

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Disertación

**Acumulador de energía Ni-Fe y sensor de temperatura producidos con la
técnica: Grafeno Inducido por Laser (LIG)
con Laser de bajo costo**

Carlomagno González Castelli

Pelotas, 2023



Carlomagno González Castelli

**Acumulador de energía Ni-Fe y sensor de temperatura, producidos con la
técnica: Grafeno Inducido por Laser (LIG)
con Laser de bajo costo**

Disertación presentada al Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais de la Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Dr. Nefthali Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

G643a González Castelli, Carlomagno

Acumulador de energía Ni-Fe y sensor de temperatura producidos con la técnica: Grafeno Inducido por Laser (LIG) con laser de bajo costo / Carlomagno González Castelli ; Neftali Lenin Villarreal Carreño, orientador ; Guilherme Kurz Maron, coorientador. — Pelotas, 2023.

64 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Acumulador de Ni-Fe. 2. Grafeno Inducido por Laser. 3. Acumulador de energía. 4. LIG. 5. Bateria. I. Carreño, Neftali Lenin Villarreal, orient. II. Maron, Guilherme Kurz, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figas Machado
CRB: 10/1612



**Acumulador de energía Ni-Fe y sensor de temperatura producidos con la
técnica: Grafeno Inducido por Laser (LIG)
con Laser de bajo costo**

por

Carlomagno González Castelli

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Maestria en Ciencia e Ingenieria de materiales

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (Orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Dr. Guilherme Kurz Maron (Coorientador)

Dr. Ciencia e Engenharia de Materiais (2021), Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Raisi Natalia Lenz Baldez

Doutor em Física pela Universidade UFSM Santa Maria (2017), Brasil

Prof. Dr. Prof. José Henrique Alano

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2013) (ênfase em metalurgia).

Pelotas, 1 de febrero de 2023

Dedicatoria

A mi esposa Ilca e hijas

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a Ilca que sin su apoyo este proceso no sería posible.

A mi Profesor Neftali L.V.Carreño por su apoyo constante e incondicional, quien desde el primer momento nos recibió de brazos abiertos. Por sus orientaciones, consejos y permitirme entrar en el mundo de la investigación donde no tenía idea de lo que era una voltametría una impedancia, un universo a descubrir, gracias Profe. sobre todo gracias por su don de gente.

A UTEC por su apoyo constante en los viajes realizados hasta la ciudad de Pelotas. Pero una institución son sus personas, sus humanos, así que vaya mi mas profundo agradecimiento a Felipe Fajardo por su seriedad, responsabilidad y compromiso con esta institución, por su apoyo constante y aliento que me ayudó a seguir adelante. Mis agradecimientos a Serrana y Daniela por las gestiones para que pudiera estar en UFPel en tiempo y forma. A Natalia Lenz por su apoyo constante e incentivo para seguir estudiando y gestionar ante la UFN el ensayo de rayos-x y a Daniel Druzian por realizarlos. A mis compañeros Richard, Anderson, Ana Paula y Ana Laura que también emprenden este viaje y siempre son fuente de inspiración para seguir adelante. A Rafael Burlon por su impulso constante y apoyo para seguir adelante, que junto con Nibia inspiran a seguir estudiando, avanzando. A M.Torres por ayudarme hacer las primeras pruebas con el laser. A M.Ubal por el apoyo. A mis compañeros de trabajo Cristiano y Jean por el apoyo constante e incentivo a seguir estudiando.

A mis compañero de UFPel Guilherme Maron, Raphael Balboni, Bruno Lopes, Maicon Pedrotti, que me han enseñado y guiado en este universo de la investigación. A Eugenia Dalibón Bähler que generosamente gestionó ante el INTI realizar las imágenes del SEM y a María de las Mercedes Pianetti por realizarlas.

EPÍGRAFE

“Cada hombre es lo que hace con lo que hicieron de él”

J.P.Sartre

Resumen

GONZÁLEZ, Carlomagno Castelli. Acumulador de energía en base a Ni-Fe y sensor de temperatura producidos con la técnica: Grafeno Inducido por Laser (LIG) con láser de bajo costo. 2023. f.60. (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

El uso del laser está cada vez mas presente en nuestra vida. Una de las aplicaciones desarrollada por la universidad de RICE en 2014 fue la producción de grafeno con estructura tridimensional porosa sobre una cinta de polyimida. El laser utilizado fue de CO₂ cuya longitud de onda es 10,6 μm y la técnica se llama Grafeno Inducido por Laser(LIG). La principal dificultad que presenta esta técnica es el acceso y el costo del laser de CO₂. Este trabajo demuestra como es posible acceder a esta técnica y producir dispositivos de bajo costo. En este caso un acumulador de energía basado en la batería de Edison de Ni-Fe y un sensor de temperatura. Si bien ya se están desarrollando dispositivos con esta técnica, como los electrodos para potenciostatos portátiles, todavía se encuentra en una etapa inicial. La demanda del mercado es muy superior a la oferta presente en este momento. Se utilizó la misma técnica por impresión laser, con un laser de longitud de onda de 450 nm, un laser de mesa de bajo costo. Sobre una cinta de Polyimida se realizó diferentes configuraciones de potencia y velocidad para calibrar la impresión. Como es sabido el grafeno es conductor y el parámetro que usamos en primer momento fue resistencia por mm. El mejor valor obtenido fué de 15,3 $\frac{\Omega}{cm}$. Verificado con un micro-ohmímetro Kelvin de cuatro puntas. Se realizó un ensayo con un DRX, difracción de rayos x. Los valores obtenidos son similares a los publicados por la universidad de RICE. Después de verificar que el material obtenido era grafeno poroso en 3D, grafeno inducido por laser LIG de aquí en mas, pasamos a la construcción de los dispositivos. El LIG esta formado por átomos de carbón y una de las propiedades de este elemento es que cambia su resistencia cuando cambia la temperatura a que está expuesto. El sensor de temperatura está construido en base a un divisor de tensión.

El otro dispositivo es un acumulador de energía en base a Ni-Fe. Se confeccionaron dos electrodos en formato de placa. En una placa se electrodepositó níquel y en la otra hierro. El electrolito utilizado fue de KOH 6 M con un separador de celulosa. Se realizaron los ensayos electroquímicos verificando que el dispositivo tiene un comportamiento similar al de una batería. Los valores alcanzados son de 30 mA de corriente máxima en tres celda conectadas en paralelo y 1,4 C de carga . Esta técnica permite el desarrollo de nuevos dispositivos de bajo costo.

ABSTRACT

González, Carlomagno Castelli. Energy accumulator based on Ni-Fe and Temperature sensor Produced to technique: Laser-induced graphene (LIG) with low-cost laser. 2022. F.56. (Em Ciência and Engenharia Dos Materiais) - Dissertation (Master's Degree in Materials Science and Engineering) - Graduate Program in Materials Sciences and Engineering, Center for Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2023.

The use of laser is increasingly present in our life. One of the applications developed by the University of Rice in 2014 was the production of graphene with a porous three-dimensional structure on a polyimide tape. The laser used was CO₂ whose wavelength is 10.6 μm and the technique is called laser-induced graphene (LIG). The main difficulty that the technique presents is the access and cost of CO₂ laser. This work demonstrates how it is possible access this technique and produce devices from below cost. This energy accumulator Case based on the Ni-Fe-Fe Edison battery and a temperature sensor. While devices are already being developed with this technique, such as electrodes for portable potentiostats, it is still in an initial stage. Market demand is far superior to the supply present at this time. The same laser printing technique was used, with a 450 nm wavelength laser, a low-cost table laser. Different power and speed configurations to calibrate printing were made on a polyimide film. As known, graphene is a conductor and the parameter we use in the first moment was resistance per mm. The best value obtained was 15.3 Ω/cm . Verified with a four-pointed Kelvin micro-ohmmeter, an test was performed with a drx, X-ray diffraction. The values obtained are similar to those published by the University of Rice. After verifying that the material obtained was 3D porous graphene, graphene undertaken by laser LIG here in Mas, we went to the construction of the propositions. LIG is formed by carbon atoms and one of the properties of this element is that it changes its resistance when it changes the temperature to which it is. The temperature sensor is built based on a voltage divider.

The other device is an energy accumulator based on Ni-Fe. Two electrodes were made in plate format. Nickel and iron were electrodeposited on one plate. The electrolyte used was KOH 6 M with a cellulose separator. Electrochemical tests were

performed verifying that the device has a behavior similar to that of a battery. The values achieved are 30mA maximum current in three cell connected in parallel and 1.4 C load. This technique allows the development of new low cost devices.

Keywords: Laser, LIG, Grafeno, Baterias de Ni-Fe, Impedancia, Voltametría.

Lista de Figuras

1. Alótropos de carbono.	22
2. (a) LIG. Con láser de CO ₂ (b) Interface LIG-Polyimida	23
3. (a) Voltametría cíclica de la batería. 3(b) Espectroscopia de Impedancia 3 (c) Carga y descarga de la batería.....	24
4. (a) Modelo de batería de Edison. (b) fábrica de baterías de NiFe(1904). (c) Curvas de carga y descarga de la batería	25
5. (a)(b)(c) aplicación de la técnica LIG	26
6. (a) Modelo de sensor fabricado con LIG. (b) Curva de calibración del sensor. (c) Voltametría de calibración.....	27
7. -(a) Espectrofotómetro infrarrojo FTIR.(b) Potenciostato Parstat MC PMC1000. (c) Fuente regulable.(d) Micro-ohmímetro AEMC modelo 6240.(e) Laser 445nm.....	30
8. Voltametría cíclica. Fuente:(MARON et al., 2020).....	31
9. EIS de un sistema perturbado con una ondas senoidal- Fuente: https://www.mdpi.com/1424-8220/21/19/6578	32
10. (a) Carga de una batería. (b) Descarga de una batería.....	32
11. (a) grafica $V=f(t)$ Carga de un capacitor. (b) Gráfica $V=f(t)$ Descarga del capacitor.....	32
12. Modelo de electrodeposición de zinc sobre un metal.....	33
13. Espectroscopía IR de la cinta de Polyimida que disponemos en plaza para realizar los experimentos.....	34
14. Espectroscopia de cinta polyimida- fuente:(PRAMODA et al., 1999)].....	35
15. Placa de grafeno inducido por láser. (b) Laser de 450 nm Fuente: imágenes propias	36
16. Primeras. Pruebas para encontrar los parámetros del láser. Fuente: imagen propia.....	36
17. a) Micro-ohmímetro kelvin 4 puntas.(b) Cuatro puntas midiendo la placa de grafeno. Fuente: imágenes propias.....	37
18. (a) Sistema de electrodeposición. (b) Placas de grafeno con Ni a la izquierda y Fe a la derecha.....	38

19. a) Imagen de LIG con aumento x50. (b) Imagen LIG con aumento x400. (c) Imagen LIG con aumento x2000 se puede apreciar la estructura de carbón que se formó y la porosidad del material. (d) Imagen LIG con aumentos x2000. (e) Imagen con aumento x2000 donde se observa la porosidad del material. (f) Análisis EDS revela la presencia de carbono en forma predominante. Fuente: imágenes propias.....	39
20. Análisis DRX de LIG Fuente: Imagen propia.....	40
21. (a) Imagen de SEM de Níquel x 50. (b) Imagen de SEM de Níquel x2000. (c) Análisis EDS evidenciando la presencia de Ni.....	41
22. (a) Imagen de SEM x 50. (b) Imagen x2000 de SEM (c) Análisis de EDS evidenciando la presencia de Fe y O. Fuente: Imágenes propias.....	41
23. Ensayo de voltametría cíclica de celda ensamblada.....	42
24. Espectroscopía de impedancia EIS.....	43
25. EIS de tres celdas conectas en paralelo. Fuente: Imagen propia.....	43
26. Carga de una celda a potencial constante. Fuente propia.....	44
27. Descarga a potencial constante. Fuente imagen propia.....	44
28. Carga y descarga de una celda. Fuente: imagen propia.....	45
29. 9 ciclos de carga y descarga tres celdas conectadas en paralelo.....	45
30. Un ciclo de carga y descarga de tres celdas conectadas en paralelo.....	46
31. a) Primer prototipo de sensor de temperatura. (b) Sensor de temperatura para instrumentarse como divisor de tensión. Fuente: imagen propia.....	47
32. Gráfica $v=f(i)$ Sensor sometido a dos temperaturas diferentes 31°C y 36°C. Fuente: imagen propia.....	47
33. - Laser de CO ₂ de 100W disponible en UTEC Fuente: Imagen propia.....	48
34. Placas de LIG que se realizaron los primeros ensayos con Mn-Fe, MnO ₂	49
35. Modelo de ensamble de cuatro celdas. Fuente: imagen propia.....	50
36. Membrana preparada con PVA-KHO después de 24h en estufa a 30°C.....	52
37. <i>Página 17</i> -guía del S.I. – NIST don. Fuente: (Thompson et al., 2008 p.17)....	52
38. Modelo de producción de LIG laser de 405 nm.F: (STANFORD et al., 2020)..	53
39. Imagen de tres celdas que fueron conectadas en paralelo.....	57
40. Grafica de descarga. $V=0,4$ V Fuente: (FORGHANI; DONNE, 2018).....	58

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

LIG – Grafeno inducido por laser
 PI- Polyimida
 Ni- Níquel
 Fe- Hierro
 CV- Voltametría cíclica
 EIS – Espectroscopia de impedancia.
 SEM - Scanning electron microscopes
 EDS- Energy dispersive spectroscopy
 FTIR- Fourier-transform infrared spectroscopy
 mV- Mili voltios
 CE- Contra electrodo
 ER- Electrodo de referencia
 C- Coulomb
 PVA- Poly(vinyl alcohol)
 cm- centímetro
 cm^{-1} – número de onda.

LETRAS GRIEGAS

λ - Longitud de onda
 Ω - Ohm

Tablas

Tabla 1- Comparación de las bandas de espectroscopia IR de PI comercial y PI teórico35

SUMARIO

1. Introducción.....	17
2. Objetivos.....	19
2.1 Objetivos general.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3. Referencias teóricas.....	20
3.1 ¿Qué es la cinta de polyimida?.....	20
3.2 ¿Qué es el grafeno?.....	20
3.3 Alótropos del grafeno.....	22
3.3.1 -Nanotubos de Carbono.....	21
3.3.2 Grafito.....	22
3.3.3 Grafeno en 3D.....	22
3.3.4. Grafeno inducido por Laser LIG.....	23
3.3.5. Carbón vs Diamante.....	23
3.4. Referencia de baterías y acumuladores de energía.....	24
3.4.1. Bateria de Ni-Fe flexible.....	24
3.4.2. Bateria de Ni-Fe patentada en 1904	25
3.4.3. Grafeno inducido por laser para almacenamiento de energía	25
3.5. Sensores construidos por LIG	26
3.5.1 Sensores en electroquímica.....	26
4. Materiales y metodología.....	28
4.1. Materiales.....	28
4.2. Procedimiento.....	28
4.3 Equipos utilizados.....	29
4.4 Técnica de análisis de datos.....	30
4.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	30
4.4.2 Ensayos con potencióstato.....	30
4.4.3. Electrodeposición.....	33
5 Resultados del acumulador de energía.....--.....	34
5.1 Verificación estructural cinta PI.....	35
5.2. Producción de LIG con láser de bajo costo.....	36

5.3. Electrodeposición Ni – Fe en placas de LIG.....	37
5.4. Preparación electrolito y sepador.....	38
5.5.2 Análisis de Rayos-X del LIG	39
5.5.3 Electrodeposición Ni en placa de LIG.....	41
5.5.4 Electrodeposición Fe en placa de LIG.....	41
5.6 Ensayos electroquímicos	42
5.6.1. Voltametría cíclica.....	42
5.6.2 EIS.....	42
5.6.3 Carga y descarga de una celda.....	44
5.6.3.1. Carga y descarga de 3 celdas conectas en paralelo.....	45
6. Resultados del sensor de temperatura.....	46
7. Discusión resultados de acumulador de energía	48
7.1 Algunas experiencias y consideraciones previas.....	48
7.1.1 Primer acumulador en base a MN-Fe.....	48
7.1.2 Electrolito de estado sólido de PVA-KOH.....	51
7.1.3 Un planteo para analizar.....	52
7.2 Verificación de la cinta de Polyimida.....	53
7.3 Análisis del LIG producido con laser de 450 nm	53
7.4 Análisis de rayos-X.....	54
7.5 Electrodeposición de Níquel en placa de LIG.....	54
7.5.1 Electrodeposición de hierro	55
7.6 Análisis de Voltametría Cíclica.....	55
7.7 Diagrama de Nyquist (EIS).....	55
7.8 Análisis de carga descarga de celda de Ni-Fe.....	56
7.9 Discusión sensor de temperatura.....	58
8. Próximos pasos.....	58
9. Conclusión.....	59
Referencias.....	60

1. INTRODUCCIÓN

Estamos viviendo un momento de la historia en el que la velocidad del cambio tecnológico se percibe día a día. El desarrollo de nuevos materiales mejora la calidad de vida en forma significativa. El área de ciencia de los materiales contribuyó y contribuye a una mejora continua de una sociedad, a generar recursos genuinos. El “saber hacer”, innovar y desarrollar nuevas tecnologías es un proceso que está relacionado con la independencia económica de una nación. Pero ese desarrollo no es posible sin inversión, sin recursos humanos (DA SILVA et al., 2020).

La demanda por energía es creciente año tras año y la necesidad de acumularla en dispositivos tanto de alta como de baja potencia demanda nuevos el desarrollo de nuevos materiales. Esa energía se convertirá tanto en energía mecánica como en información en la nube. La necesidad de censar el medio es cada vez mayor. Nuevos materiales surgen de investigaciones en los laboratorios de las universidades y laboratorios de empresas privadas. La empresa DuPont (EUA) en la década de los 60 desarrolla una cinta de Polyimida cuyo nombre comercial es Kapton su principal característica es que es resistente a temperaturas de hasta 250°C. A partir de la década de los 70 se empezó a estudiar este material en forma intensa. Diversos estudios apuntaban a que este material presenta algunas diferencias estructurales con los demás polímeros tipo nylon. En Japón (INAGAKI et al., 1989) sometieron a esta cinta a temperaturas elevadas y llegaron a la conclusión que al carbonizar la cinta se desprende oxígeno y nitrógeno, quedando prácticamente carbono. Los ensayos de rayos-X, sugerían la formación de capas hexagonales de carbono. En este trabajo se plantea que la carbonización en estado sólido puede ser relevante para la construcción de circuitos eléctricos con carbono sin grietas.

En 2004 científicos (NOVOSELOV et al., 2004) de la universidad de Manchester consiguieron aislar el grafeno en una estructura de carbón en dos dimensiones 2D, por lo que ganan el premio nobel de física en 2010.

En 2014 la universidad de RICE (EUA) (YE; JAMES; TOUR, 2019) desarrolla un nuevo material con la cinta de polyimida, al hacer incidir laser de CO₂ de longitud de onda $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ sobre la cinta kapton (Polyimida-PI) formandose un nuevo material en base a carbono (LI et al., 2016; YE; JAMES; TOUR, 2019). Los diversos

experimentos realizados con difracción de rayos-X, observación en microscopia electrónica de barrido (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), indicaron que el material formado es grafeno en una nueva estructura diferente a lo que se descubrió en 2004 en formato panel de abeja. El nuevo formato inusual de mayor energía se puede deber al rápido proceso de formación y enfriamiento del carbono. Estudios posteriores sugieren que a la molécula polyimida (PI) $C_{22}H_{10}O_5N_2$ se le extraen elementos quedando el carbono en estado de alta pureza pasando de una configuración electrónica sp^2 a sp^3 (PIMENTA et al., 2007).

Esta técnica de impresión permite el desarrollo de diferentes dispositivos como el acumulador de energía, sensores que se pueden utilizar tanto en la industria, en la medicina, en el agro, etc. Permitiendo medir una señal eléctrica o electroquímica. Se abrió un espectro de posibilidades que permitirán medir señales del ambiente y desarrollar baterías, condensadores, acumuladores de energía, etc. Uno de los inconvenientes que presentaba esta técnica es acceder a un láser de CO_2 que aun hoy día tiene un costo considerable. En 2020 la universidad de Rice y Stanford plantean la posibilidad de producir LIG con un láser de 405 nm que es un láser de bajo costo (STANFORD et al., 2020).

En este trabajo se presenta el desarrollo de un acumulador de energía basado en la batería de Thomas Edison desarrollada entre 1893 -1904 en base a níquel (Ni) e hierro (Fe) (batería de Ni-Fe). También se plantea el desarrollo de un sensor de temperatura con un divisor de tensión. Los dos dispositivos basados en la técnica LIG con un láser de bajo costo de $\lambda = 450$ nm. Los resultados obtenidos apuntan al gran potencial de esta técnica tanto para desarrollar sensores electroquímicos como para acumuladores de energía que se utilizan en dispositivos de bajo consumo. Estos dispositivos están cada vez más presentes dado la revolución que estamos viviendo con la internet de las cosas IOT.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Desarrollo de dispositivos flexibles con capacidad de almacenamiento de energía suficiente como para alimentar microcontroladores y desarrollo de sensor de temperatura basados en grafeno inducido por láser.

2.2 Objetivo específico

- Verificar que la cinta de polyimida que se utilizó en este trabajo es realmente de polyimida, la comparación se realizó por espectroscopia infrarroja con un FTIR.
- Producir grafeno con un láser de $\lambda = 450 \text{ nm}$ verificar con la técnica de rayos-X.
- Electrodepositar Ni y Fe en placas de grafeno con soporte de Polyimida.
- Observar la morfología de la superficie con SEM y analizar la composición química con EDS.
- Ensamblar el acumulador de energía Ni-Fe realizar ensayos de carga y descarga, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), voltametría cíclica (CV).
- Producir un sensor de temperatura con LIG, realizar ensayos de CV, que verifiquen el cambio de resistencia con la temperatura.

3. Referencias teóricas

3.1 ¿Qué es la cinta de polyimida?

La empresa DuPont creó la cinta de polyimida en 1968. Es un material resistente a temperaturas de 250°C, resistente a los productos químicos y resistente a la abrasión. También es aislante eléctrico, flexible y duradero. Se utiliza para el aislamiento de equipos eléctricos, para proteger cables, para sellar juntas de paneles de control, para la fabricación de componentes eléctricos, para la protección de componentes sensibles al calor, para la fabricación de cables flexibles.

La Polyimida es un material plástico termoplástico con excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y químicas. Está hecho a partir de una mezcla de ácido y polímero aromático, lo que le da una resistencia térmica y una durabilidad excepcional. Es extremadamente resistente a los aceites, grasas y solventes. Tiene una alta resistencia a la radiación ultravioleta y es resistente a los rayos-X. Estas características lo hacen ideal para una variedad de aplicaciones industriales, como el aislamiento eléctrico, el sellado de cables, la fabricación de juntas y la producción de cintas adhesivas. Además, es uno de los materiales más duraderos y resistentes disponibles en el mercado (KREUZ; EDMAN, 1998).

3.2 ¿Qué es el grafeno?

El grafeno es un material de carbono de dos dimensiones con una estructura de red hexagonal. Está formado por átomos de carbono enlazados en una red formada por hexágonos y triángulos. Esta estructura única le da al grafeno una serie de características únicas, como su resistencia y su flexibilidad. También es el material más delgado, más ligero y fuerte que se conoce, con una resistencia a la tensión que es 300 veces mayor que la del acero. El grafeno también es un excelente conductor de electricidad y calor. Estas cualidades lo hacen útil para una amplia gama de aplicaciones, desde la fabricación de dispositivos electrónicos hasta la fabricación de materiales compuestos más fuertes y duraderos. El grafeno fue descubierto en 2004 por dos científicos británicos, Andre Geim y Konstantin Novoselov (NOVOSELOV et al., 2004), que trabajaban en la Universidad de Manchester. Geim y Novoselov recibieron el Premio Nobel de Física en 2010 por su trabajo sobre el grafeno.

Una de las formas de obtener grafeno es a partir de la cinta de polyimida mediante un proceso de descomposición térmica. Esto se realiza calentando la cinta a una temperatura muy alta durante un tiempo determinado. Esto provoca que los enlaces químicos de los materiales que componen la cinta se descompongan, liberando los átomos de carbono en forma de grafeno. La fórmula de la polyimida (PI) de aquí en adelante es $C_{22}H_{12}O_3N_2$ (INAGAKI et al., 1989).

3.3 Alótropos del grafeno

3.3.1 Nanotubos de carbono

Una monocapa plana de átomos de carbono en formato de panel de abejas firmemente empaquetado forma una red bidimensional. (Novoselov et al.2007) Plantea que este material es la base para la formación de materiales grafiticos en tres dimensiones formando fulerenos, nanotubos de carbono, figura 1(a)(b)(c) Un nanotubo de carbono (CNT) es una estructura tubular con un diámetro nanométrico cuyas paredes están compuestas por capas de átomos de carbono. Los nanotubos aletados tienen una estructura helicoidal que les permite adoptar una forma alótropa del grafeno, conocida como grafeno helicoidal. Esta forma alótropa del grafeno se caracteriza por una estructura en espiral con cadenas de átomos de carbono espiraladas alrededor de un eje central común. Estas cadenas de átomos de carbono se disponen de manera helicoidal, dando lugar a una estructura conocida como nanotubo de carbono aletado. Esta estructura posee únicas propiedades físicas y químicas, lo que la hace muy interesante para una variedad de aplicaciones, desde la electrónica hasta los materiales avanzados para la investigación biomédica.

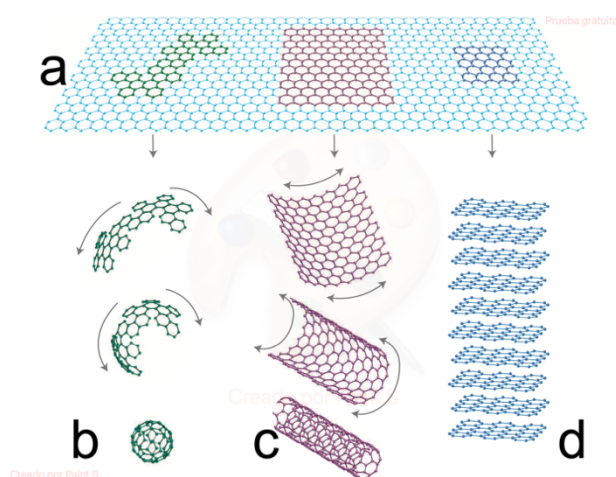


Figura 1- Alótropos de carbono(a) Grafeno (b).Fullerenos. (c)Nanotubo de carbono. (d)Grafito. Fuente:(GEIM; NOVOSELOV, 2007)

3.3.2 Grafito

Grafito es un mineral de carbono con una estructura cristalina hexagonal. Se encuentra naturalmente en forma de escamas y es el principal componente de los lápices de grafito. El grafito es un excelente conductor eléctrico y térmico, lo que lo hace útil para fabricar electrodos y dispositivos de almacenamiento de energía. También se usa como lubricante y como aditivo en materiales plásticos, pinturas y revestimientos. El grafito también se usa para fabricar lápices especiales de alta calidad.

3.3.3 Grafeno en 3 dimensiones

El grafeno en 3D se conoce como grafeno volumétrico. Se trata de un material formado por capas de átomos de carbono que se extienden en tres dimensiones, en lugar de una sola dimensión bidimensional del grafeno planar. Esto significa que el grafeno volumétrico es mucho más fuerte y resistente que el grafeno plano. Además, también es mucho mejor conductor de electricidad y calor que su contraparte bidimensional. Esto se debe a que el grafeno volumétrico tiene muchas más capas de átomos de carbono, lo que resulta en una mejor conducción de electricidad y calor. El grafeno volumétrico también se ha utilizado para crear dispositivos como sensores de presión, sensores de temperatura y resistencias.

3.3.4 Grafeno inducido por láser - LIG

El grafeno inducido por láser (LIG) es una forma de grafeno esponjoso y poroso producida mediante la exposición de una lámina de PI con una potencia óptica entre 4,5W a 4,8W, lo que resulta en una estructura en 3 dimensiones 3D, con un grado de cristalinidad que es posible verificar por un análisis de rayos-x, o por un análisis Raman. Esta estructura es más resistente y flexible que el grafeno convencional, lo que permite que el LIG se utilice en una variedad de aplicaciones, desde dispositivos electrónicos hasta materiales de construcción. Además, el LIG puede ser utilizado para mejorar la conductividad eléctrica y térmica de los materiales, lo que lo hace ideal para la fabricación de dispositivos electrónicos. Fue desarrollado en 2013 y se hizo público en 2014 figura 2(a)(b) (YE; JAMES; TOUR, 2019). Desde entonces se han realizado diversas publicaciones direccionadas a acumuladores de energía, capacitores, baterías, sensores, etc.

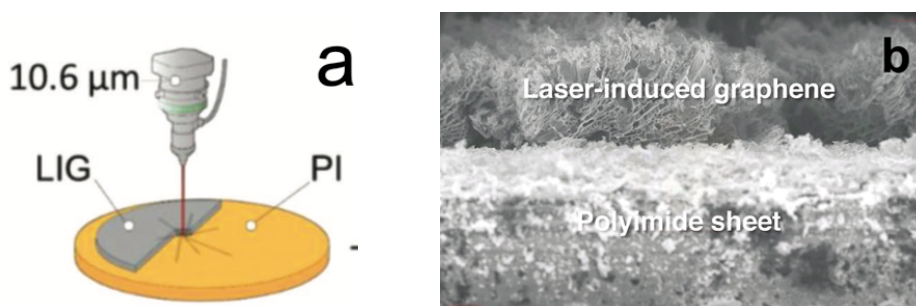


Figura 2(a) LIG. Con láser de CO2 (b) Interfaz LIG-Polyimida fuente: (YE; JAMES; TOUR, 2019)

3.3.5 Carbón vs diamante

¿Porque es tan diferente el carbón al diamante si los dos están compuestos por el mismo elemento carbono? Lo que lo hace diferente es básicamente la distribución de los átomos en el material. Podríamos decir que la distribución, la combinación de los átomos, el tipo de agrupamiento de los átomos de carbono generan características macroscópicas muy diferentes. Pensemos por un momento en la diferencia entre un diamante y el grafito o el carbono, son tan diferentes que podríamos decir que están compuestos por elementos diferentes. Sin embargo eso no es así. Están compuestos básicamente por carbono. La distribución atómica el grado de cristalinidad de un diamante, del óxido de grafeno, del grafeno, de

nanotubos de carbono, de fullerenos, etc. son diferentes. Si las características microscópicas de un material son diferentes, sus características macroscópicas también son diferentes. Alguien desavisado podría decir todos los carbones son iguales, pero eso no es así, hay que ir más a fondo y estudiar el material realizar diversos análisis para determinar el grado de cristalinidad del material, el nivel energético de la distribución de las moléculas, etc (SILVA, 1989).

3.3.6 Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno es un compuesto versátil, generalmente es producido por el método Hummers y es utilizado para construir sensores químicos, células solares, supercondensadores. Esto se debe a sus capas 2D (FARIA et al., 2017).

3.4 Referencia de baterías y acumuladores de energía

3.4.1 Batería de Ni-Fe flexible

Un ejemplo de batería de Ni-Fe fue la desarrollada por (QIU et al., 2018) apuntando a dispositivos de bajo consumo. Una de sus características importantes es que fue construida sobre un material flexible. Los resultados alcanzados fueron muy alentadores, figura 3(a)(b)(c), pero se utilizó cobaltito de níquel NiCo_2O_4 . El uso de cobalto está desestimado por el mercado dado su alto costo, difícil obtención y su alto grado de contaminación.

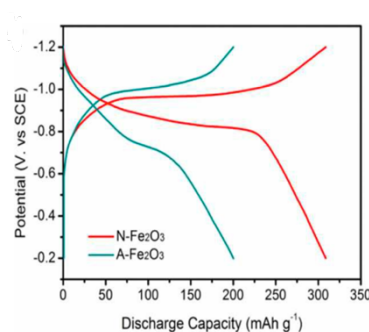


Figura 3- Carga y descarga de la batería. Fuente: QIU et al., 2018

El autor informa que los resultados son muy auspiciosos dado que alcanzó una capacidad de $134,5 \text{ mAhg}^{-1}$. El rendimiento de la batería 82% después de 2600 ciclos. La densidad de energía fue de 227 WhKg^{-1} y se alcanzó un pico de potencia de $23,4 \text{ KWKg}^{-1}$.

3.4.2 Batería de Ni-Fe patentada en 1904

En 1904 T. Edison patentó una batería en base a níquel e hierro (Ni-Fe) con electrolito de hidróxido de potasio KOH, figura 4, le llevó 10 años desarrollarla. El producto obtenido tiene muy buenas prestaciones. Es una batería robusta soporta ciclos de descarga profunda sin dañarse. Tiene una energía específica de 19-25 Wkg⁻¹ Potencia específica 100Wkg⁻¹ y una auto descarga de 20% en 30 días.

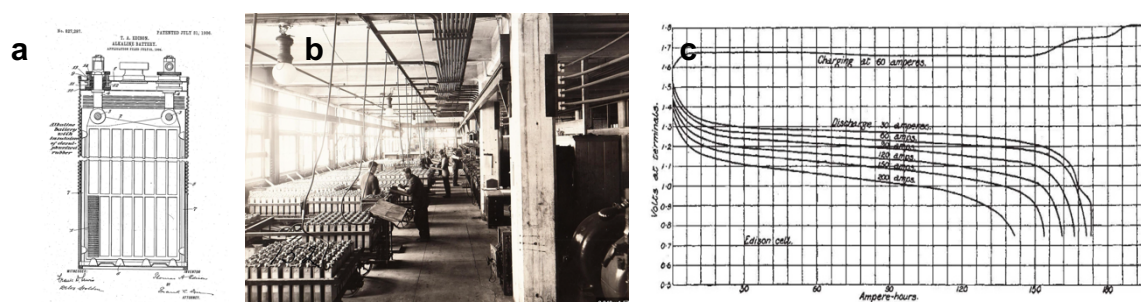


Figura 4(a) Modelo de batería de Edison.(b) fábrica de baterías de NiFe(1904).(c) Curvas de carga y descarga de la batería Fuente: ("THE EDISON ACCUMULATOR", [1904.])("ALKALINE STORAGE BAISEBS.- PATENTE-00879612", [1906])

Si bien la industria del auto eléctrico fue promisoría en su momento, dificultades como el tiempo de recarga de los automóviles le hizo perder mercado y la industria decayó. Al final, el automóvil eléctrico fue descartado a favor de los autos a combustión interna. Sin embargo, la batería de Edison sigue siendo estudiada y se ha utilizado en aplicaciones industriales, como el suministro de energía para algunos sistemas de acumuladores estacionarios (MULDER et al., 2017).

3.4.3- Grafeno Inducido por Laser para el almacenamiento de energía

Diversos investigadores de varios países: India, Japón, España, y Brasil han publicado recientemente un trabajo en conjunto (KUMAR et al., 2022) un trabajo que plantea el desarrollo de diferentes dispositivos entre ellos acumuladores de energía desarrollados con esta técnica LIG. El grafeno (LIG) a sido objeto de estudio en varias universidades y laboratorios. Sus conclusiones convergen a que tiene características bien definidas como gran área superficial, conductividad eléctrica y térmica entre otras (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NARDECCHIA et al., 2012). Estas propiedades mencionadas anteriormente son cruciales para desarrollo de tecnologías futuras (HUO et al., 2018; NOVOSELOV et al., 2012). El LIG es un

material que tiene una gran porosidad, buena conductividad y una estabilidad química y estructural que lo hacen atractivo para el desarrollo de electrodos de batería. Su fácil producción lo hacen escalable y tiene un gran potencial para ser desarrollado por la industria, por lo que en poco tiempo es posible que tengamos baterías desarrolladas con esta técnica (Yi et al., 2019). En este trabajo Yi et al. presentan un nuevo modelo de electrodo basado en la técnica LIG como se muestra en la figura 5.

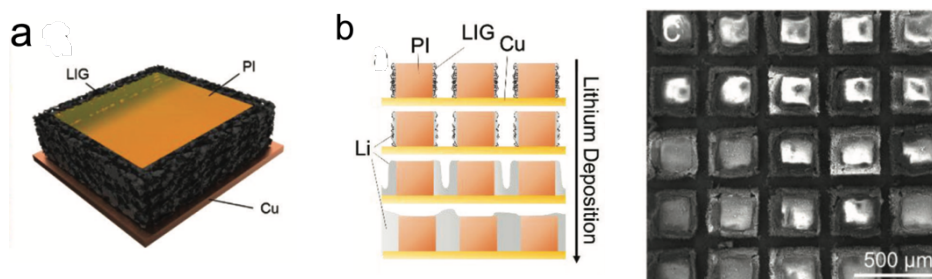


Figura 5(a)(b)(c) aplicación de la técnica LIG. Fuente: (KUMAR et al., [2022])

Los resultados presentados en este trabajo son muy promisorios dado que plantea una solución a la estabilización del ánodo de litio. Se genera una estructura cuadriculada en profundidad sobre la cintas de PI donde luego se deposita el metal a base de Li. Esa estructura actúa como colector eliminando las tensiones generadas en que se dan en una placa plana.

3.5 Sensores contruidos con LIG

3.5.1. Sensores en electroquímica

En electroquímica se utiliza un instrumento conocido con el nombre de Potenciostato. Este instrumento permite realizar diversos experimentos de bajo costo y en muchos casos son ensayos no destructivos. Esta técnica fue desarrollada por Jaroslav Heyrovský en 1925 por lo que ganó el premio nobel en 1959. La técnica que desarrolló la llamó Polarimetría, es un tipo de voltametría. La Voltametría cíclica junto con la Cronoamperometría, Coulombimetría y otras tantas, son muy utilizadas. Diversos sectores se ven beneficiados con esta técnica, desde la medicina a la industria alimentaria, pasando por el sector energético en acumuladores de energía. Esta técnica permite el desarrollo de sensores capaces de detectar diversas sustancias y cuantificarla, por ejemplo: puede detectar 1 diezmillonésima parte de 1,0g de

plomo en sangre. Otro ejemplo de aplicación moderno son los medidores de glicemia portátil. Esta técnica a groso modo consiste en perturbar un sistema, someterlo a un voltaje variable con una determinada tasa de cambio, en el orden de los mV (mili voltios) y registrar la corriente obtenida en un ciclo de ida y vuelta. De acuerdo con la forma de la gráfica obtenida, se pueden extraer características del sistema con información relevante. Hoy día se encuentran en el mercado potenciostatos portátiles que utilizan para medir electrodos similares a la figura 6. Estos electrodos se pueden construir con la técnica LIG.

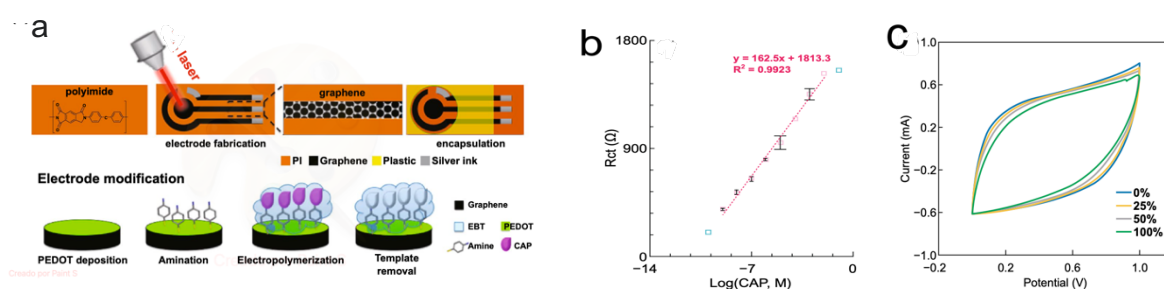


Figura 6(a)Modelo de sensor fabricado con LIG. (b)Curva de calibración del sensor. (c)Voltametría de calibración. Fuente: (BOGUE, 2014)

En la figura 6(a) se muestra un ejemplo de sensor producido con LIG. Este sensor se conecta a un potenciostato que realiza la voltametría cíclica, generando un patrón de gráfica $i=f(v)$ (intensidad en función del voltaje) como se ve en la figura 6(c). En la figura 6(b) se muestra la gráfica de calibración de la concentración de sustancia que se quiere detectar en función de la concentración molar. En el centro del electrodo (circulo negro figura 6(a)) se deposita una sustancia “A” que reaccionará en presencia la sustancia “B” que se quiere detectar. El contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (ER) son los que envuelven el círculo. Este es un ejemplo de sensor construido con la técnica LIG. Pero se pueden construir una variedad de sensores que pueden ir desde detectores de un determinado gas a detector de metales pesados, pasando por sensor de temperatura, de presión, de ondas mecánicas, etc. (BOGUE, 2014; CHUN; CHOI; PARK, 2017; NAG; MITRA; MUKHOPADHYAY, 2018; SORKIN; ZHANG, 2011).

4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

4.1 Materiales

Para el el acumulador de energía de Ni-Fe fue utilizado cinta de polyimida donde se realizó la producción de LIG con un laser de 450 nm generando dos placas de 15mm x 45mm. En una se electrodepositó níquel y en la otra placa hierro. Se utilizó un electrolito de gel de PVA-KOH basado en diversos trabajos(JHA et al., 2019; KEAWPLOY et al., 2020; SONG et al., 2020).

Los parámetros utilizados fueron:

Velocidad de desplazamiento del láser $v = 7,5 \times 10^{-1}$ m/s

Potencia laser 81% . Dado que la potencia óptica del laser según el fabricante es de $4,8 \pm 2 \times 10^{-1}$ W, el 81% es $3,8 \pm 2 \times 10^{-1}$ W

DPM - 10 Dot/mm

Para el sensor de tempertura se utilizó solo cinta de polyiamida con LIG.

4.2 Procedimiento

La secuencia lógica del procedimiento fue la siguiente:

Primero fue verificar que la cinta de polyimida realmente era de ese material. La verificación se realizó obteniendo la espectroscopia de infrarrojo a través de análisis de FTIR donde comparé con la literatura.

Luego fue obtener grafeno inducido por laser con un laser de 450 nm calibrando y logrando el foco del laser para obtener LIG con la menor resistencia por centímetro. La resistencia se verificó con medidor kelvin de cuatro puntas.

Posteriormente se realizó la electrodeposición de níquel e hierro. Se verificó la efectiva deposición de los elementos a través de análisis por EDS y se realizaron imágenes de espectroscopia atómica SEM de la superficie.

Como electrolito de gel se preparó PVA-KOH. Las proporciones fueron las siguientes: 6,0 g de PVA- 25 ml agua destilada – 3 ml de KHO 6 M (Molar), esta combinación se la llevó a 85°C por 15 minutos hasta lograr la viscosidad de un gel.

Como separador utilicé una papel de celulosa de 0,15 mm.

Se realizó el ensamblaje de la celda dispersando 3,0 g de electrolito de PVA-KOH en cada cara del acumulador. Para que la celda adquiriera firmeza utilice una cinta

adhesiva en su parte externa envolviendola, generando una estructura compacta. Posteriormente se realizó los ensayos electroquímicos de VC, impedancia EIS, carga y descarga en un potenciostato.

El sensor de temperatura consiste en una línea de LIG cuyas medidas son 1,0mm de espesor por 20 mm de largo impreso en una cinta de polyimida. La primera prueba consiste en realizar un barrido de voltaje y medir la intensidad de corriente. Similar a la VC dado que la resistencia es constante a temperatura constante la relación intensidad en función del voltaje es constante. La gráfica $i=f(t)$ tiene pendiente constante. Esta pendiente cambia en función de la temperatura a que está expuesto el sensor.

4.3 Equipos utilizados

- Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier FTIR marca Jasco, modelo 6600 (UTEC)
- Potenciostato marca AMETEK - modelo PARSTAT PMC 1000(UTEC)
- Fuente regulable Marca Siglent modelo SPD 3303x (UTEC)
- Micro-ohmímetro marca AEMC – Modelo 6240 (UTEC)
- Microscopio SEM marca Philips- Sem 505, con microsonda dispersiva de rayos X (EDS) de marca EDAX (INTI).
- Difractómetro de rayos x – marca Bruker – modelo D2 Advance, con tubo de cobre (radiación $K\alpha$ Cu = 0,15418 nm) con ángulo de 2θ de 5° a 70° (paso de 0,05 por segundo) y tensión de aceleración 30kv y corriente $i=30\text{mA}$. La biblioteca de comparación es Crystallography Open Database) (UFSM)
- Laser Led de 450 nm.
- Balanza de precisión - Balanzas analíticas - Marca RADWAG Modelo AS 220 R2 PLUS (UTEC).

Algunos de los equipos utilizados en este trabajo se muestran en la Figura 7.

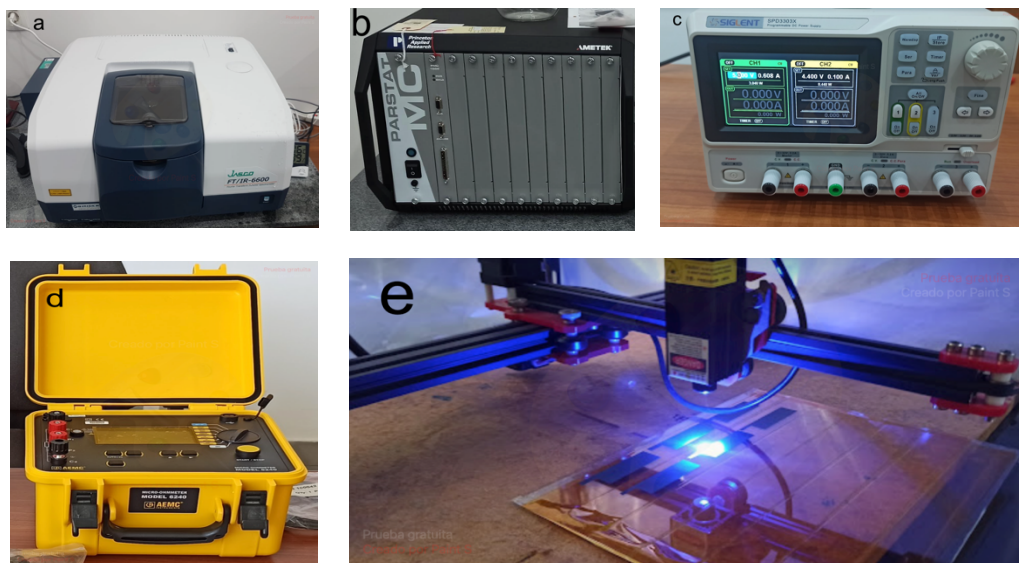


Figura 7-(a) Espectrofotómetro infrarrojo FTIR.(b)Potenciostato Parstat MC PMC1000.(c) Fuente regulable.(d) Micro-ohmímetro AEMC modelo 6240.(e) Laser led 450nm. Fuente: imágenes propias.

4.4 Técnicas de análisis de datos

4.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía es una técnica ampliamente usada para análisis de sustancias.(COURY; DILLNER, 2008; PRATI et al., 2010; WAŞ; KNITTEL; SCHOLLMEYER, 1996) Se utiliza principalmente para determinar los grupos funcionales, el análisis genera una huella molecular del compuesto. En este trabajo se utilizó la espectroscopía infrarroja para verificar que la cinta de polyimida era realmente de polyimida. Ejemplo figuras 13 y 14.

4.4.2 Ensayos con el potenciostato

- **Voltametría cíclica** es una técnica muy utilizada en dispositivos acumuladores de energía figura 8.(MARON et al., 2020). Se utiliza principalmente para evaluar la capacitancia específica en supercapacitores, permite obtener información si el sistema es capacitivo en función de la velocidad de barrido y el número de ciclos(DA SILVA et al., 2020). Básicamente consiste en someter un sistema a una diferencia de potencial variable en un determinado umbral. Se somete al sistema a un

voltaje variable de ida y vuelta mientras mide la corriente. Si el sistema es resistivo puro la gráfica es similar a la que se ve en la figura 32 presentando una relación lineal entre voltaje y corriente. Pero si el sistema presenta reacciones del tipo oxido-reducción, la gráfica presenta extremos anódicos y catódicos como se ve en la figura 8. El área interna de la gráfica está relacionada con la capacitancia o capacidad de acumular energía del sistema.

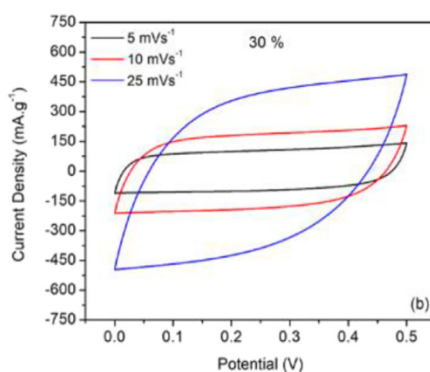


Figura 8- Voltametría cíclica.
Fuente:(MARON et al., 2020)

- **EIS espectroscopía de impedancia electroquímica**, básicamente consiste en perturbar un sistema con una señal senoidal de frecuencia variable. Generalmente se comienza con altas frecuencias y terminan con bajas frecuencias. El resultado de la gráfica figura 9, nos revela que tanto se opone el sistema al pasaje de corriente(WANG et al., 2021) las curvas esperadas son del tipo:

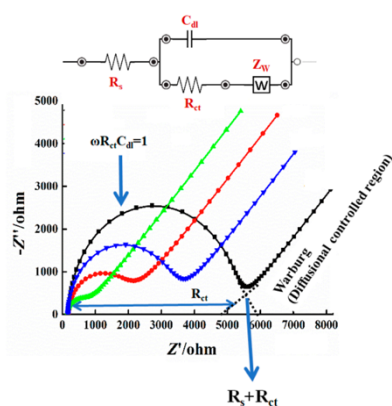


Figura 9- EIS de un sistema perturbado con una ondas senoidal-
Fuente: (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021)

- **Carga y descarga de acumuladores de energía**

Los dispositivos que acumulan energía se pueden clasificar en diferentes tipos: Capacitores, baterías, dispositivos híbridos entre baterías y capacitores, super capacitores. ¿Qué diferencia un capacitor de una batería? Un capacitor tiene la característica que puede entregar toda su energía en poco tiempo, sin embargo una batería en términos energéticos puede acumular una energía superior al capacitor, pero la libera lentamente. Ejemplo de curvas esperadas de potencial en función de la carga, para carga y descarga de una batería Figura 10(a)(b). Gráficas esperadas para carga y descarga de un capacitor Figura 11(a)(b).

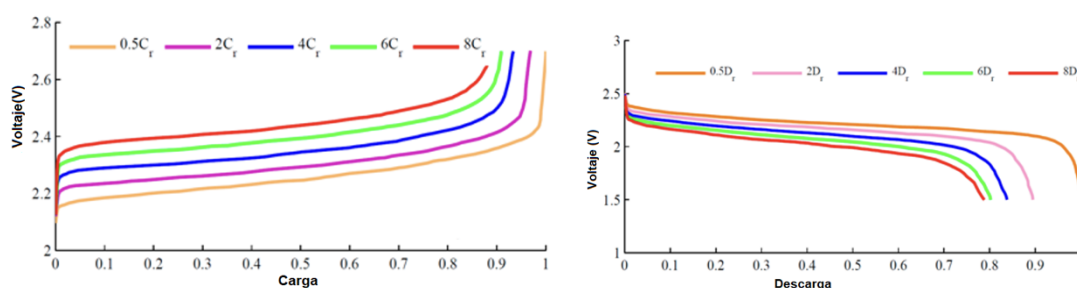


Figura 10(a) Carga de una batería. (b) Descarga de una batería Fuente: (TAMILSELVI et al., 2021)

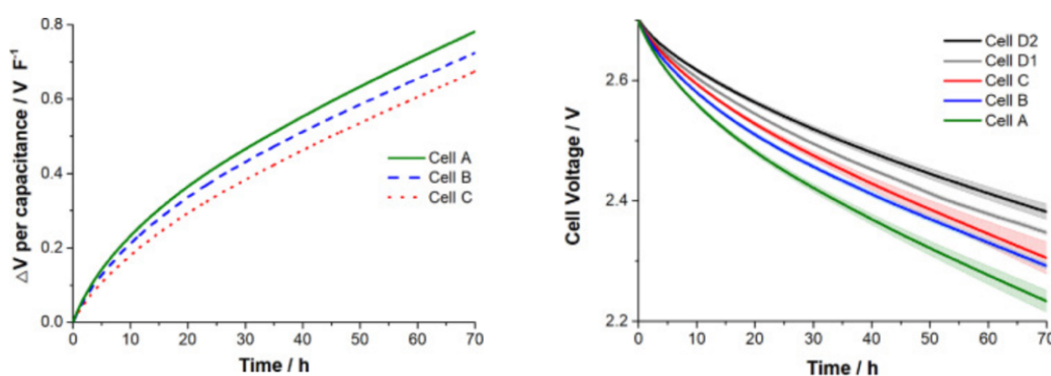


Figura 11(a) grafica $V=f(t)$ Carga de un capacitor. al., 2022)

(b) Gráfica $V=f(t)$ Descarga del capacitor. Fuente:(SHANG et

Si analizamos la forma de las gráficas de la batería figuras 10(a)(b) y condensadores figuras 11(a)(b), podemos apreciar claramente que el condensador entrega su energía acumulada de una forma abrupta. Mientras que la batería tiene una meseta donde la variación de voltaje se produce lentamente, situación ideal para una batería.

4.4.3 Electrodeposición

Es una técnica muy antigua, básicamente consiste en depositar un metal sobre otro ej.: oro sobre plata, otro ejemplo zinc sobre acero. Un modelo de la conexión se puede ver en la figura 12.

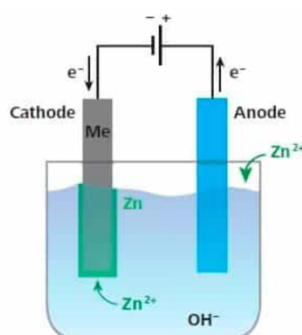


Figura 12- Modelo de electrodeposición de zinc sobre un metal. Fuente: ("Proceso de zincado: ¿qué es y qué ventajas tiene? - ferrosplanes", [2022])

En la electrodeposición se debe tener en cuenta que los electrodos se deben conectar a una batería cerrando el circuito eléctrico. A través de la corriente eléctrica se desprenden moléculas del material de sacrificio conectado al ánodo, que se depositarán en el material a recubrir. El recubrimiento es del orden de micrómetros, una capa muy fina y obedecen a las leyes de Faraday (SHANG et al., 2023). La masa del material a electrodepositar se puede calcular con las ecuaciones de Faraday. *"La cantidad de cualquier elemento (radical o grupo de elementos) liberada ya sea en el cátodo o en el ánodo durante la electrólisis, es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución"*. Fuente: (CASTILLO et al., 2008).

$$W = (I \cdot T \cdot M) / (n \cdot F) \quad [1]$$

W= cantidad de metal que se ha corroído o depositado en (g)

I = corriente en (A)

T = tiempo que dura el proceso (s)

M = masa atómica del metal (g/mol)

n = valencia del metal

F = constante de Faraday 96500 (A · s /mol)

• Resultados acumuladores de energía

En esta etapa se presentan los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio.

.1 Verificación estructural de la cinta de Polyimida.

No siempre la cintas de Polyimida que se encuentran en el mercado son realmente de Polyimida. Para verificar esta situación, lo que se hizo fue un análisis de espectroscopía de infrarrojo en un FTIR marca Jasco figura 13 y se comparó con referencias teóricas figura 14. Los espectros de las dos figuras tienen las mismas bandas espectrales, por lo que asumimos que la cinta de PI que se está trabajando es efectivamente de PI.

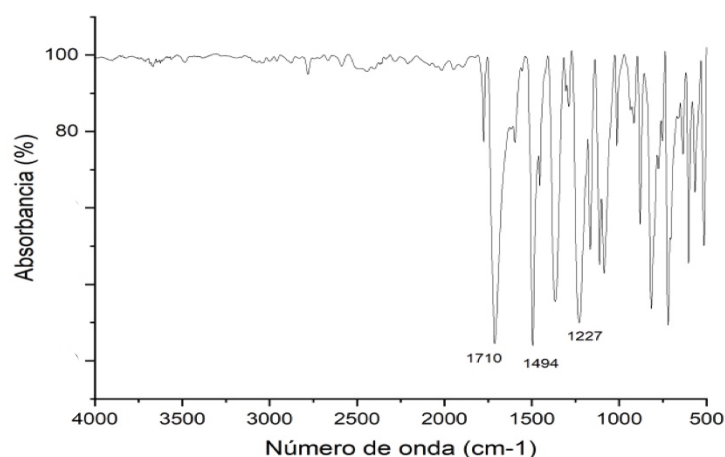


Figura 13- Espectroscopia IR de la cinta de Polyimida que disponemos en plaza para realizar los experimentos. Fuente imagen propia

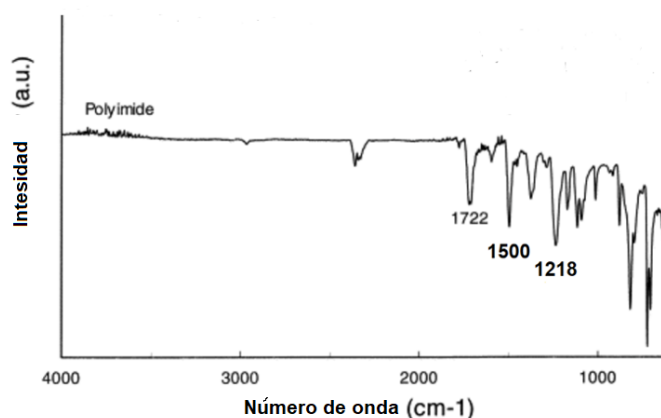


Figura 14- Espectroscopia de cinta polyimida- fuente:(PRAMODA et al., 1999)

Si bien los espectros no son idénticos, son de una similaridad que indican que están compuestos por los mismos grupos funcionales. Si bien el número de onda del pico es importante, lo mas relevante son las bandas. Las bandas en común entre los dos espectros se presentan en la tabla 1

Tabla 1 – Comparación entre bandas de los espectros IR figuras 14 y13

Bandas IR propio (cm⁻¹)	1710	1494	1227
Bandas referencia (cm⁻¹)	1722	1500	1218

5.2 Producción de LIG con laser de bajo costo

Con un laser de bajo costo se generaron placas de grafeno cuyas medidas fueron: 15,0 mm x 45,0 mm figura 15(a)(b), sobre estas placas se electrodepositaron níquel e hierro.

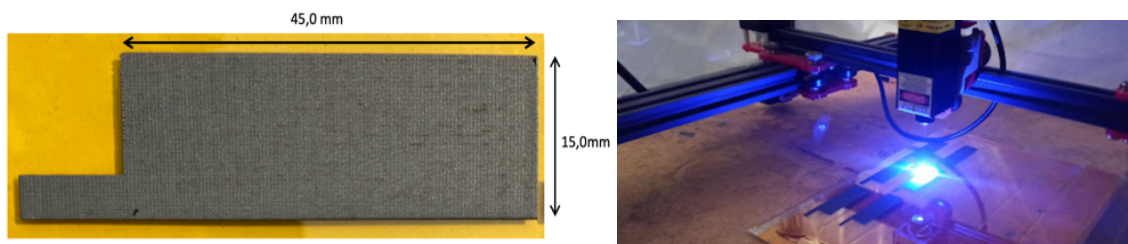


Figura 15(a) Placa de grafeno inducido por láser. (b) Laser de 450 nm Fuente: imágenes propias

Los parámetros fueron encontrados con pruebas de ensayo y error con el laser sobre una cinta de Polyimida como se muestra en la figura 16.

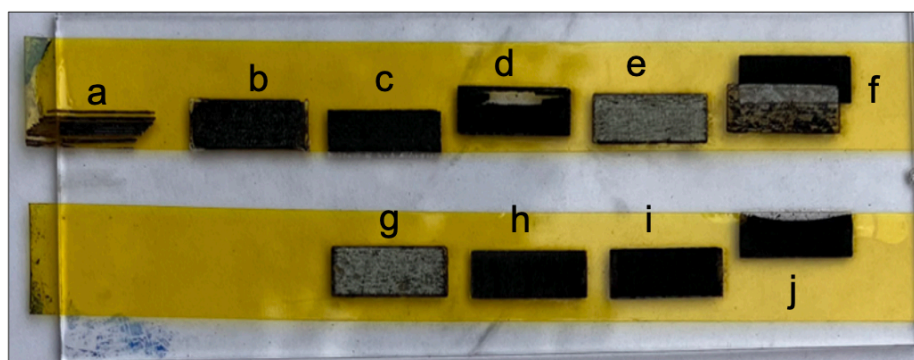


Figura 16 – Primeras. Pruebas para encontrar los parámetros de formación de LIG del láser. (a)(d)(e)(f)(g)(j) la potencia (W) del láser fue excesiva, no se formó LIG y se degradó la cinta de PI. (b)(c)(h) se formó LIG pero la resistencia obtenida no fue la mejor. (i) se formó LIG con la menor resistencia los parámetros obtenidos fueron potencia $W=10\%$ velocidad $v=100\text{mm/s}$ parámetros obtenidos con láser de CO_2 . Fuente: imagen propia

El criterio utilizado para elegir los mejores parámetros fueron: primero una inspección óptica, por momentos la potencia del láser era demasiada intensa y deterioraba la cinta, con otros parámetros no se formaba LIG. Cuando nos acercamos a la formación de LIG, se varió los parámetros lentamente, aplicando el segundo criterio: la resistencia del LIG por cm [con un multítester. Repetimos las impresiones buscando el LIG que presentaba menor resistencia por cm. Posteriormente se paso a la fabricación de las placas figura 15(a) y se midió la resistencia del material con un micro-ohmímetro kelvin de 4 puntas Figura 17(a)(b). Los mejores valores obtenidos por cm fue de $15,3 \pm 5 \times 10^{-1} \Omega$. $\pm 5 \times 10^{-1} \Omega$. En la

figura 17(a)(b) as se observa que la resistencia obtenida corresponde a una distancia de 26,0 mm.

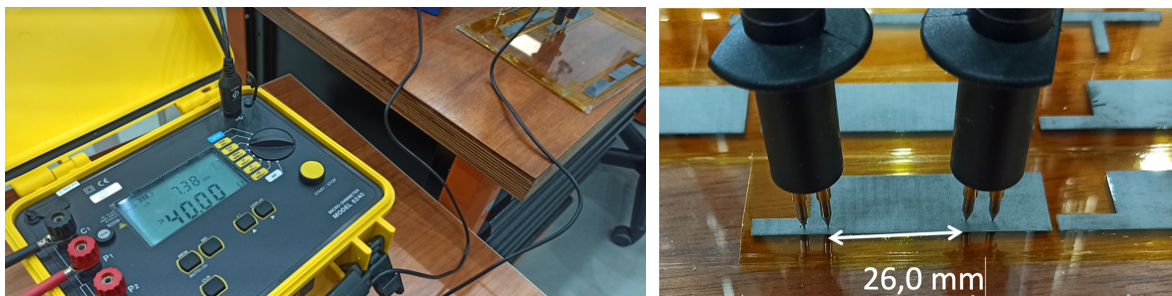


Figura 17(a) Micro-ohmímetro kelvin 4 puntas (b) Cuatro puntas midiendo la placa de grafeno.
Fuente: imágenes propias

5.3 Electrodeposición de Ni y Fe en placas de LIG

La electrodeposición de níquel se realizó con níquel como ánodo de sacrificio. Como electrolito se utilizó sulfato de níquel NiSO_4 1M. La placa de grafeno se conectó al negativo de la fuente y el níquel al positivo de la fuente. La corriente utilizada fue de 1,0 A. El circuito estuvo cerrado por 60 segundos. Figura 18(a). La electrodeposición de hierro se realizó con una placa de sacrificio de hierro conectada al positivo de la fuente. Como electrolito se utilizó sulfato de hierro FeSO_4 1M figura 18(a). La placa de grafeno se conectó al negativo. La corriente utilizada fue de 1,0 A durante 60 segundos. Los resultados lo podemos ver en la figura 18(b)

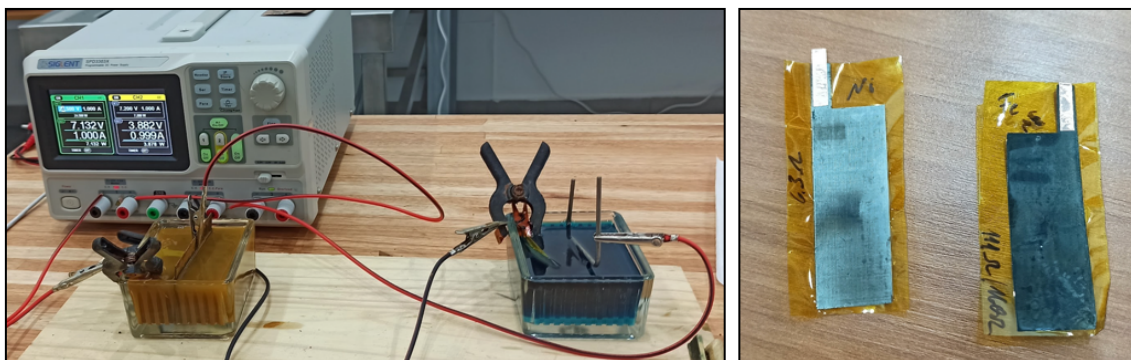


Figura 18(a) Sistema de electrodeposición
Fe a la derecha. Fuente: imagen propia

(b) Placas de grafeno con Ni a la izquierda y

5.4 Preparación del electrolito y separador

El electrolito utilizado fue hecho en base PVA-KOH. La preparación se realizó con 25 ml de agua destilada, 6,0 g de PVA. Luego se lo llevo a 85°C por 15 minutos y se le agrego 3,0 ml de KOH 6M agitando por 15 minutos más. Todo hecho en un agitador magnético.

5.5 Verificación de electrodeposición de Ni, Fe y presencia de LIG

5.5.1 Análisis del LIG en microscopio electrónico

Se realizaron observaciones en un microscopio de barrido electrónico, microscopio Philips, modelo Sem 505, que cuenta una microsonda dispersiva de rayos X (EDS) de marca EDAX. Se analizaron las placas con Ni, Fe y grafeno. Recordemos que la palabra grafeno hace referencia a una estructura de Carbono en dos dimensiones y el grafeno se produce con esta técnica LIG es un grafeno en 3D poroso. En las imágenes de las figuras 19(a)(b)(c)(d)(e), se pueden apreciar la estructura de la placa de LIG con diferentes aumentos, su porosidad y estructura 3D. En la figura 19(f) el análisis EDS revela que la placa de LIG está formada en un alto grado de carbono.

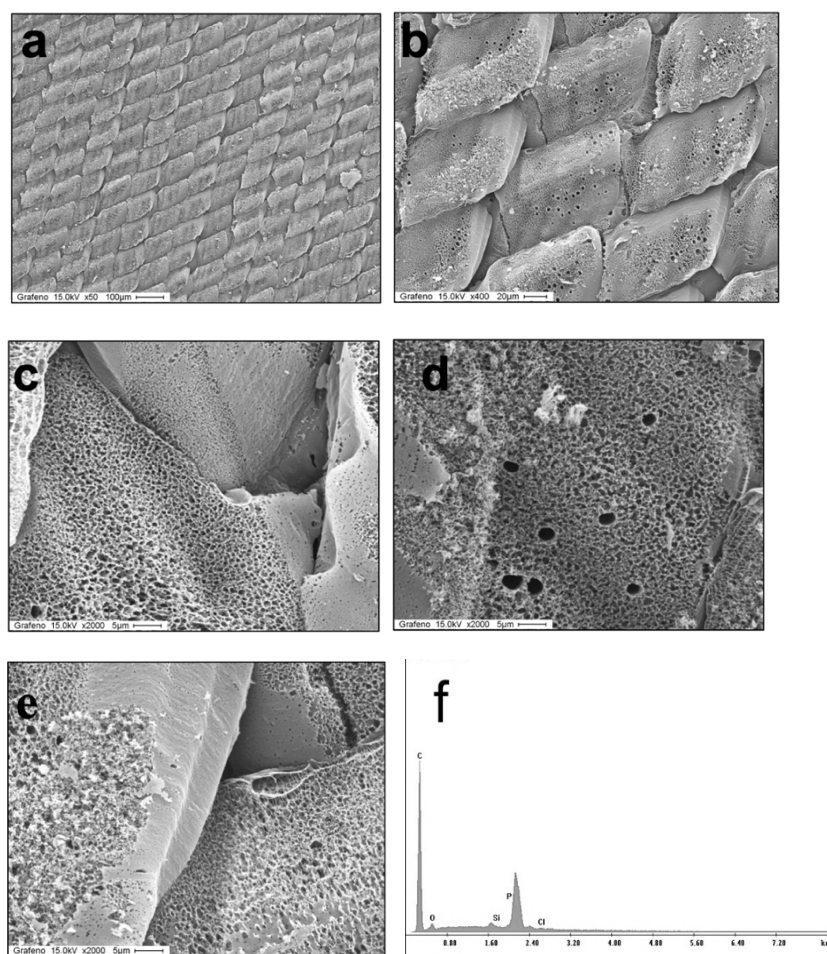


Figura 19 (a)Imagen de LIG con aumento x50. (b) Imagen LIG con aumento x400.(c) Imagen LIG con aumento x2000 se puede apreciar la estructura de carbón que se formó y la porosidad del material.(d) Imagen LIG con aumentos x2000.(e) Imagen con aumento x2000 donde se observa la porosidad del material. (f) Análisis EDS revela la presencia de carbono en forma predominante. Fuente: imágenes propias

A continuación se presenta un análisis de rayos-X DRX este análisis revela el grado de cristalinidad del material.

5.5.2 Análisis de rayos-X del LIG

Se realizó el análisis de rayos-x de LIG en difractómetro marca Bruker con tubo de cobre ($K\alpha$ = 0,15418 nm) de 5° a 70° paso de 0,05° por segundo, a 30 Kv y

30mA. La biblioteca de referencia es COD(Crystallography Open Database) los resultados se muestran en la figura 20.

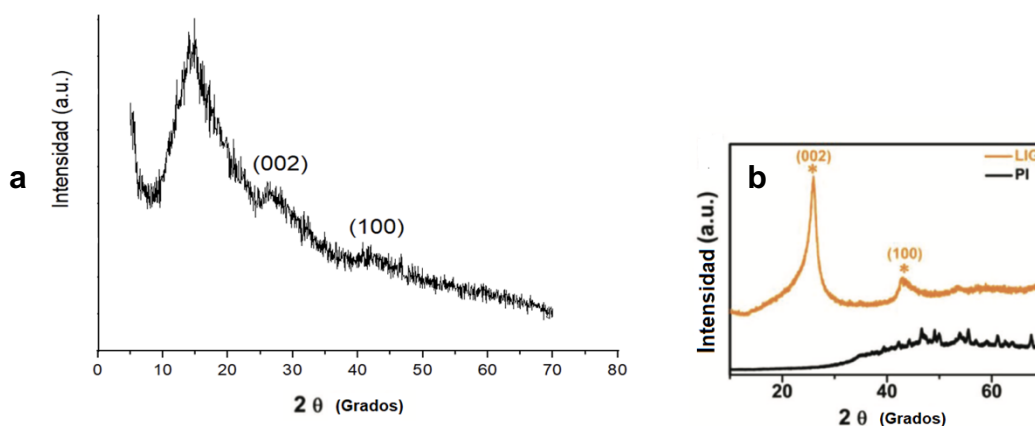


Figura 20- (a)Análisis DRX de LIG producido con láser de 450 nm Fuente: Imagen propia (b) Análisis DRX presentado por(YE et. al., 2019) del LIG fabricado con laser de CO₂ Fuente (YE et al.,2019)

El análisis DRX de la figura 20 revela una nanoestructura de carbono. Los picos entre 11 y 15 grados están relacionados con carbonos y nanoestructura como grafeno, óxido grafeno, nanotubos de carbono. El pico entre 23° y 27° está relacionado con grafito. Los picos a los 27° y 43° son similares a los presentados por la universidad de RICE (YE et al., 2019) por lo que el DRX de la figura 20(a) es similar al LIG presentado por el grupo por el grupo que descubrió el LIG.

El análisis revela que la muestra del carbono no es de naturaleza amorfa dado que presenta picos 27° y a los 43°. Estos picos revelan planos relacionados con los índices de Milller (002) relacionado con el pico de 27°. El pico a los 43° está relacionado con el índice (100).

5.5.3 Electrodeposición de Ni sobre placa de LIG

Se realizaron observaciones y análisis EDS en microscopio electrónico con el objetivo de verificar la electrodeposición de Ni, figura 21(a)(b)(c).

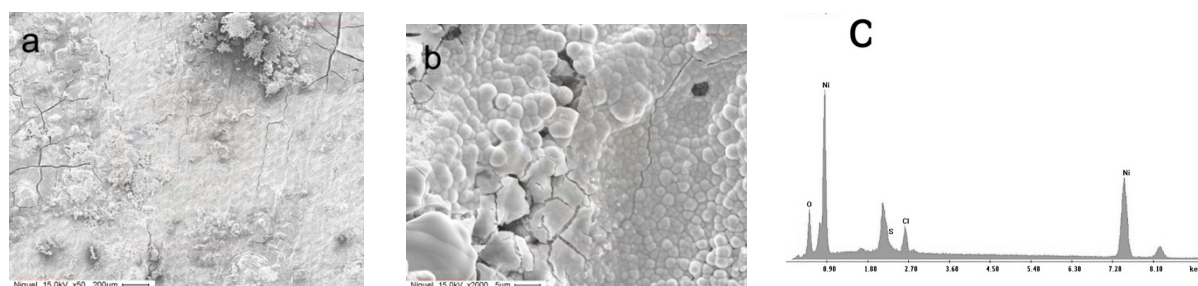


Figura 21-(a) Imagen de SEM de Níquel x 50. (b) Imagen de SEM de Níquel x2000. (c) Análisis EDS evidenciando la presencia de Ni. Fuente: imágenes propia

Se verifica la presencia de Ni que fue electrodepositado en la placa de LIG figura 21(a)(b). En la figura 21(c) se muestra la verificación por EDS de la presencia de Níquel.

5.5.4 Electrodeposición de Fe en placa de LIG

Se realizaron observaciones y análisis EDS en microscopio electrónico con el objetivo de verificar la electrodeposición de Fe, figura 22(a)(b)(c)

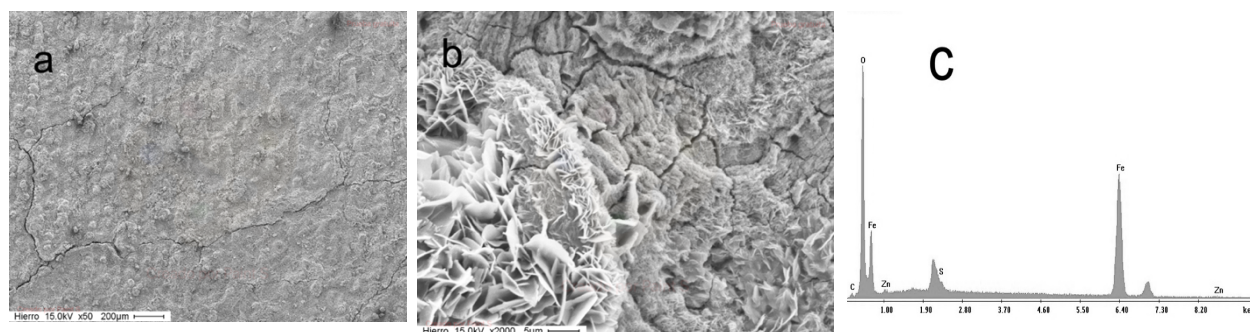


Figura 22(a) Imagen de SEM x 50. (b) Imagen x2000 de SEM (c) Análisis de EDS evidenciando la presencia de Fe y O. Fuente: Imágenes propias

Se verifica la presencia de Hierro y oxido de Hierro por EDS como se ve en la figura 22(c).

5.6 Ensayos electroquímicos

5.6.1 Voltametría cíclica

Luego del ensamble de la batería se realizó el ensayo de voltametría cíclica en un potenciostato Parstat con módulo PMC1000. El resultado se observa en la figura 23 con una velocidad de barrido de 100mV/s. Se realizaron 5 ciclos. Se puede apreciar los picos anódicos y catódicos.

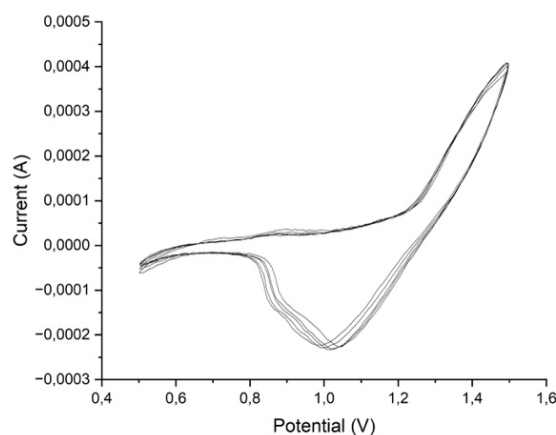


Figura 23- Ensayo de voltametría cíclica de celda ensamblada. Fuente: imagen propia

La CV de la figura 23 demuestra que el acumulador de energía presenta reacciones de oxidación y reducción dado los picos que presenta. También revela que el dispositivo tiene potencial de acumular energía entre los 0,8 V y 1,2 V porque la superficie encerrada es significativa.

5.6.2 Espectroscopia de impedancia EIS

El ensayo de EIS fue realizado en el mismo equipo que se realizó la voltametría se usaron los parámetros estándar de alta frecuencia a baja frecuencia, de 10000 Hz a 0,01 Hz. El resultado obtenido se presenta en la figura 24.

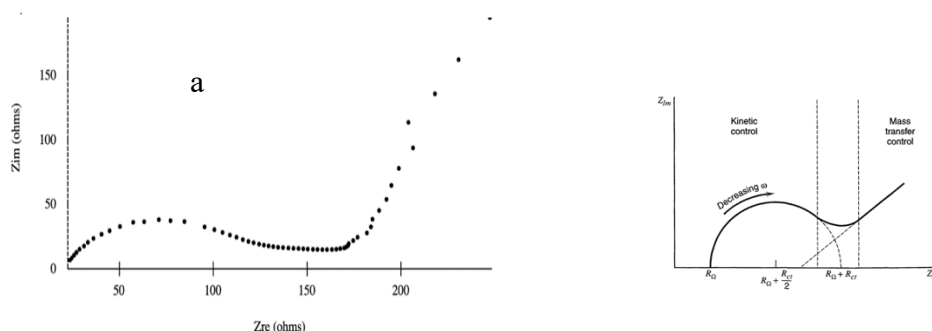


Figura 24-(a) gráfica Nyquist -Espectroscopía de impedancia EIS de una celda Ni-Fe con separador de celulosa. Fuente: imagen propia (b) Diagrama de Nyquist -Fuente: ELECTROCHEMICAL METHODS -J. Bard – p.386

Se conectaron tres celdas en paralelo y se realizó EIS los resultados se ven en la figura 25(a). Se aprecia la zona de Warburg con una inclinación de 45° similar al modelo teórico de Warburg (HUANG, 2018) la forma de la gráfica a bajas frecuencias está relacionada con los procesos de difusión y transferencia de carga en la interfaz electrodo electrolito. Un análisis canónico presentado por Warburg preve que las especies se difunden hacia la interfaz electrodo-electrolito y eso se ve representado por la recta inclinada a 45° . Es posible que las cargas difundan a través de las fisuras presentadas en las placas de níquel e hierro dado que las fisuras tienen cierta profundidad y deben facilitar la conexión permitiendo tanto la entrada como salida de carga del acumulador.

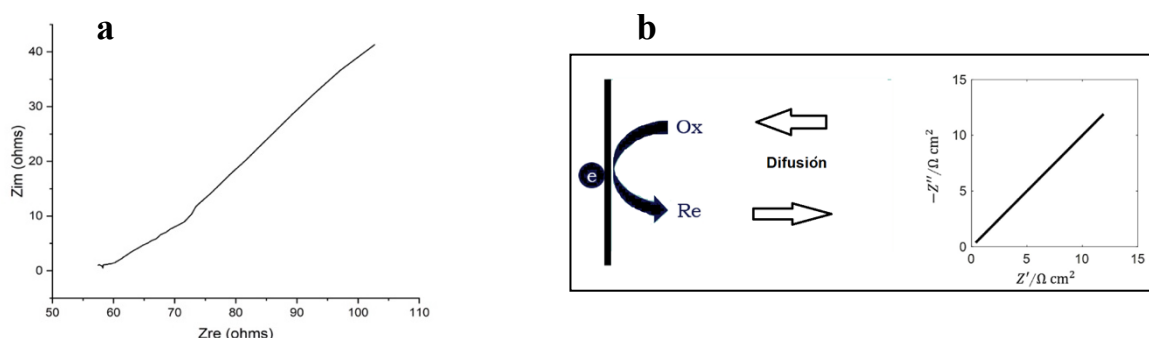


Figura 25- (a) Gráfica de Nyquist- donde se puede apreciar la zona de Warburg, de tres celdas conectas en paralelo. Fuente: Imagen propia. (b) Modelo clásico Warburg Fuente: (HUANG, 2018)

5.6.3 Carga y descarga de una celda.

La carga se realizó a potencial constante $V = 1,0 \text{ V}$. Se utilizó una celda de Ni-Fe de 15mm x 45 mm, como se muestra en la figura 26.

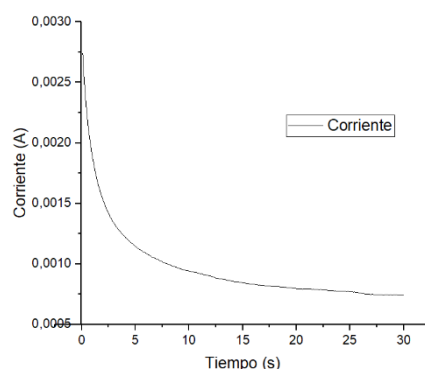


Figura 26 – Carga de una celda a potencial constante $V = 1,0 \text{ V}$. Fuente propia

Se puede apreciar la carga de una celda donde la corriente empieza en un máximo de 2,5 mA y tiende a cero en 30 segundos.

La descarga de celda de Ni-Fe a potencial constante de $V = -1,0 \text{ V}$ como se muestra en la figura 27.

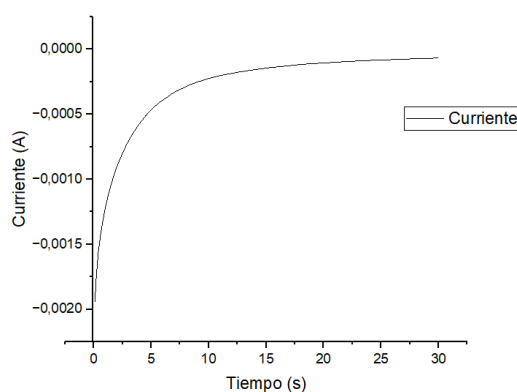


Figura 27- Descarga a potencial constante $V = -1,0 \text{ V}$. Fuente imagen propia

Se puede apreciar la descarga de la celda a voltaje negativo, la corriente es negativo porque el sentido es saliente de la celda.

Un ciclo de carga y descarga de una celda de Ni-Fe se muestra en la figura 28. Se puede apreciar un ciclo de carga y descarga de una celda.

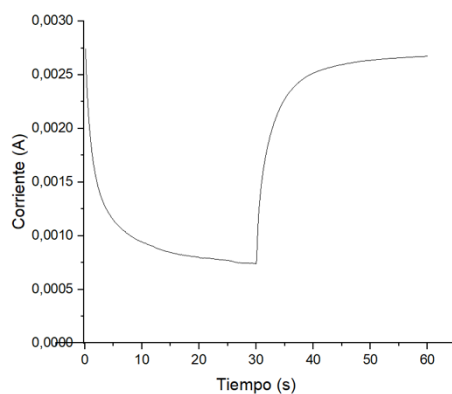


Figura 28- Carga y descarga de una celda a $V=1,0$ V carga y $V=-1,0$ V descarga. Fuente: imagen propia

Los valores de corriente máximos son del orden de 2,5 mA

5.6.3.1 Carga y descarga de 3 celdas conectadas en paralelo

Carga y descarga de tres acumuladores conectados en paralelo. Se realizaron 9 ciclos porque el estudio se encuentra en una etapa inicial figura 29. Se puede apreciar como el sistema permanece estable en los nueve ciclos de carga y descarga.

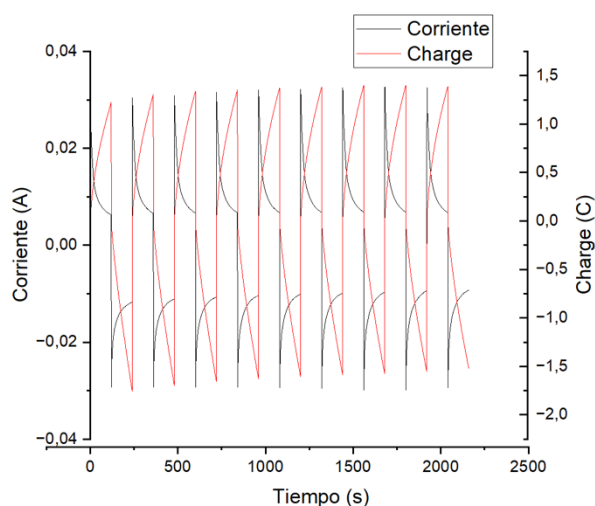


Figura 29- 9 ciclos de carga y descarga tres celdas conectadas en paralelo. Fuente: imagen propia

A continuación se presenta un ciclo de carga-descarga de tres celdas conectadas en paralelo figura 30. En la figura 30(a) se puede apreciar que la corriente alcanza valores entorno a 30 mA para la carga y la descarga. El ciclo en este caso estuvo acotado por el tiempo 120s para la carga y 120s para la descarga. El voltaje utilizado para la carga fue de $V=1,0\text{ V}$ y para la descarga de $V=-1,0\text{ V}$. En la figura 30(b) se puede apreciar que la carga del sistema alcanza valores de 1,4 C.

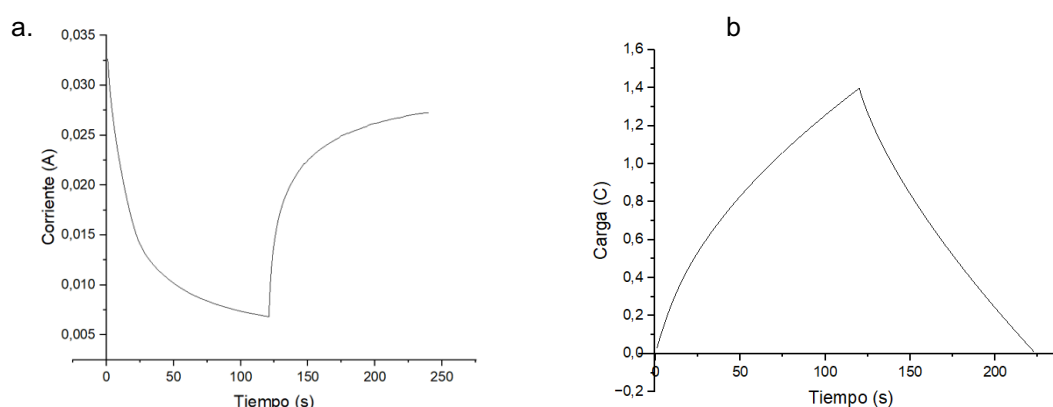


Figura 30- (a) Un ciclo de carga y descarga de tres celdas conectadas en paralelo. Se puede apreciar que la corriente máxima es de 30 mA (b) la carga alcanza 1,4 C tanto en la carga como en la descarga. Fuente: imagen propia.

El análisis de carga y descarga figura 29a presenta una diferencia de corriente entre la entrada y salida de corriente. Una posible explicación de esta situación es que la superficie entre las caras pudo haber cambiado en el proceso de carga y descarga.

6. Resultados sensor de temperatura

El primer modelo sensor de temperatura Figura 31(a) está impreso en línea recta de 20 mm de largo por 1,0 mm de ancho. El carbono como la gran mayoría de los elementos conductores, cambia su resistencia al cambiar la temperatura. La idea inicial fue: hacer circular una corriente constante por el material y medir la diferencia de potencial en sus extremos. La primera prueba que se realizó fue hacer una barradura de voltaje de 0 a 1,0 V y medir la corriente. El mismo

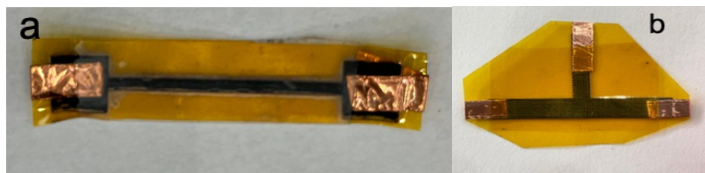


Figura 31- (a)Primer prototipo de sensor de temperatura. (b) Sensor de temperatura para instrumentarse como divisor de tensión. Fuente: imagen propia

procedimiento de voltametría cíclica, la única diferencia es que la variable dependiente en las gráfica corresponde al potencial. El resultado se presenta en la figura 32.

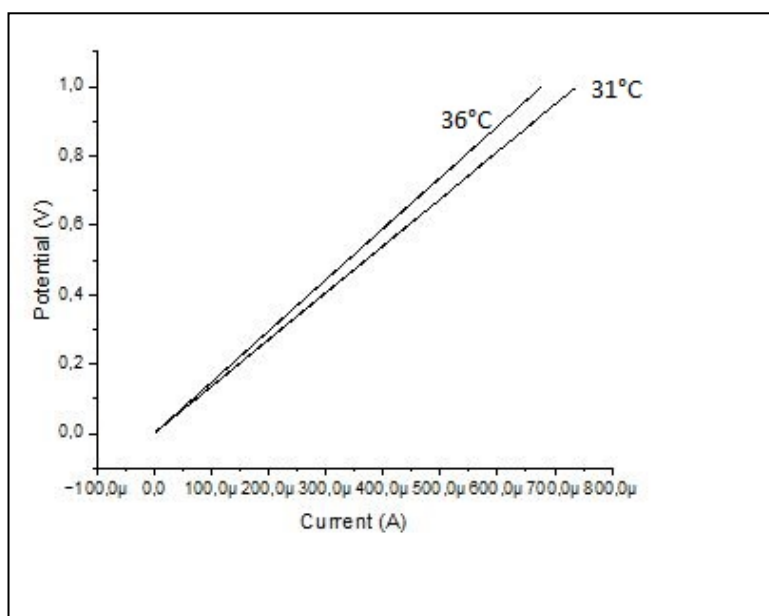


Figura 32- Gráfica $v=f(i)$ CV realizada estando el sensor a 31°C y 36°C, los resultados indican que tienen resistencia distinta, pero es el mismo material que cambio su resistencia. Fuente: imagen propia

En la figura 32 se aprecia dos gráficas superpuestas de potencial en función de la intensidad. El material el LIG en estas condiciones obedece a la ley de Ohm y con la pendiente obtenida se puede calcular la resistencia, que muda con la temperatura. Esa gráfica se realizó en el potenciostato, CV del sensor de la figura 31(a) sometido a una temperatura externa de 31°C y a 36°C. En los dos casos se estabilizó la temperatura, por lo que la resistencia del sensor permanece constante cuando la temperatura externa permanece constante.

Los parámetros de temperatura fueron 31°C temperatura ambiente en el momento que se realizó la medición. Los 36°C se obtuvieron tocando el sensor con la mano y esperando un tiempo hasta que alcance el equilibrio térmico.

7. Discusión resultados del acumulador de energía

7.1 Algunas experiencias y consideraciones previas

7.1.1 Primer acumulador en base a Mn-Fe

En las primeras etapas del desarrollo experimental de este trabajo de investigación, se implementaron algunos ensayos con materiales como manganeso e hierro. En la literatura especializada del área de acumuladores de energía y baterías se encuentran muchos trabajos con Mn y Fe como los presentados por (ZHOU et al., 2020)(CHEN et al., 2020). En el momento de iniciar los trabajos experimentales el manganeso disponible fue manganeso quelado. Es un compuesto utilizado tanto en el agro como en consumo humano para reposición de manganeso. El Hierro (Fe) en polvo es un producto abundante y fácil de obtener. El primer acumulador de energía que trabajé fue en base a Mn-Fe, las placas de LIG fueron hechas con un laser de CO₂ disponible en UTEC figura 33.



Figura 33- Laser de CO₂ de 100W disponible en UTEC
Fuente: Imagen propia

El resultado de la resistencia obtenida en las primeras placas de LIG fue de $100\Omega/\text{cm}$. Este valor fue mejorado con el laser de 450 nm donde la resistencia obtenida fue de $15,3\Omega/\text{cm}$.

En un principio se trabajó con celdas de 20 mm x 20 mm en las que se depositaba manganeso quelado en una de las placas e hierro en la otra placa. El electrolito utilizado fue KOH 6 M. El ph de este electrolito es de 13 permitiendo que el manganeso presente se separe del agente quelante. En la figura 34(a)(b)(c)(d) se presenta el desarrollo realizado en un acumulador de energía en base a Mn-Fe

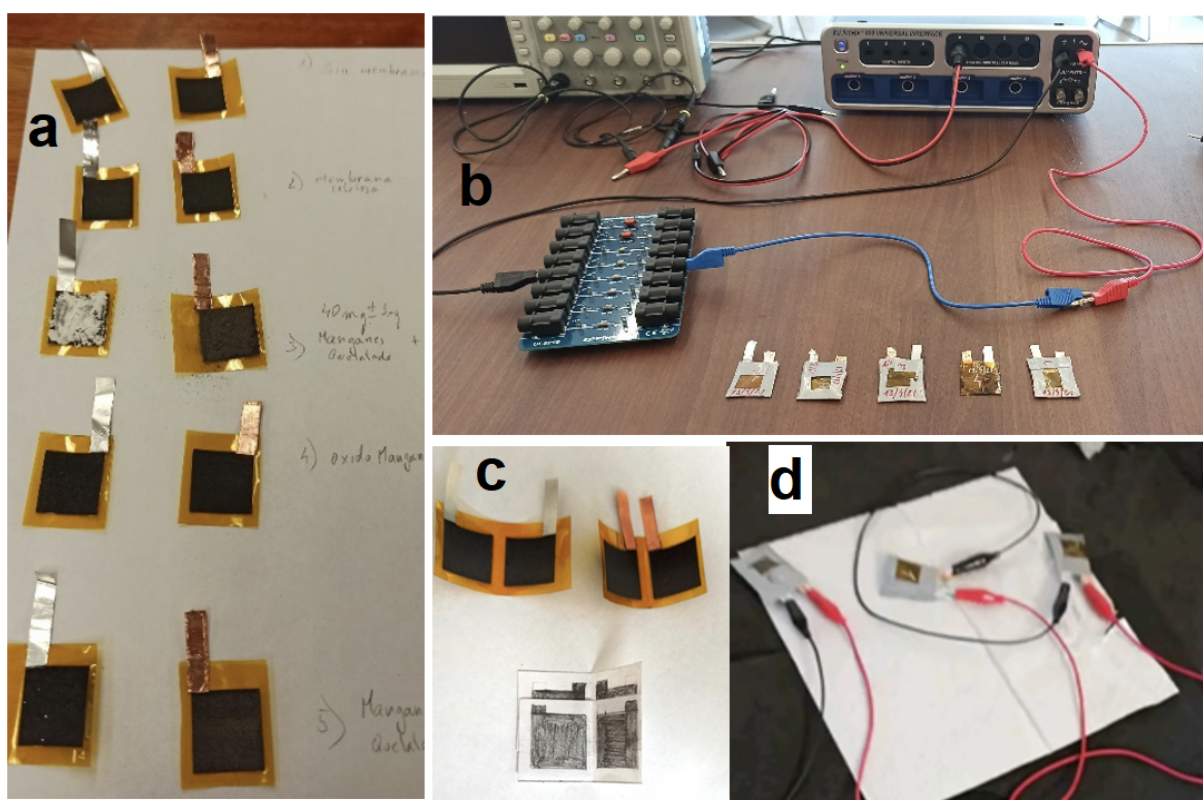


Figura 34 (a) Placas de LIG en las que se realizaron los primeros ensayos con Mn-Fe, MnO_2 , placas testigo sin productos. (b) placas ensambladas en las que se las sometió a una señal cuadrada positiva con el objetivo de cargarlas. (c) Pre ensamble de doble placa con el objetivo de aumentar la capacidad del acumulador. (d) conexión de tres celdas en serie.

Se realizaron diferentes ensayos con el objetivo de construir un acumulador de energía. Se probaron diferentes configuraciones de conexión serie y paralelo. En la figura 35 se muestra la configuración de 4 celdas ensambladas en paralelo. Fue el mejor resultado obtenido dado que la celda tenía capacidad de prender un led por algunos minutos. Uno de los problemas que no se pudo solucionar fue la

distribución homogénea tanto del manganeso quelado como del hierro en la superficie de las placas de LIG.

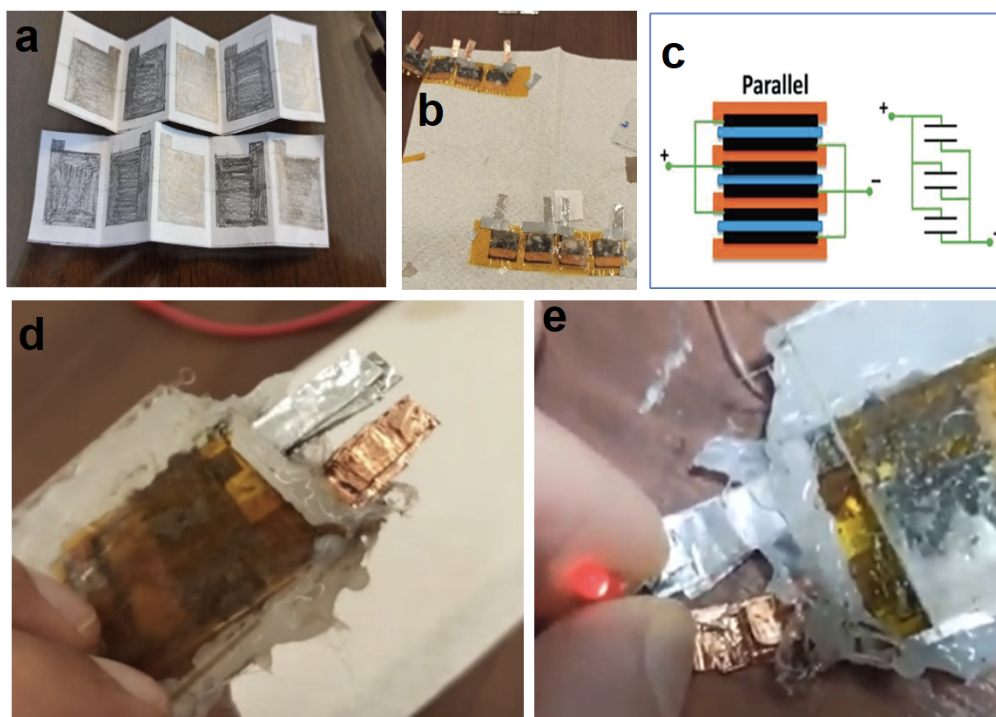


Figura 35- (a) Modelo de ensamble de cuatro celdas. Fuente: imagen propia (b) Cuatro celdas listas para ensamble Fuente: imagen propia (c) Modelo de conexión en paralelo de celdas Fuente: (YE; JAMES; TOUR, 2019) . (d) 4 celdas ensambladas. (e) Luego de cargada la celda acumulo suficiente energía para prender un led.

Uno de los problemas que no se pudo resolver y motivó el redireccionamiento de los trabajos fue el control de la deposición de materiales tanto el manganeso quelado como del hierro en polvo sobre las placas de LIG. Si bien se podía cuantificar la cantidad de masa de cada material antes de depositarlo. Cuando se depositaba, no se lograba la uniformidad, por lo que quedaba mas sustancia en una parte de las placas que en otra. Cuando se le adicionaba el electrolito KOH 6M el material adquiere una textura difícil de manipular. Otro punto que dificultó el uso de este compuesto (manganeso quelado) es que el compuesto quelante del manganeso, no era informado por el fabricante. Esto dificultó el análisis de la sustancia con sus respectivas reacción química.

7.1.2 Electrolito de estado sólido de PVA-KOH

Antes del desarrollo final, trabajé en la construcción de un electrolito de estado sólido en base a PVA-KOH.

El PVA es un polímero de cadena lineal obtenido a partir de la polimerización del ácido polivinílico. Es muy utilizado en la industria con diferentes aplicaciones dado su versatilidad y bajo costo. Es un material resistente, inerte, con una excelente capacidad de absorción de agua y una excelente estabilidad térmica. El PVA es un polímero que se usa en una variedad de aplicaciones, como los pegamentos, los revestimientos, los adhesivos y la industria farmacéutica. También se utiliza para fabricar artículos de plástico, como películas, tubos y recubrimientos de paredes. El PVA es un material seguro y no tóxico, por lo que es una opción preferida para usar en productos destinados a los niños y en productos alimenticios. Diversos trabajos de investigación se desarrollaron intentando mejorar las prestaciones de los electrolitos y las reacciones químicas como el de (SANTOS et al., 2019) y (APARICIO et al., 2019). Es un material con potencial para sustituir el electrolito líquido por un electrolito de gel en estado cuasi sólido, ideal para dispositivos flexibles de baja energía, ese es el motivo por el cual se intentó utilizar como electrolito. En este caso la idea era sustituir el separador de celulosa y el electrolito de KOH 6 M en estado líquido, por el electrolito de PVA-KOH pero los resultados no fueron expresivos. Un inconveniente que presentó este electrolito es su espesor comparado con el separador de celulosa. El separador de celulosa es por lo menos 10 veces más fino y la distancia entre las placas es un punto crítico para la acumulación de carga en el sistema. ¿Cómo fue el electrolito de PVA-KOH que se utilizó en este caso? Se mezclan 25 ml agua destilada, 2g de PVA, 3 ml de KHO 6 M. Estas proposiciones fueron basadas en los trabajos de KEAWPLOY et al., 2020; REN et al., 2020; YU et al., 2011. Luego se colocó en un agitador magnético a 85°C por 15 minutos, posteriormente se lo llevó a una estufa a 30°C por 24h y la textura se ve como muestra en la figura 36(a)(b)(c). Se cortan con tijera en el tamaño que sea necesario. En este caso se cortaron de 15mm x 45 mm que corresponde al tamaño de la placa de LIG, que se estaba trabajando.

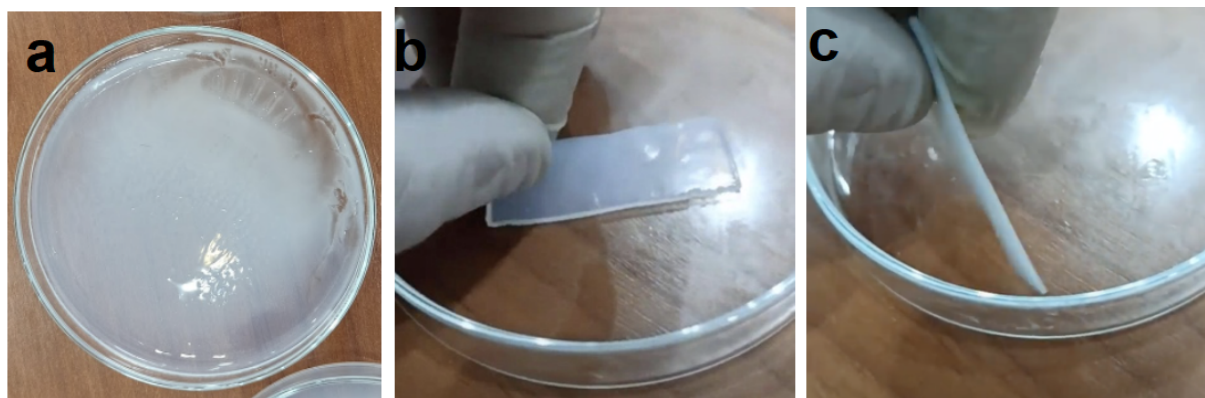


Figura 36 (a) membrana preparada con PVA-KHO después de 24h en estufa a 30°C. (b) membrana recortada en tamaño de 15mm 45 mm. (c) perfil de la membrana aproximadamente un milímetro. Fuente: imagen propia.

En una etapa posterior se pretende seguir trabajando con este producto dado su potencial como electrolito sólido, bajo costo y de fácil implementación. Se pretende cambiar las concentraciones y solucionar el problema del espesor.

7.1.3 Un planteo para analizar

Es común ver en muchas publicaciones del área electroquímica presentar la resistencia de la siguiente forma Ω/cm^2 . Esta magnitud se mide en forma indirecta, se somete dos puntos a una diferencia de potencial y se mide la corriente. Por ley de ohm se calcula la resistencia. En una superficie conductiva homogénea se puede asociar determinada resistencia por cada cm. En la Guide for the Use of the International System of Units (SI) editado por el NIST(National Institute of Standards and Technology)(THOMPSON et al., 2008 p.17 p.58) plantea como expresar la resistencia, Figura 37(a)(b).

7.5 Unacceptability of mixing information with units

a When one gives the value of a quantity, any information concerning the quantity or its conditions of measurement must be presented in such a way as not to be associated with the unit. This means that quantities must be defined so that they can be expressed solely in acceptable units (including the unit one — see Sec. 7.10).

Examples:

the Pb content is 5 ng/L	but not:	5 ng Pb/L or 5 ng of lead/L
the sensitivity for NO ₃ molecules is $5 \times 10^{10}/\text{cm}^3$	but not:	the sensitivity is 5×10^{10} NO ₃ molecules/cm ³
the neutron emission rate is $5 \times 10^{10}/\text{s}$	but not:	the emission rate is 5×10^{10} n/s
the number density of O ₂ atoms is $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$	but not:	the density is 3×10^{18} O ₂ atoms/cm ³
the resistance per square is 100 Ω	but not:	the resistance is 100 Ω/square

b

ohm centimeter ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ohm meter ($\Omega \cdot \text{m}$)
ohm circular-mil per foot	ohm meter ($\Omega \cdot \text{m}$)

Figura 37- (a) Página 17 de la guía del S.I. – NIST donde se plantea la forma correcta de expresar la resistencia. Fuente: (Thompson et al., 2008 p.17). (b) Pagina 58 de la guía del S.I. del NIST donde plantea como expresar la unidad de la resistencia. Fuente: (Thompson et al., 2008 p.58).

7.2. Verificación de la cinta de Polyimida

La verificación de la cinta de polyimida se realizó por espectroscopia. Se realizó el análisis en un FTIR de la cinta de polyimida disponible figura 13 y se comparó con la literatura figura 14. Las bandas de cada espectro son comparables indicando que se trata de un material muy similar. Podríamos asumir que la cinta disponible es efectivamente de polyimida.

7.3 Análisis del LIG producido con laser de 450 nm

Con los primeros ensayos realizados con el laser de CO₂ obtuvimos un LIG que presentaba 100 Ω por cm. Dado que la universidad de RICE y la universidad de Stanford entre otras publican un artículo (STANFORD et al., 2020) donde plantean la producción de LIG con un laser de 405 nm de bajo costo figura 38. Esto abilita a que el trabajo lo podamos realizar con un laser de 450 nm. Se realizaron las pruebas de calibración sobre la cinta de Polyimida (PI) figura 16. La resistencia obtenida con este laser por cm fue de 15,3 Ω figuras 15(a)(b) y 17((a)(b) . Logrando una mejora significativa en la conductividad del material.

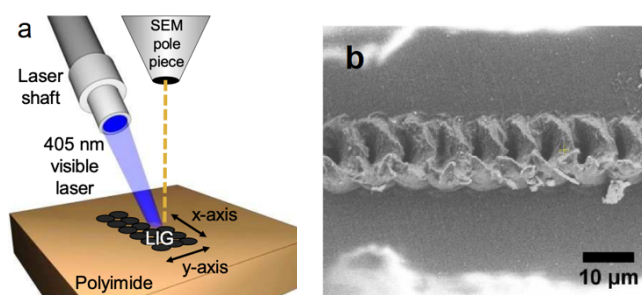


Figura 38(a) Modelo de producción de LIG con láser de 405 nm.(b) LIG producido con láser de 405 nm. Fuente: (STANFORD et al., 2020)

La resistencia informada por los autores en (STANFORD et al., 2020) es de 5 Ω/sq (CHYAN et al., 2018), 60 a 100 Ω/sq , LIN et al., 2014.. Esto indica que los resultados obtenidos en esta investigación están dentro de los parámetros esperados para un LIG de buena calidad.

Posteriormente se realizó un análisis en un SEM con sonda EDS y las imágenes se pueden apreciar en las figura 19(a)(b)(c)(d)(e)(f). Se puede apreciar en las imágenes con diferentes aumentos que van desde x50 a x2000, tanto la porosidad, la estructura tridimensional del material y en la figura 19(f) se encuentra el análisis con EDS donde se puede apreciar que el material LIG esta formado por carbono en estado de alta pureza.

7.4 Análisis de rayos-X

El análisis de rayos-x del LIG producido en este trabajo revela información sobre el grado de cristalinidad y estructuras internas del material, los picos presentes los ángulos 27° y de 43° de la figura 20(a) están en concordancia con los presentados por el dr. J.Tour y su equipo(YE et al., 2019) Figura 20(b) . El pico presente a los 15° se relaciona con materiales estructurados por natubos de carbono, oxido de grafeno.

7.5 Electrodeposición de níquel en placa de LIG

Se pudo verificar la electrodeposición de níquel en la placa de LIG, tanto por imagen de espectroscopia electrónica en un SEM marca Philips Sem 505 con sonda dispersiva EDS figura 21(a)(b)(c).

¿Cuánto metal se electrodeposito? Utilizando la ecuación de Faraday pg 32

$$W = \frac{I \cdot T \cdot M}{n \cdot F} = \frac{1,0 \cdot 60 \cdot 58,71}{3 \cdot 96500} = 0,0122g$$

Se electrodeposito 0,0122 g de níquel en una superficie de $6,75 \text{ cm}^2$.

¿Es mucho o es poco níquel? ¿Cuál es la cantidad ideal de níquel sobre la placa de LIG?

Se puede regular la cantidad de níquel que se electrodeposita cambiando la corriente de la fuente o cambiando el tiempo de la electrodeposición. Para saber la cantidad ideal de níquel hay que realizarlo experimentalmente. Construir celdas con mayor o menor cantidad de Níquel, realizar los ensayos electroquímicos CV, EIS,

carga descarga y obtener un patrón de los mejores resultados. Un primer análisis de la observación en el microscopio SEM indica que la cantidad de níquel fue excesiva dado que se observan fisuras en la superficie, se observa cierto craquelado de la superficie.

7.5.1 Electrodeposición de hierro

Se pudo verificar la electrodeposición del hierro en la superficie a través de la observación en el SEM y EDS figura 22(a)(b)(c). Para calcular cuanto hierro se depositó se utilizó la ecuación [1] de Faraday pg. 33

$$W = \frac{I \cdot T \cdot M}{n \cdot F} = \frac{1,0 \cdot 60 \cdot 55,847}{2 \cdot 96500} = 0,0174g$$

La cantidad de hierro depositada fue de 0,0174 g

Aquí aplica el mismo criterio que se analizó para el níquel. La cantidad de hierro ideal en la superficie del LIG se debe encontrar en forma experimental a través de los experimentos de CV, EIS, carga descarga.

7.6 Análisis de Voltametría Cíclica

Este análisis fue realizado a una velocidad de barrido de 100mV/s. El análisis indica que el proceso es reversible dado que se forman los dos picos oxidación y reducción y el cociente entre los picos de corrientes catódica y anódica esta entorno a 1. Si bien las curvas no quedaron rectangulares, se puede apreciar que el área de la voltametría es considerable en la zona central y no tiene un comportamiento lineal e indica que tiene potencial de acumular energía. Los picos oxidación y reducción son bien acentuados por lo que indicaría que tiene potencial de comportarse como un acumulador de energía tipo batería y no como un condensador(ZHU et al., 2018)

7.7 Diagrama de Nyquist (EIS)

El diagrama de impedancia EIS figura 24, fue realizado sobre una celda de Ni-Fe muestra que están bien definidas las zonas de control cinético y de transferencia de masa región de warburg. La celda presenta baja resistencia a frecuencias altas y

estabilidad a bajas frecuencias donde se puede apreciar la estabilidad en la zona de warburg.

En la figura 25 fueron conectadas tres celdas en paralelo y el sistema presenta estabilidad en la region de warbourg donde la gráfica presenta un ángulo aproximado de 45° .

7.8 Análisis de carga descarga de celda de Ni-Fe

Es importante resaltar en este momento que no existe un protocolo estandar para analizar acumuladores de energía, no hay un protocolo padrón para estos análisis. Esta situación es planteada por algunos científicos como H.Zanin en (DA SILVA et al., 2020) (NOORI et al., 2019). Esta aclaración se realiza porque en este trabajo, se realizó la medición de carga y descarga con la técnica de cronoamperometria. En la universidad de Newcastle (Australia), en el grupo de Química. (DONNE et. al., 2018) plantean que se puede estudiar las características de un acumulador de energia, un condensador una bateria, con la técnica de cronoamperometría.

En las figuras 26 y 27 podemos observar el proceso de carga y descarga de una celda de Ni-Fe. La corriente máxima de esta entorno a los 2,7 mA en un tiempo de 30 s. En el proceso de carga la celda fue sometida a un diferencia de potencial de $V = 1,0V$ y para la descarga se utilizó $V = -1,0V$.

En la figura 28 se puede apreciar un ciclo completo de carga y descarga. El área bajo la gráfica $i=f(t)$ corresponde a la carga total acumulada. Si bien cuando se realizo CV evidenciaba procesos de oxidación y reducción en la gráfica figura 28 $i=f(t)$ la forma de la gráfica se acerca mas a corrientes capacitvas y no tanto faradaicas.

Posteriormente se monto un sistema con tres celdas en paralelo. Se realizó carga y descarga con cronoamperometría figura 30(a) y la corriente alcanzó valores de 33 mA en la carga y 27mA en la descarga. Para la carga se utilizó un potencial de $V = 1,0V$ y para la descarga $V = -1V$. La carga máxima que se alcanzó fue de 1,4 C figura 30(b).

Con el sistema de las tres celdas conectadas en paralelo se realizó 9 ciclos de carga y descarga donde los parámetros de la celda permanecieron estables y no se apreció degradación, figura 29. En una etapa posterior se pretende aumentar la cantidad de ciclos.

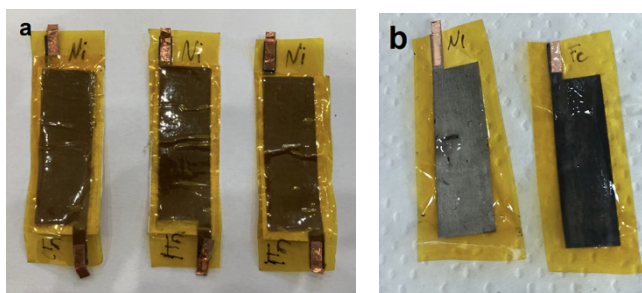


Figura 39- (a) Imagen de tres celdas que fueron conectadas en paralelo para realizar los ensayos de CV,EIS, carga-descarga. Fuente: imagen propia. (b) Pre ensamblado de una celda donde se puede apreciar el electrolito PVA-KOH Fuente: imagen propia

En la figura 39(a) se puede apreciar las celdas utilizadas en los experimentos, se conectaron en paralelo según el circuito ejemplo figura 35(c). En la figura 39(b) se puede apreciar una celda antes de ensamblar, en la cual se le deposita el electrolito de PVA-KOH en estado de gel. A esta celda se procede a colocar un separador de celulosa para ensamblarla. Los análisis indican que si bien no son muy expresivos los resultados, si son promisorios. El EIS muestra un comportamiento acorde con la literatura a fin(QIU et al., 2018)(ZHANG et al., 2019) . El acumulador presenta baja impedancia a altas frecuencias y la corriente de difusión es expresiva en la región de Warburg. Los valores de carga en la gráfica de carga en función del tiempo son valores que alcanzan 1,4 C en 120 s estos valores son promisorios y ameritan a seguir investigando. La curva de descarga del acumulador de energía de este trabajo es similar a la presentada por(FORGHANI; DONNE, 2018) donde realizan un comparativo entre los diferentes procesos de análisis para acumuladores de energía. En su trabajo utilizaron dióxido de manganeso como electrodos con un electrolito de 0.5 M K_2SO_4 .

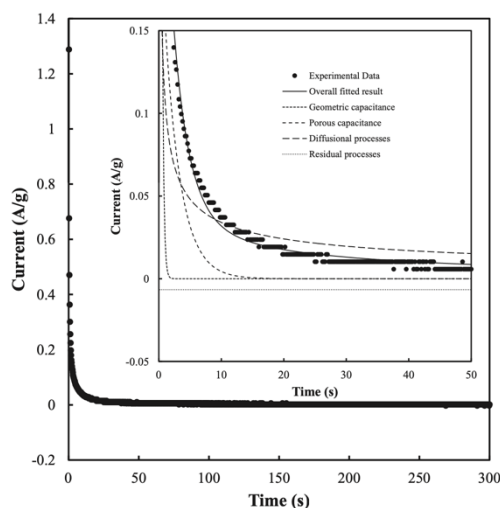


Figura 40- Grafica de descarga. El potencial utilizado es de $V=0,4$ V Fuente: (FORGHANI; DONNE, 2018)

7.9 Discusión del sensor de temperatura

El dispositivo resulta promisor dado que se pudo medir y verificar el cambio de resistencia en función de la temperatura, esto se observa en la figura 32 donde se puede apreciar las dos rectas con diferente pendiente. Cada una asociada con una determinada temperatura. Hay que seguir investigando este trabajo está lejos de culminar.

8. Próximos pasos

- Mejorar el electrolito de PVA-KOH con diferentes concentraciones.
- Envolver el acumulador de energía de forma tal que se forme un sistema cerrado.
- Preparar el sensor de temperatura y calibrarlo. Armar un circuito con un divisor de tensión y conectarlo a un microcontrolador para registrar temperaturas.
- Mejorar los análisis de carga y descarga.

9. Conclusión

El desarrollo de nuevos acumuladores de energía es cada vez mas necesarios, dada la gran demanda de dispositivos de baja potencia. En este trabajo se lograron alcanzar algunos objetivos como la verificación que la cinta de PI comercial que se trabajó. Esta cinta de PI presentaba las mismas bandas de una cinta original de PI obtenidas a traves de un análisis FTIR referenciada en la literatura. Se pudo formar LIG sobre la cinta de PI y se verificó a través de un análisis de DRX figura 20 donde se pueden apreciar los mismas bandas presentados por los investigadores que desarrollaron el LIG (YE; JAMES; TOUR, 2019). La electrodeposición de Ni y Fe se pudo verificar por imagenes de un SEM y analisis por EDS de los componenetes químicos presentados en las placas. Se realizó el ensamblaje del acumulador de energía de Ni-Fe con un electrolito de PVA-KOH 6M con un separador de celulosa. Se realizarón ensayos de CV, carga-descarga(cronoamperometría), carga en función del tiempo, en un potencióstato. El análisis de carga-descarga se realizó con una cronoamperometría a voltaje constante de $V = 1,0 \text{ V}$ para la carga y $V = -1,0 \text{ V}$ para la descarga. Las curvas son promisoras dado que el acumulador fue capaz de acumular carga y de entregarla, un comportamiento esperado para un acumulador de energía, la forma de la curva de carga y descarga no presentó la meseta esperada típica de las baterías por lo que este trabajo no está concluido. Se pretende seguir trabajando a futuro en la mejora de las concentraciones de electrodeposición de Ni e Fe. Sobretudo para que las placas con electrodeposición de Ni e Fe, no presente rajaduras, craquelados, donde las corrientes difusivas son mas expresivas. Esta es una de las posibles causas de la forma de la gráfica figura 25 donde se realizó impedancia y casi toda la gráfica quedo en la zona de Warburg. El sensor de temperatura funciono correctamente cuando fue sometido a diferentes temperaturas, su resistencia vario como se puede apreciar en la figura 32. Esta caracterisca permite que con un microcontrolador se pueda calibrar la temperatura con la variación de resistencia con un divisor de tension. Un modelo propuesto de divisor de tensión es presentado en la figura 31(b). El principal aporte de este trabajo radica en que se puedo producir un acumulador de energía de bajo costo con un laser de mesa de 450nm. Se obtuvieron cargas de 1,4 C con una corriente máxima de 30 mA. Con el sensor de temperatura se pudo registrar la variación de

resistencia al variar la temperatura. Como perspectiva futura seria interesante estudiar la mejora del electrolito para aumentar la capacidad y la acumulación de carga. Algunos aspectos que con mas tiempo se puede estudiar y mejorar son: la estabilidad del sistema cuando está en carga máxima, mejorar la tasa de autodescarga asi como también los ensayos de potencial en función de la carga. Este acumulador de energía tiene potencial para ser usado en dispositivos de baja potencia y dada la gran demanda en el mercado tiene potencial para un desarrollo industrial.

REFERENCIAS

ALKALINE STORAGE BAISEBS.- PATENTE-00879612. [s.d.].

APARICIO, G. M.; VARGAS, R. A.; BUENO, P. R. Protonic conductivity and thermal properties of cross-linked PVA/TiO₂ nanocomposite polymer membranes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 522, 15 out. 2019.

BALBONI, R. D. C. et al. An easy to assemble PDMS/CNTs/PANI flexible supercapacitor with high energy-to-power density. **Nanoscale**, v. 14, n. 6, p. 2266–2276, 10 fev. 2022.

BOGUE, R. Graphene sensors: A review of recent developments. **Sensor Review**, v. 34, n. 3, p. 233–238, 10 jun. 2014.

CASTILLO ET AL 2008. **Electrodeposición**. [s.l: s.n.].

CHEN, H. et al. Porous cube-like Mn₃O₄@C as an advanced cathode for low-cost neutral zinc-ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 813, 15 jan. 2020.

CHUN, S.; CHOI, Y.; PARK, W. All-graphene strain sensor on soft substrate. **Carbon**, v. 116, p. 753–759, 1 maio 2017.

CHYAN, Y. et al. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. **ACS Nano**, v. 12, n. 3, p. 2176–2183, 27 mar. 2018.

COURY, C.; DILLNER, A. M. A method to quantify organic functional groups and inorganic compounds in ambient aerosols using attenuated total reflectance FTIR spectroscopy and multivariate chemometric techniques. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 23, p. 5923–5932, 1 jul. 2008.

DA SILVA, L. M. et al. **Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for**

porous electrode materials. Energy Storage Materials Elsevier B.V., , 1 maio 2020.

Faria, G. S., Lima, A. M., Brandão, L. P., Costa, A. P. da, Nardecchia, S., Ribeiro, A. A., & Pinheiro, W. A. (2018). Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 22(suppl 1). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0254>

FORGHANI, M.; DONNE, S. W. Method Comparison for Deconvoluting Capacitive and Pseudo-Capacitive Contributions to Electrochemical Capacitor Electrode Behavior. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. A664–A673, 8 mar. 2018.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials** 2007 6:3, v. 6, n. 3, p. 183–191, 7 mar. 2007.

HUANG, J. Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond. **Electrochimica Acta**, v. 281, p. 170–188, 10 ago. 2018.

HUO, P. et al. A Roadmap for Achieving Sustainable Energy Conversion and Storage: Graphene-Based Composites Used Both as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reactions and an Electrode Material for a Supercapacitor. **Energies** 2018, Vol. 11, Page 167, v. 11, n. 1, p. 167, 10 jan. 2018.

INAGAKI, M. et al. **CARBONIZATION OF POLYIMIDE FILM “KAPTON”Carbon**. [s.l: s.n.].

JHA, P. K. et al. In-situ generated Mn₃O₄-reduced graphene oxide nanocomposite for oxygen reduction reaction and isolated reduced graphene oxide for supercapacitor applications. **Carbon**, v. 154, p. 285–291, 1 dez. 2019.

KEAWPLOY, N. et al. Eco-Friendly Conductive Cotton-Based Textile Electrodes Using Silver-and Carbon-Coated Fabrics for Advanced Flexible Supercapacitors. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 7, p. 8977–8986, 16 jul. 2020.

KUMAR, R. et al. Laser processing of graphene and related materials for energy storage: State of the art and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 91, p. 100981, 1 jul. 2022.

KUMAR, R. et al. **Laser processing of graphene and related materials for energy storage: New horizons and prospects**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128521000794>>. Acesso em: 2 dez. 2022.

LI, L. et al. High-Performance Pseudocapacitive Microsupercapacitors from Laser-Induced Graphene. **Advanced Materials**, v. 28, n. 5, p. 838–845, 3 fev. 2016.

LI, R. et al. Construction of Self-Supporting NiCoFe Nanotube Arrays Enabling High-Efficiency Alkaline Oxygen Evolution. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 1 dez. 2022.

LIN, J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. **Nature communications**, v. 5, 2014.

MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. **Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications**. **SensorsMDPI**, , 1 out. 2021.

MARON, G. K. et al. Electrochemical supercapacitors based on 3D nanocomposites of reduced graphene oxide/carbon nanotube and ZnS. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 836, p. 155408, 25 set. 2020.

MULDER, F. M. *et al.* (2017) "Efficient electricity storage with a battolyser, an integrated Ni-Fe battery and electrolyser", *Energy & environmental science*, 10(3), pp. 756–764. doi: 10.1039/c6ee02923j.

NAG, A.; MITRA, A.; MUKHOPADHYAY, S. C. Graphene and its sensor-based applications: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 270, p. 177–194, 1 fev. 2018.

NARDECCHIA, S. et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 2, p. 794–830, 18 dez. 2012.

NOORI, A. et al. **Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond**. **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, , 7 mar. 2019.

NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. **Nature** 2012 **490:7419**, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 10 out. 2012.

NOVOSELOV, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

PIMENTA, M. A. et al. **Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy**. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2007.

PRAMODA, \$ K P et al. **Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers**. [s.l: s.n.].

PRAMODA, \$ K P et al. **Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers**. [s.l: s.n.].

PRATI, S. et al. New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 6, p. 792–801, 15 jun. 2010.

Proceso de zincado: ¿qué es y qué ventajas tiene? - ferrosplanes. Disponível em: <<https://ferrosplanes.com/proceso-de-zincado-que-es-y-que-ventajas-tiene/>>. Acesso em: 5 dez. 2022.

QIU, W. et al. A flexible rechargeable quasi-solid-state Ni-Fe battery based on surface engineering exhibits high energy and long durability. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 8, p. 1805–1815, 1 ago. 2018.

REN, M. et al. Quasi-Solid-State Li-O₂ Batteries with Laser-Induced Graphene Cathode Catalysts. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 2, p. 1702–1709, 24 fev. 2020.

SANTOS, F.; FERNÁNDEZ, A. J.; PROF, R. **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA Y AMBIENTAL Tesis Doctoral Presentada por.** [s.l: s.n.].

SHANG, W. et al. Insight into the self-discharge suppression of electrochemical capacitors: Progress and challenges. **Advanced Powder Materials**, v. 2, n. 1, p. 100075, 1 jan. 2023.

SONG, Y. et al. Design of a high performance electrode composed of porous nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets supported on vertical graphene fibers for flexible supercapacitors. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 16, p. 6623–6634, 27 abr. 2020.

SORKIN, V.; ZHANG, Y. W. Graphene-based pressure nano-sensors. **Journal of Molecular Modeling** 2011 17:11, v. 17, n. 11, p. 2825–2830, 2 fev. 2011.

STANFORD, M. G. et al. High-Resolution Laser-Induced Graphene. Flexible Electronics beyond the Visible Limit. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 9, p. 10902–10907, 10 fev. 2020.

TAMILSELVI, S. et al. A Review on Battery Modelling Techniques. **Sustainability** 2021, Vol. 13, Page 10042, v. 13, n. 18, p. 10042, 8 set. 2021.

THE EDISON ACCUMULATOR. [s.d.].

THOMPSON, E. A.; THOMPSON, E. A.; TAYLOR, B. N. Guide for the Use of the International System of Units (SI). 2008.

WANG, S. et al. Electrochemical impedance spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, 1 dez. 2021.

WAŞ, J.; KNITTEL, D.; SCHOLLMEYER, E. The Use of FTIR Microspectroscopy for the Identification of Thermally Changed Fibers. **Journal of Forensic Sciences**, v. 41, n. 6, p. 1005–1011, 1 nov. 1996.

YE, R.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. **Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation**. **Advanced Materials**Wiley-VCH Verlag, , 4 jan. 2019.

YI, J. et al. Facile Patterning of Laser-Induced Graphene with Tailored Li Nucleation Kinetics for Stable Lithium-Metal Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 38, p. 1901796, 1 out. 2019.

YU, H. et al. Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA-KOH-KI polymer gel electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 20, p. 6881–6886, 1 ago. 2011.

ZHOU, C. et al. Laser-induced MnO/Mn₃O₄/N-doped-graphene hybrid as binder-free anodes for lithium ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123720, 1 abr. 2020.

ZHU, C. et al. Direct laser writing of graphene films from a polyether ether ketone precursor. **Journal of Materials Science** **2018 54:5**, v. 54, n. 5, p. 4192–4201, 19 nov. 2018.