473	383333	546666	5.46666	5.1734E-08

Tabla 1. Resistencias y Conductividad del compuesto PPy-NBR sobre CF

Las muestras adquieren valores de conductividad en el orden de 10⁻⁶ a 10⁻⁸ S cm⁻¹; esto varía según su espesor, acorde a la literatura. En anteriores trabajos se han reportado conductividades en órdenes menores. Castillo et al. obtuvo en el orden 10⁻⁶ a 10⁻⁸ S cm⁻¹. Por otro lado, Huitrón (2018) reportó valores más cercanos de 10⁻⁵ a 10⁻⁶ S cm⁻¹.

Huitrón (2018) reportó valores de resistencia transversal de orden 10⁺⁶ a 10⁺⁷, casi 1000 veces más grande de lo que se reporta en el presente trabajo. Esto puede deberse a la presencia de la CF en el electrodo. Según la literatura, el CF es considerado un excelente conductor eléctrico y ha sido probado en diversos trabajos como colector y electrodo; Yang et al realizó composites de polipropileno (PP) y CF,

se determinó que el CF incrementaba las propiedades de conducción eléctrica al PP pasando del orden 10^{-14} a 10^{-4} S m^{-1} . Zakaria et al. reportó que la inducción de CF mejoraba el rendimiento de conductividad eléctrica de un polímero constituido de grafito y epoxy. Asimismo, los resultados obtenidos demuestran que el CF asiste al PPy para su desempeño en la conductividad eléctrica.

4.6. Caracterización electroquímica

4.6.1. CV

La prueba de CV se llevó a cabo dentro de una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V a diferentes velocidades de barrido como puede apreciarse en la Figura 22. Conforme aumenta la velocidad de barrido, el área del voltograma aumenta; además se aprecia que el área de la rama anódica es mayor que el área de la rama catódica, incluso se puede observar una ligera curvatura que marca esta diferencia entre 0.15 a 0.35 V. Esto se debe a la presencia de PPy, que suele tener una estabilidad cíclica deficiente. Durante la oxidación, se generan grupos de nitrógeno con cargas positivas en las cadenas de PPy. Para equilibrar la carga, los contraiones se difunden en la cadena principal desde el electrolito, lo que hace que el PPy se hinche. Mientras que, durante la reducción, los electrones inyectados neutralizan los polarones y los contraiones se vuelven a difundir en el electrolito, lo que provoca la contracción del PPy (Huang et al., 2016; Zhao et al., 2013; Otero et al., 2013).

Sin embargo, la presencia de CF y de NBR en la muestra contribuyen a la disminución de la presencia de los picos redox en los voltogramas. Esto se debe a la conductividad eléctrica moderada del colector de corriente CF, que ofrece una buena vía de conducción eléctrica entre las partículas de PPy. Y la estructura microporosa del NBR, que facilita la difusión de iones solvatados en los electrodos compuestos a altas velocidades de exploración (Sung et al., 2020; Hepowit et al., 2012).

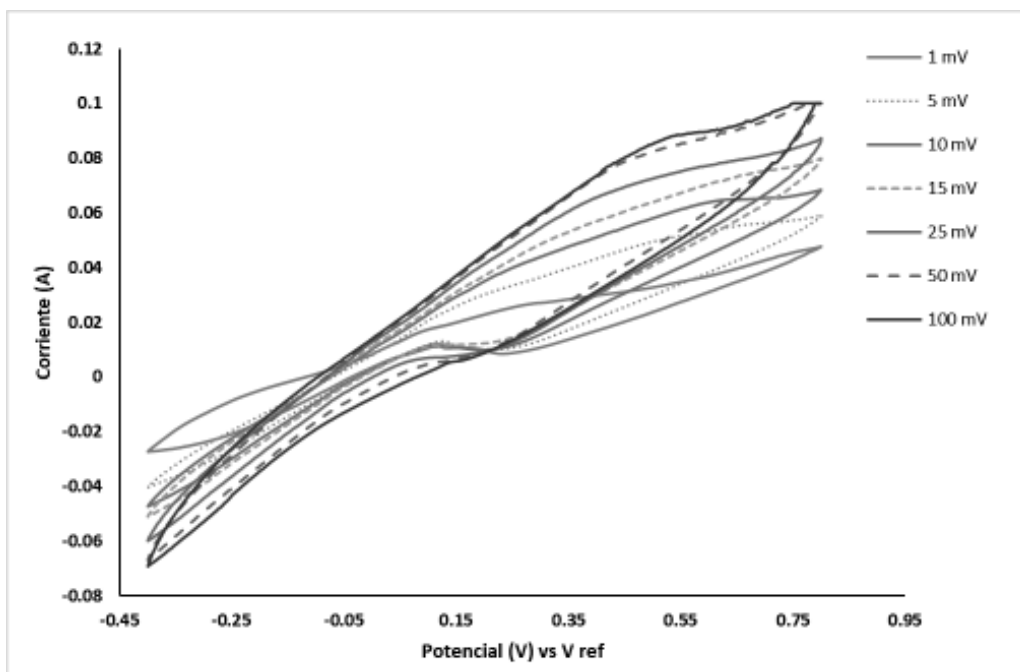


Figura 22. Voltagrama del compuesto CF@PPy||NBR||PPy a diferentes velocidades de barrido.

En la Figura 23 se muestra el comportamiento de la capacitancia de diferentes velocidades de barrido, observando que a mayor velocidad de barrido la capacitancia específica disminuye, esto se debe al tiempo insuficiente para que los iones se difundan en el material del electrodo. Por el contrario, una mejor capacidad de almacenamiento es favorable a velocidades de exploración más bajas porque la propagación iónica lenta entre electrolito-electrodo podría mejorar su reactividad química (Abdah et al. 2018).

Sin embargo, considerando el comportamiento del voltagrama de la Figura 23, se alcanzó un buen valor de capacitancia específica de 378.55 F g^{-1} a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} .

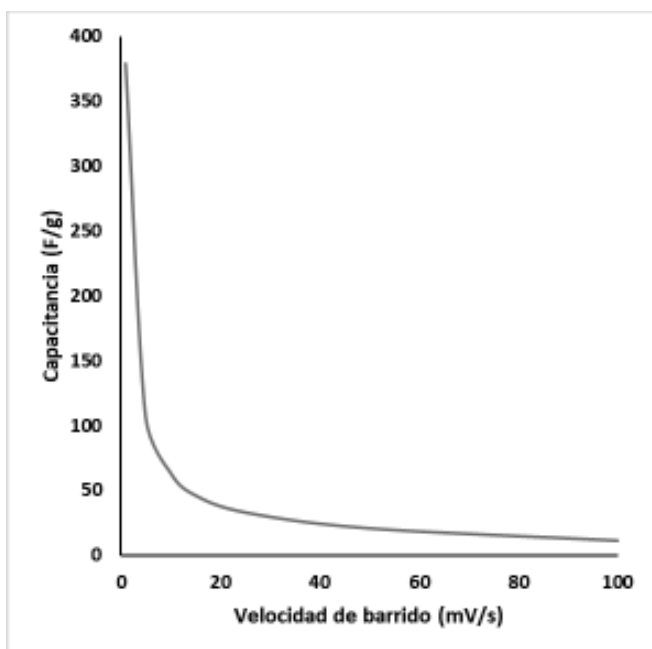


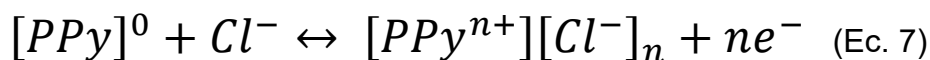
Figura 23. Comportamiento de la capacitancia específica del compuesto CF@PPy||NBR||PPy a diferentes velocidades de barrido

4.6.2. Estabilidad cíclica

Para evaluar el rendimiento de la muestra como electrodo de supercapacitor, se realizó una prueba de ciclos para observar su respuesta.

La prueba de estabilidad cíclica se llevó a cabo en una repetición de ciclos de voltametría durante 500 ciclos, aplicando una ventana de voltaje de -0.4 V a 0.9 V, Con una velocidad de barrido de 1 mV s⁻¹. Con los datos obtenidos se calculó la capacitancia con la ecuación 4. En la Figura 24 se muestra la relación del porcentaje de retención de la capacitancia con respecto al número de ciclos. Hasta 200 ciclos se obtiene una retención del 74% con respecto a su valor inicial de capacitancia.

Sin embargo, en 500 ciclos, se obtiene una retención del 47% con respecto a su valor inicial, un poco más de la mitad de su capacitancia se ha reducido. Esta caída de la retención puede deberse al proceso de hinchamiento y compresión que ocurre en el material debido a las reacciones farádicas que ocurren en el PPy (Ecuación 7) (Hepowit et al., 2012).



En la ecuación 7, se ve representada la reacción farádica que se lleva a cabo en el presente trabajo. Cuando se somete carga en la celda electroquímica los iones Cl^- se disocian del electrolito e interactúan con el ion nitrógeno que se encuentra en los anillos del PPy. Donde n representa el nivel de dopaje del polímero (Davoglio et al., 2013)

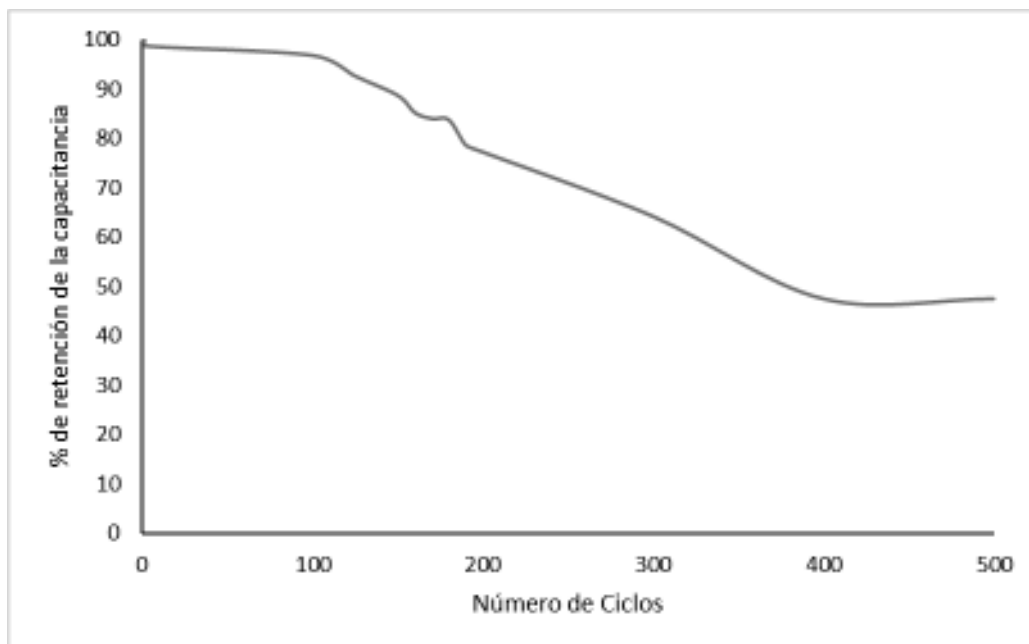


Figura 24. Rendimiento cíclico del compuesto CF@PPy||NBR||PPy

Aunque por lo general, el rendimiento capacitivo para super capacitores se encuentra entre 2000 ciclos, se debe hacer mención de que muchos de los trabajos que realizan esta caracterización utilizan como electrodo y contra electrodo la misma muestra de trabajo. En este caso únicamente la muestra se usó como electrodo de trabajo, utilizando un contra electrodo de platino. Asimismo, entre trabajos que utilizan este mismo arreglo su estabilidad cíclica ronda entre 200 a 500 ciclos (Shi et al., 2013; Bashid et al., 2017).

4.6.3. Cronoamperometría

Se efectuó un análisis de cronoamperometría con distintos pulsos de potencial de 0.3 V a 1.3 V, con un tiempo de ejecución de 40 segundos en cada prueba.

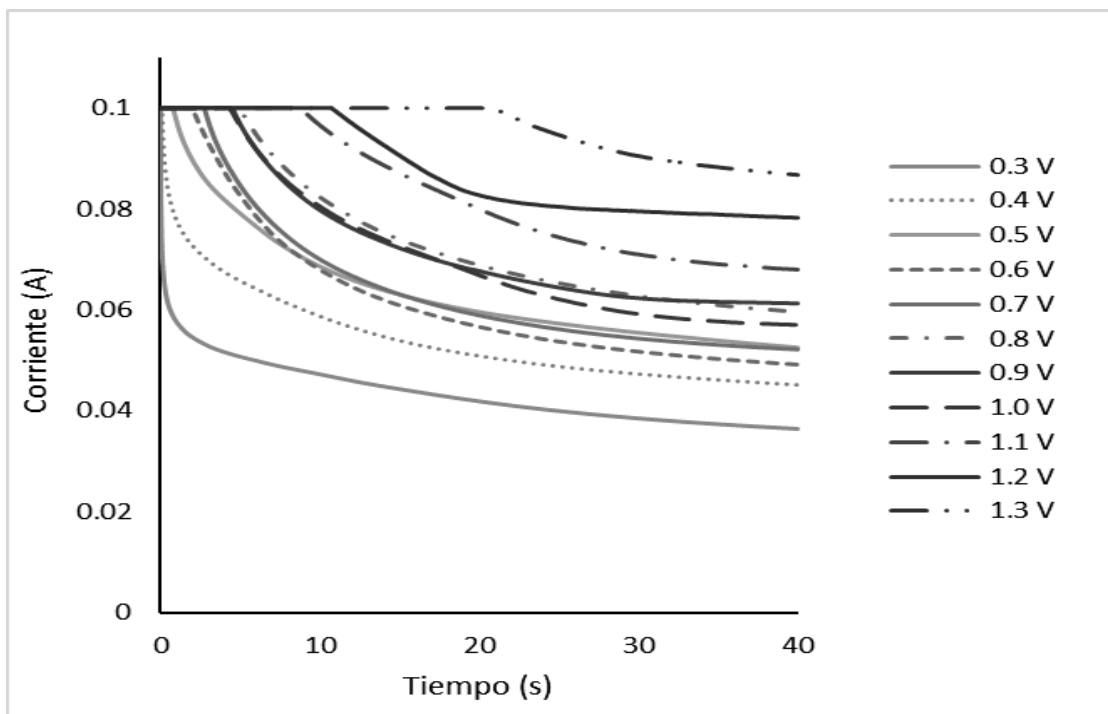


Figura 25. Cronoamperograma de la muestra CF@PPy||NBR||PPy de 0.3 V a 1.3 V

En la Figura 25, se presenta el cronoamperograma a diferentes pulsos de potencial. Se puede apreciar que a 0.7 V el comportamiento de la curva cambia con respecto a las curvas predecesoras. Conforme aumenta el voltaje a partir de 0.7 V las curvas comienzan a tener un comportamiento uniforme en un tiempo inicial y seguidamente caen y se mantienen constantes. Esto evidencia la presencia de un producto, este caso puede atribuirse a la formación de Cu^0 (Huitron et al. 2018), por el uso del perclorato de cobre II como agente oxidante en la polimerización *in situ*. Ya que el CF se ha demostrado que exhiben propiedades predichas por la ecuación de Cottrell, teniendo en cuenta contribuciones de la difusión en el estado estacionario (Dayton et al., 1980).

Para la obtención el coeficiente de difusión se obtuvo en base de la pendiente de la recta de la Figura 26, obteniendo un valor de $5.01 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Un valor promedio con respecto a los calculados con materiales similares (Huitron et al., 2018; Antonio et al., 2019)

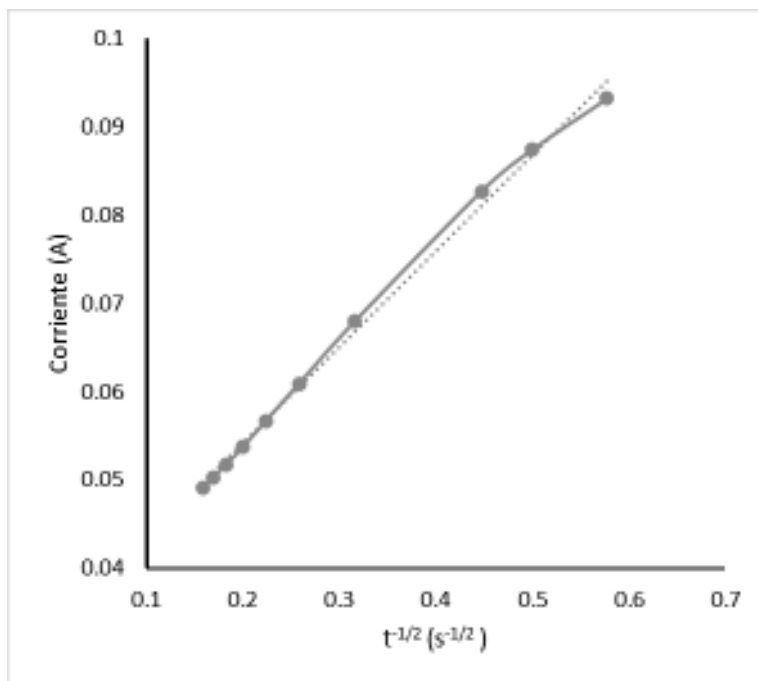


Figura 26. Gráfica de Cottrell para estimar el coeficiente de difusión del compuesto CF@PPy||NBR||PPy

4.6.4. Curvas galvanostática

Se realizaron curvas de descarga galvanostática a temperatura ambiente bajo magnitudes corriente de 0.1 y 0.3 mA entre potenciales de 0 a 0.9 V.

Por la capacidad del potencióstato, resultó imposible realizar más mediciones a otras magnitudes de corriente, ya que fueron tiempos de 1500 a 2200 s; y el software no era capaz de almacenar más datos.

Como se observa en la Figura 27, a 0.2 mA se obtiene el mayor tiempo de descarga a 2174 s, una descarga lenta en comparación con otros trabajos como Davoglio et

al. (2013), donde sintetizaron un electrodo con PPy, CF y poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (poli (DMcT)), cuyo tiempo de descarga fue de 60 s. en cambio en trabajos donde han sintetizado electrodos con CF y PPy, con algún óxido metálico como Ag₂O (Karaca et al., 2020) y/o Cu₉S₈ (Liu et al., 2019) se obtuvieron tiempos de descarga entre 500 a 2000 s; aunque los óxidos metálicos sean excelentes para retener carga, el CF también es conocido por tener esa misma propiedad (Wang et al., 2020)

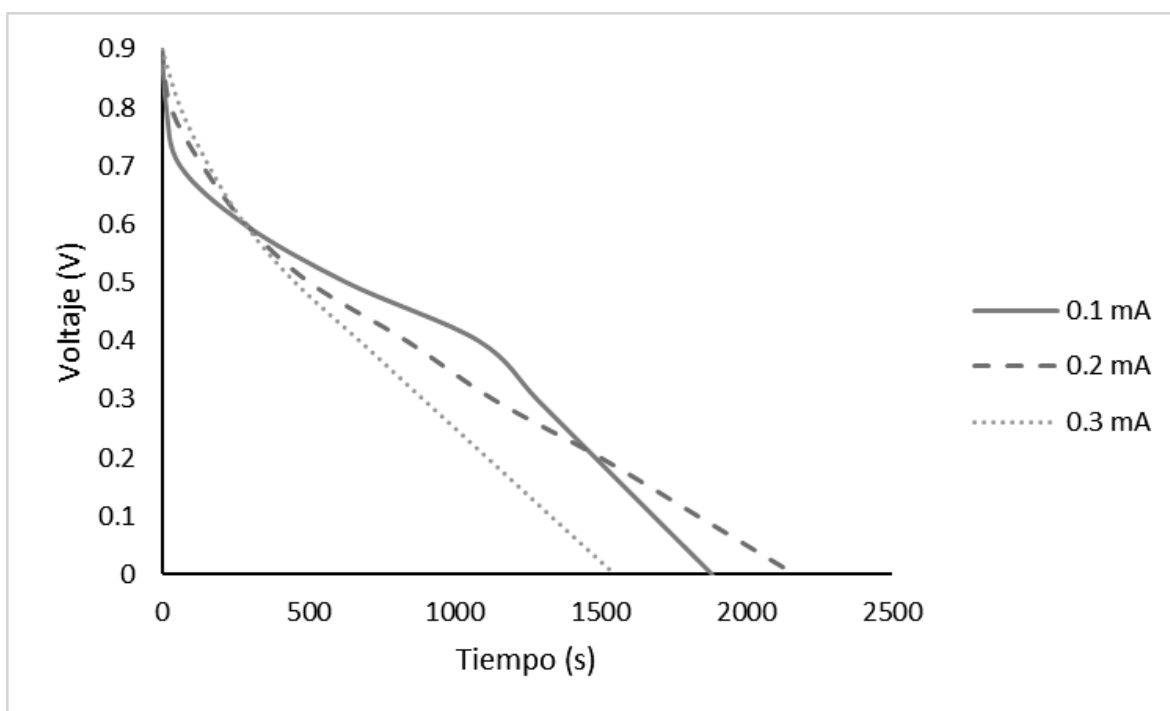


Figura 27. Curvas galvanostáticas de descarga

También se calculó la caída IR, dando como resultado 66 mV; aunque es un valor considerablemente pequeño, sin embargo, considerando que el tiempo de descarga de este trabajo es mucho mayor al trabajo que le precede, puede considerarse en buen valor de caída IR.

Asimismo, se calculó la capacitancia específica a partir de la curva de descarga a 0.2 mA, obteniendo un valor de 370.37 F g⁻¹, similar a la capacitancia obtenida en CV a una velocidad de barrido 1 mV. Las diferencias a este valor pueden deberse a diferentes factores como distintos espesores, áreas y masas, ya que se trabaja

con dimensiones pequeñas, cualquier cambio en los valores de estas variables puede ocasionar un cambio significativo. Sin embargo, ambos valores de capacitancia son cercanos por lo que es claro que existe una coincidencia entre ellos.

CONCLUSIONES

Se logró introducir la CF como colector a la muestra PPy||NBR||PPy, por polimerización *in situ*. Se caracterizó la muestra CF@PPy||NBR||PPy por SEM, el cual demostró la presencia de PPy y como a su vez, trajo consigo un aumento al espesor del CF@NBR entrecruzado. En los ensayos de tensión demostraron que el sustrato NBR se adhiere muy bien al CF, y que además tiene un índice elástico bastante elevado.

El resultado de la muestra CF@PPy||NBR||PPy demostró que la integración de la CF hubo un aumento a la degradación térmica. Se observó un pequeño aumento a la conductividad eléctrica de manera superficial. Y un aumento su capacitancia específica con respecto al trabajo que le precede, con un valor de 375.8 F g^{-1} . Lo cual se corrobora con las pruebas de cronopotenciostáticas. Las curvas galvanostáticas de descarga muestran una descarga lenta de casi 2000 segundos.

En voltametría cíclica, electrodos CF@PPy||NBR||PPy presenta un comportamiento de ánodo pseudocapacitivo. Así como presencia de reacciones farádicas, lo cual no es lo ideal en este tipo de materiales, puesto que lo ideal sería que mostrara un voltagrama con geometría rectangular. No obstante, el electrodo CF@PPy||NBR||PPy, puede desarrollar un buen papel como electrodo anódico.

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

Por cuestiones de la contingencia por el COVID19, se pudo llevar a cabo el ensamble de un dispositivo supercapacitor juntando dos electrodos de CF@PPy||NBR||PPy y estudiar su desempeño electroquímico.

En vista de que se ha buscado materiales distintos que puedan funcionar como colectores para el material PPy||NBR||PPy, sin quitarle su carácter flexible, sería un área de oportunidad, realizar un diseño para ensamblar el supercapacitor de CF@PPy||NBR||PPy. Asimismo, realizar caracterizaciones electroquímicas para evaluar su desempeño.

Además de realizar, ya con el dispositivo ensamblado, pruebas mecánicas para observar con mayor detalle su carácter flexible.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abdah, M. A. A. M., Edris, N. M. M. A., Kulandaivalu, S., Rahman, N. A., & Sulaiman, Y. (2018). Supercapacitor with superior electrochemical properties derived from symmetrical manganese oxide-carbon fiber coated with polypyrrole. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(36), 17328-17337.
2. Allen, J. B., & Larry, R. F. (2001). *Electrochemical methods fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
3. Antonio, J. L., Martins, V. L., de Torresi, S. I. C., & Torresi, R. M. (2019). QCM-D study of electrochemical synthesis of 3D polypyrrole thin films for negative electrodes in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 324, 134887.
4. Arrieta, Á. A., & Palencia, M. S. (2016). Estudio electroquímico de un biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava. *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 36(1), 26-35.
5. Bashid, H. A. A., Lim, H. N., Kamaruzaman, S., Rashid, S. A., Yunus, R., Huang, N. M., ... & Alagarsamy, P. (2017). Electrodeposition of polypyrrole and reduced graphene oxide onto carbon bundle fibre as electrode for supercapacitor. *Nanoscale research letters*, 12(1), 1-10.
6. Boccara, A. C., Fournier, D., Kumar, A., & Pandey, G. C. (1997). Nondestructive evaluation of carbon fiber by mirage-FTIR spectroscopy. *Journal of applied polymer science*, 63(13), 1785-1791.
7. Brown, G. H., & Sallee, E. M. (1967). *Química cuantitativa*. Reverté.
8. Callister, W. D. (2020). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales: Vol. I (Vol. 1)*. Reverté.
9. Castillo-Ortega, M. M., Inoue, M. B., & Inoue, M. (1989). Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole by the use of copper (II) perchlorate as an oxidant. *Synthetic metals*, 28(1-2), 65-70.
10. Chandrasekhar, P. (1999). *Conducting polymers, fundamentals and applications*.
11. Chang, Z. H., Feng, D. Y., Huang, Z. H., & Liu, X. X. (2018). Electrochemical deposition of highly loaded polypyrrole on individual carbon nanotubes in carbon nanotube film for supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 337, 552-559.

12. Chen, M., Cheng, Q., Qian, Y., He, J., & Dong, X. (2020). Alkali cation incorporated MnO₂ cathode and carbon cloth anode for flexible aqueous supercapacitor with high wide-voltage and power density. *Electrochimica Acta*, 342, 136046.
13. Chiu, H. T., Chiang, T. Y., Chang, C. Y., & Kuo, M. T. (2011). Carbon black/polypyrrole/nitrile rubber conducting composites: synergistic properties and compounding conductivity effect. *e-Polymers*, 11(1).
14. Chiu, H. T., Chiang, T. Y., Chen, L. Y., Chang, C. Y., Kuo, M. T., Wang, Y. X., & Lee, R. (2011). Characteristics, nano-dispersibility and application of conducting polypyrrole inserted into nitrile rubber by single-step in situ polymerization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(9), 873-881.
15. Choi, W. K., Park, G. Y., Kim, B. S., & Seo, M. K. (2018). Effect of silane coupling agent on the creep behavior and mechanical properties of carbon fibers/acrylonitrile butadiene rubber composites. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18(9), 6220-6227.
16. Conway, B.E. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum (1999).
17. Dayton, M. A.; Brown, J. C.; Stutts, K. J.; Wightman, R. M. (1980). *Faradaic electrochemistry at microvoltammetric electrodes*. *Analytical Chemistry*, 52(6), 946–950. doi:10.1021/ac50056a040
18. Demeter, I., Emanuil I. (2012). *Acetonitrile: Properties, Applications and Health Effects*. Nova Science Publishers, Incorporated.
19. Díaz, J. Á. M. (2012). *El carbón en la vida cotidiana/Coal in everyday life: De La Pintura Rupestre Al Ascensor Espacial/from Cave Paintings to the Space Elevator*. CreateSpace.
20. Durst, H. D., & Gokel, G. W. (1985). *Química orgánica experimental*. Reverté.
21. Ek, C. G. (1988). Correlation between interfacial interactions and internal stresses in filled high density polyethylene. *Rheologica acta*, 27(3), 279-288.
22. Genovese, M., Wu, H., Virya, A., Li, J., Shen, P., & Lian, K. (2018). Ultrathin all-solid-state supercapacitor devices based on chitosan activated carbon electrodes and polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 273, 392-401.

23. Gillespie, R. J. (1988). *Química*. Reverte.
24. Gómez Calvo, E. (2013). Síntesis de xerogeles de carbono inducida por microondas para su uso como electrodos en supercondensadores.
25. Gong, W., Fugetsu, B., Wang, Z., Ueki, T., Sakata, I., Ogata, H., ... & Endo, M. (2019). Thicker carbon-nanotube/manganese-oxide hybridized nanostructures as electrodes for the creation of fiber-shaped high-energy-density supercapacitors. *Carbon*, 154, 169-177.
26. Hepowit, L. R., Kim, K. M., Kim, S. H., Ryu, K. S., Lee, Y. M., & Ko, J. M. (2012). Supercapacitive properties of electrodeposited polypyrrole on acrylonitrile-butadiene rubber as a flexible current collector. *Polymer bulletin*, 69(7), 873-880.
27. Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., ... & Zhi, C. (2016). Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. *Nano Energy*, 22, 422-438.
28. Huitron Gamboa, J. A. (2018). *Síntesis y caracterización de supercapacitores de estados sólido basados en polimerización química in situ de polipirrol* (Tesis de doctorado, HUITRON GAMBOA, JESUS ALBERTO).
29. Huitrón-Gamboa, J. A., Encinas, J. C., Castillo-Ortega, M. M., del Castillo-Castro, T., Santacruz-Ortega, H., Rodríguez-Félix, D. E., & Manero, O. (2019). Supercapacitor based on in situ chemical synthesis of polypyrrole on rubber substrate: preparation and characterization. *Polymer Bulletin*, 76(4), 1949-1965.
30. Intratec. (2019). *Nitrile Rubber Production*. Intratec, 2019
31. Inzelt, G. (2012). *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media.
32. Ji, X., Liu, D. Y., Prendiville, D. G., Zhang, Y., Liu, X., & Stucky, G. D. (2012). Spatially heterogeneous carbon-fiber papers as surface dendrite-free current collectors for lithium deposition. *Nano Today*, 7(1), 10-20.
33. Jin, X., Wang, H., Liu, Y., Wang, H., Wang, W., & Lin, T. (2019). Hydrogen-bonding power interfacial load transfer of carbon fabric/polypyrrole composite pseudosupercapacitor electrode with improved electrochemical stability. *Applied Surface Science*, 470, 783-791.

34. Karaca, E., Gökçen, D., Pekmez, N. Ö., & Pekmez, K. (2020). Galvanostatic synthesis of nanostructured Ag-Ag₂O dispersed PPy composite on graphite electrode for supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*, 44(1), 158-170.
35. Kong, W., Wang, G., Zhang, M., Duan, X., Hu, J., & Duan, X. (2019). Villiform carbon fiber paper as current collector for capacitive deionization devices with high areal electrosorption capacity. *Desalination*, 459, 1-9.
36. Kötz, R.; Carlen, M. "Principles and applications of electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483-2498
37. Kim, I.-H.; Kim, K.-B. "Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications". *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 383-389
38. Kissinger, P., & Heineman, W. R. (Eds.). (2018). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded. CRC press.
39. Li, X.; Wei, B. "Supercapacitors based on nanostructured carbon". *Nano Energy* 2 (2013) 15-173.
40. Liu, Y. P., Qi, X. H., Li, L., Zhang, S. H., & Bi, T. (2019). MOF-derived PPy/carbon-coated copper sulfide ceramic nanocomposite as high-performance electrode for supercapacitor. *Ceramics International*, 45(14), 17216-17223.
41. Liu, Y., Zhang, B. H., Xiao, S. Y., Liu, L. L., Wen, Z. B., & Wu, Y. P. (2014). A nanocomposite of MoO₃ coated with PPy as an anode material for aqueous sodium rechargeable batteries with excellent electrochemical performance. *Electrochimica acta*, 116, 512-517.
42. Lokhande, C. D., Dubal, D. P., & Joo, O. S. (2011). Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, 11(3), 255-270.
43. Lota, G.; Centeno, T.A.; Frackowiak, E.; Stoeckli, F. "Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors". *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2210-2216.
44. Luo, W., Zhang, L., Wang, W., Ouyang, L., & Xue, H. (2019). Polyaniline-Modified Hierarchical Graphene Fiber for Ultrahigh-Performance

- Electrochemical Supercapacitor with Carbon Fiber in Core as Current Collector. *Energy Technology*, 7(11), 1900522.
45. Moreno, L. M. V. (2008). *Materiales industriales. Teoría y aplicaciones*. ITM.
 46. Nalwa, H. S. (Ed.). (2000). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Ten-Volume Set (Vol. 1)*. Academic Press.
 47. Nishino, A. (1996). Capacitors: operating principles, current market and technical trends. *Journal of power sources*, 60(2), 137-147.
 48. Nomoto, S.; Nakata, H.; Yoshioka, K.; Yacida, A.; Moneda, A. "Advanced capacitors and their application". *J. Power Sources* 97 (2001) 807-811
 49. Obreja, V.V.N. "On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material – A review". *Physica E* 40 (2008) 2596-2605.
 50. Otero, T. F., Alfaro, M., Martinez, V., Perez, M. A., & Martinez, J. G. (2013). Biomimetic structural electrochemistry from conducting polymers: processes, charges, and energies. coullovoltammetric results from films on metals revisited. *Advanced Functional Materials*, 23(31), 3929-3940.
 51. Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources*, 157(1), 11-27.
 52. Park, S. J., & Jin, J. S. (2003). Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(1), 55-62.
 53. Rahaman, M., Chaki, T. K., & Khastgir, D. (2011). High-performance EMI shielding materials based on short carbon fiber-filled ethylene vinyl acetate copolymer, acrylonitrile butadiene copolymer, and their blends. *Polymer composites*, 32(11), 1790-1805.
 54. Rezaei, F., Yunus, R., & Ibrahim, N. A. (2009). Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. *Materials & Design*, 30(2), 260-263.
 55. Sassin, M. B., Hoffmaster, A. N., Österholm, A. M., Lo, C. K., Ko, J. S., Reynolds, J. R., & Long, J. W. (2020). Integrating Solution-Processable Conducting

- Polymers in Carbon Fiber Paper: Scalable 3D Electrodes for Redox-Based Supercapacitors. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(8), 3234-3242.
56. Sato, T. (Ed.). (2019). *Science, Technology and Advanced Application of Supercapacitors*. BoD–Books on Demand.
57. Schneuwly, A., & Gallay, R. (2000, June). Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends. In *Proceeding PCIM* (Vol. 2000).
58. Shankar, U., Bhandari, S., & Khastgir, D. (2019). Carbon Black-Filled Nitrile Rubber Composite as a Flexible Electrode for Electrochemical Synthesis of Supercapacitive Polyaniline. *Polymer Composites*, 40(S2), E1537-E1547.
59. Shi, K., & Zhitomirsky, I. (2013). Influence of current collector on capacitive behavior and cycling stability of Tiron doped polypyrrole electrodes. *Journal of power sources*, 240, 42-49.
60. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2008). *Principios de análisis instrumental*.
61. Song, C., Yun, J., Keum, K., Jeong, Y. R., Park, H., Lee, H., ... & Ha, J. S. (2019). High performance wire-type supercapacitor with Ppy/CNT-ionic liquid/AuNP/carbon fiber electrode and ionic liquid based electrolyte. *Carbon*, 144, 639-648.
62. Song, Z., Duan, H., Li, L., Zhu, D., Cao, T., Lv, Y., ... & Gan, L. (2019). High-energy flexible solid-state supercapacitors based on O, N, S-tridoped carbon electrodes and a 3.5 V gel-type electrolyte. *Chemical Engineering Journal*, 372, 1216-1225.
63. Sung, Y. S., & Lin, L. Y. (2020). Systematic design of polypyrrole/carbon fiber electrodes for efficient flexible fiber-type solid-state supercapacitors. *Nanomaterials*, 10(2), 248.
64. Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
65. Wang, L., Bo, M., Guo, Z., Li, H., Huang, Z., Che, H., ... & Mu, J. (2020). Construction of ultra-stable trinickel disulphide (Ni₃S₂)/polyaniline (PANI)

- electrodes based on carbon fibers for high performance flexible asymmetric supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 577, 29-37.
66. Winter, M.; Brod, R.J. "What are batteries, fuel cells and supercapacitors". *Chem. Rev.* 104 (2003) 4245-4269.
67. Yang, C., Shen, J., Wang, C., Fei, H., Bao, H., & Wang, G. (2014). All-solid-state asymmetric supercapacitor based on reduced graphene oxide/carbon nanotube and carbon fiber paper/polypyrrole electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(5), 1458-1464.
68. Yang, H., Gong, J., Wen, X., Xue, J., Chen, Q., Jiang, Z., ... & Tang, T. (2015). Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites. *Composites Science and Technology*, 113, 31-37.
69. Yang, P., & Mai, W. (2014). Flexible solid-state electrochemical supercapacitors. *Nano Energy*, 8, 274-290.
70. Ye, K.-H.; Liu, Z.-Q.; Xu, C.-W.; Li, N.; Chen, Y.-B.; Su, Y.-Z. "MnO₂/reduced graphene oxide composite as high-performance electrode for flexible supercapacitors". *Inorg. Chem. Commun.* 30 (2013) 1-4
71. Zakaria, M. Y., Sulong, A. B., Sahari, J., & Suherman, H. (2015). Effect of the addition of milled carbon fiber as a secondary filler on the electrical conductivity of graphite/epoxy composites for electrical conductive material. *Composites Part B: Engineering*, 83, 75-80.
72. Zambudio Periago, R. (2009). Prótesis, ortesis y ayudas técnicas. *Barcelona: Editorial Elsevier Masson*.
73. Zhang, Y., Bakenov, Z., Zhao, Y., Konarov, A., Wang, Q., & Chen, P. (2014). Three-dimensional carbon fiber as current collector for lithium/sulfur batteries. *Ionics*, 20(6), 803-808.
74. Zhao, H., Hou, L., & Lu, Y. (2016). Electromagnetic shielding effectiveness and serviceability of the multilayer structured cuprammonium fabric/polypyrrole/copper (CF/PPy/Cu) composite. *Chemical Engineering Journal*, 297, 170-179.

75. Zhao, Y., Liu, B., Pan, L., & Yu, G. (2013). 3D nanostructured conductive polymer hydrogels for high-performance electrochemical devices. *Energy & Environmental Science*, 6(10), 2856-2870.
76. Zheng, J.P.; Cygan, P.J.; Jow, T.R. "Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors". *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699-2703.