

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

NANOFIBRAS CARBONIZADAS PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELECTROQUÍMICA

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO EN:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

ISRAEL MARTÍNEZ DÍAZ

ASESOR:

DR. TATHAGATA KAR

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al director del Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, Dr. Juan Carlos Hidalgo Cuéllar por brindarme la infraestructura y facilidades para realizar mi estancia de investigación y hacer posible esta tesis.

A la facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la universidad Autónoma del Estado de Morelos y a la Dra. Fernanda Morales Guzmán por dar seguimiento y gestión administrativa de esta tesis.

Al investigador y jefe de grupo de ciencia de los materiales Dr. Mohan Kumar Kesarla por darme la oportunidad y confianza de ingresar al grupo, también, por estar siempre en la mejor disposición para transmitir y aportar su conocimiento y experiencia.

A mi asesor de tesis Dr. Tathagata Kar por guiarme y darle un seguimiento constante a lo realizado durante esta investigación, además por brindarme todo su apoyo desde el inicio hasta final de todo este proceso.

A la Dra. Maura Casales–Díaz por sus consejos y experiencia brindada en laboratorio junto con el M.I.Q. José Juan Ramos–Hernández por su experiencia y apoyo en la caracterización de materiales. Además, al Dr. Naveen Kumar Reddy Bogireddy por aportar conocimiento y experiencia en este trabajo.

A mis compañeros de Laboratorio Cecilia Gonzales, Esperanza Román, Karla Calderón y Rene Ayala por todo lo que me enseñaron y hacer esta estancia más amena.

Por fin, a mi familia y compañeros, principalmente a mis padres Guillermo Martínez y Yolanda Díaz por el esfuerzo que hacen todos los días para brindarme todo lo necesario para seguir cumpliendo mis metas. A mis hermanos y sobrinos por brindarme su apoyo y siempre acompañarme en el proceso.

Esta investigación fue parcialmente financiada por la DGAPA–UNAM, Proyecto PAPIIT No. IN211523.

RESUMEN

El rápido avance tecnológico en el estilo de vida de los seres humanos ha llevado a la fabricación de una amplia variedad de dispositivos de almacenamiento de energía que pueden satisfacer eficientemente las crecientes demandas energéticas de la sociedad. En la actualidad, los capacitores eléctricos de doble capa (EDLCs por sus siglas en inglés) o supercapacitores han despertado un enorme interés en la investigación debido a sus superiores propiedades de almacenamiento de energía. Para mejorar el rendimiento de los supercapacitores, es imprescindible optimizar las propiedades (por ejemplo, área superficial, conductividad, etc.) de los materiales que se utilizan como electrodos para aumentar la capacitancia. En este trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN)-polivinilpirrolidona (PVP) incorporadas con partículas de imidazolato zeolítico (ZIF-8) cultivadas *in-situ*. Las nanofibras de PAN/PVP/ZIF-8 preparadas se someten a carbonización a altas temperaturas (>700 °C) y el carbono resultante se investiga para aplicaciones en supercapacitores. La presencia de las partículas de ZIF-8 en las nanofibras de PAN/PVP se confirma a partir de los patrones de difracción de rayos-X y las correspondientes imágenes de microscopio electrónico de barrido también mostraron una distribución homogénea de las partículas de ZIF-8 en las nanofibras poliméricas. Según los resultados electroquímicos obtenidos, el carbono obtenido a partir de nanofibras de PAN/PVP/ZIF-8 a 800 °C presenta una capacitancia específica máxima de 180.69 F g⁻¹ a una densidad de corriente aplicada de 0.25 A g⁻¹. Al mismo tiempo, este material de carbono también muestra una excelente estabilidad electroquímica con una retención de capacitancia del 100% hasta 5,000 ciclos de carga-descarga galvanostática. Se observa un drástico incremento de la capacitancia específica debido a la incorporación de partículas de ZIF-8 en las nanofibras de PAN/PVP.

ABSTRACT

The rapid technological advancement in the lifestyle of human beings has led to the fabrication of a wide variety of efficient energy storage devices those can meet the rising energy demands of the society. In the present times, electric double layer capacitors (EDLCs) or supercapacitors have attracted huge research interest because of their superior energy storage properties. To improve the performance of the supercapacitors, it is imperative to optimize the properties (*for e.g.*, surface area, conductivity, etc.) of electrode materials for improving the capacitance. In this work, the synthesis and characterization of polyacrylonitrile (PAN)–Polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofibers incorporated with *in-situ* grown zeolitic imidazolate framework (ZIF–8) particles is reported. The as-prepared PAN/PVP/ZIF–8 nanofibers are subjected to carbonization at high temperatures (>700 °C) and the resulting carbon material is investigated for supercapacitor applications. The presence of the ZIF–8 particles on the PVP/PAN nanofibers is confirmed from the X–ray diffraction (XRD) patterns and the corresponding scanning electron microscope (SEM) images also showed a homogenous distribution of ZIF–8 particles on the polymeric nanofibers. As per the obtained electrochemical results, the carbon obtained from ZIF–8/PVP/PAN nanofibers at 800 °C exhibits a maximum specific capacitance of 180.69 F g⁻¹ at an applied current density of 0.25 A g⁻¹. At the same time, this same carbon material also shows an excellent electrochemical stability with 100% capacitance retention up to 5,000 galvanostatic charge-discharge cycles. A significant increment in the specific capacitance is observed because of the incorporation of ZIF–8 particles in the PAN/PVP nanofibers.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Hipótesis	3
1.3 Objetivos	3
1.3.1 General	3
1.3.2 Específicos	3
1.4 Justificación	4
CAPÍTULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA	5
2.1 Estado del arte	5
2.1.1 Energía en México	5
2.2 Sistemas de almacenamiento de energía	8
2.2.1 Batería	9
2.2.2 Capacitores	11
2.2.3 Supercapacitores	12
2.3 Mecanismos de almacenamiento de energía	13
2.4 Materiales para electrodo de supercapacitores	15
2.5 Tecnología de nanofibras	23
2.6 MOFs	28
2.7 Conceptos básicos	31

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 Reactivos y equipo	35
3.2 Herramientas computacionales	36
3.3 Desarrollo experimental	36
3.3.1 Preparación de polímero	36
3.3.2 Electrohilado de nanofibras	37
3.3.3 Crecimiento <i>in-situ</i> de ZIF-8	38
3.3.4 Obtención de material activo	39
3.3.5 Pruebas electroquímicas	39
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
4.1 Difracción de Rayos-X	41
4.2 Microscopia electrónica de barrido	42
4.3 Caracterización electroquímica	46
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ...	60
5.1 Conclusiones	60
5.2 Recomendaciones	61
REFERENCIAS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Producción de energía primaria en México (2020)	5
Figura 2.2 Consumo energético por sector en el mundo y México (2020)	7
Figura 2.3 Ragone plot mostrando la comparación de los tipos de almacenamiento de energía	8
Figura 2.4 Tipos de sistemas electroquímicos en base a su energía volumétrica específica vs. densidad energética gravimétrica	10
Figura 2.5 Esquema del capacitor tradicional	11
Figura 2.6 Clasificación de diferentes tipos de capacitores	12
Figura 2.7 Mecanismo de la doble capa eléctrica	13
Figura 2.8 Esquema del mecanismo de pseudocapacitancia en un electrodo	14
Figura 2.9 Clasificación del tipo de mecanismo de almacenamiento de energía de acuerdo con la naturaleza del material de electrodo	15
Figura 2.10 Representación del dopaje tipo p y n en polímeros conductores	18
Figura 2.11 Cadena principal de polímeros conductores comunes	18
Figura 2.12 Representación del mecanismo de almacenamiento de energía en electrodo basado en carbono	20
Figura 2.13 Representación gráfica para nanotubos de carbono	22
Figura 2.14 Diferentes rutas de síntesis de nanofibras	24
Figura 2.15 Diferentes estructuras de nanofibras de carbono	25
Figura 2.16 Diagrama de equipo de electrohilado	26
Figura 2.17 Esquema de nanofibras PAN/PVP electrohiladas y carbonizadas	27
Figura 2.18 Estructura química de poliacrilonitrilo (PAN)	28
Figura 2.19 Representación gráfica de la estructura de ZIF-8	29
Figura 2.20 Representación esquemática de los tipos de voltamograma de acuerdo con la naturaleza del electrodo (capacitivo o farádico)	33
Figura 2.21 Representación gráfica de prueba carga–descarga galvanostática	34
Figura 3.1 Imágenes mostrando el aspecto de PAN/PVP/Zn(ac) ₂ (a) reacción inicial (b) reacción final (después de 6 horas)	36
Figura 3.2 Imágenes mostrando el aspecto de PAN/PVP (a) reacción inicial, (b) reacción final (después de 6 horas)	37

Figura 3.3 Imágenes mostrando (a) equipo de electrohilado, (b) formación de cono de Taylor sobre la punta del capilar, (c) producto final de membrana electrohilada	38
Figura 3.4 Representación esquemática de crecimiento <i>in-situ</i> de partículas de ZIF-8 en membrana PAN/PVP	38
Figura 3.5 (a) Horno tubular, (b) muestra obtenida de la carbonización de PAN/PVP/ZIF-8	39
Figura 3.6 Representación de celda de tres electrodos para pruebas electroquímicas	40
Figura 3.7 Esquema de electrodo de trabajo con material PAN/PVP/ZIF-8	40
Figura 4.1 Comparación de difractograma de ZIF-8 y membrana PAN/PVP con crecimiento <i>in-situ</i> de partículas de ZIF-8	41
Figura 4.2 Difractograma de membranas PAN/PVP/ZIF-8 a diferentes temperaturas de carbonización	42
Figura 4.3 Micrografía SEM a 10K aumentos de membrana, (a) PAN/PVP/Zn(ac) ₂ y (b) PAN/PVP/ZIF-8	43
Figura 4.4 Micrografía SEM a 10K aumentos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado, (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C	44
Figura 4.5 Micrografía SEM a 10K aumentos de (a) membrana PAN/PVP (b) PAN/PVP carbonizado a 800 °C	45
Figura 4.6 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 700 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga–descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 1 A g ⁻¹	47
Figura 4.7 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 800 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga–descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 4 A g ⁻¹	49
Figura 4.8 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 900 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga–descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 4 A g ⁻¹	51
Figura 4.9 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 1000 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga–descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 4 A g ⁻¹	53
Figura 4.10 Resultados electroquímicos de PAN/PVP carbonizado a 800 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga–descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje de retención de capacitancia a 1 A g ⁻¹	55
Figura 4.11 Comparación de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a diferentes temperaturas (700, 800, 900 y 1000 °C) y PAN/PVP a 800 °C, (a) voltametría cíclica a 5 mV s ⁻¹ , (b) carga–descarga galvanostática a 0.25 A g ⁻¹ , (c) Capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) tasa de capacidad vs muestras carbonizadas	57

Figura 4.12 Voltametría cíclica a 5 mV s^{-1} antes y después de 5,000 ciclos de carga–descarga de PAN/PVP/ZIF–8 carbonizado a diferentes temperaturas a) $700 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $900 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ **58**

Figura 4.13 Voltametría cíclica a 5 mV s^{-1} de PAN/PVP carbonizado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, antes y después de 5000 ciclos de carga–descarga**59**

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Generación neta de energía eléctrica en México (en GW h)	6
Tabla 3.1 Lista de reactivos	35
Tabla 3.2 Lista de materiales y equipos	35
Tabla 4.1 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 700 °C	47
Tabla 4.2 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 800 °C	49
Tabla 4.3 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 900 °C	51
Tabla 4.4 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 1000 °C	53
Tabla 4.5 Capacitancias específicas de PAN/PVP carbonizado a 800 °C	55

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

En las últimas décadas el mundo ha estado en una aquejada situación medioambiental debido a la gran exigencia energética requerida para satisfacer las necesidades de la sociedad actual. Como parte de la mitigación del problema, en la actualidad se ha tenido un gran interés en desarrollar alternativas de dispositivos más eficientes para el almacenamiento de energía.

Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía con una gran capacidad para satisfacer esta demanda. Estos presentan cualidades tales como tiempos de carga y descarga cortos, alta densidad de potencia, ciclo de vida prolongado y una amplia temperatura de trabajo, esto en comparación a los dispositivos de almacenamiento de energía tradicionales (baterías, capacitores, etc.). El auge en el desarrollo de nuevos materiales de electrodo con mejoras en sus características (como por ejemplo una alta capacitancia y densidad de potencia, etc.) es el objetivo central de la comunidad científica para proyectar este dispositivo de almacenamiento de energía como una posibilidad económica e industrialmente rentable [1].

Estos dispositivos frecuentemente se agrupan en dos tipos de acuerdo con su proceso de almacenamiento de energía (doble capa eléctrica y pseudocapacitancia) que sucede entre la interfaz del electrodo-electrolito de un material. El pseudocapacitor es aquel dispositivo donde la carga eléctrica es acumulada por la transferencia de electrones que se produce en los materiales de electrodo, este mecanismo se rige de acuerdo con las leyes de Faraday. El segundo dispositivo es el capacitor de doble capa eléctrica (EDLC o supercapacitor), en el que durante su proceso de carga idealmente no ocurre ninguna transferencia de carga. En otras palabras, el almacenamiento de energía es exclusivamente electrostático (no hay reacciones químicas ni farádicas) [2].

Los supercapacitores obedecen mayormente del tipo y características del material que se emplea como electrodo para mejorar su rendimiento electroquímico. Los materiales basados en carbono predominan de otros materiales por sus buenas características, en particular por su gran estabilidad química y térmica, su elevada área superficial y su conductividad comparativamente alta. Se han concentrado la mayoría de los esfuerzos de investigación en sintetizar diferentes tipos de carbono y su empleo como material de electrodo en supercapacitores [3]. Los materiales basados en carbono utilizados hoy en día frecuentemente incluyen nanofibras de carbono (CNFs), nanotubos de carbono (CNTs), grafeno, aerogel, carbón derivado de origen natural y carbón activado [4].

Las nanofibras de carbono preparadas a partir de la síntesis de nanofibras electrohiladas indican una buena proyección para ser empleadas como material de electrodo en supercapacitores. Esto debido a que las CNFs tienen resaltables características, tales como una excelente resistencia química, buena relación resistencia/peso y una buena conductividad eléctrica [5]. Se ha reportado en la literatura la caracterización electroquímica de nanofibras carbonizadas producidas a partir de polímeros como el poliacrilonitrilo (PAN), mostrando capacitancias específicas en el rango de 30–200 F g⁻¹ en electrolitos acuosos [6-8].

En los últimos años se han empleado las estructuras organometálicas (MOF por sus siglas en inglés) como material precursor para la síntesis de compósitos de carbono poroso, esto debido a sus grandes cualidades (alta área de superficie debido a su gran porosidad) [9]. Las estructuras de imidazolato zeolítico (ZIF) son un subgrupo de los MOF, estos consisten en ligandos de imidazolato que forman grupos tetraédricos. Especialmente tienen una gran atención por sus propiedades físicas y químicas (por ejemplo, gran porosidad, diversidad estructural, estabilidad química y térmica, etc.) [10,11]. El ZIF-8 (Zn[2-metilimidazol]₂) se destaca por su facultad de permitir el control del tamaño de partícula en la producción de nanocristales. Por lo que, se ha considerado el ZIF-8 como componente de nuevos materiales con propiedades consecuentes de los ZIF [12]. De acuerdo investigaciones recientes nanocompuestos que contienen partículas de ZIF-8 se han utilizado como objeto de estudio en la

aplicación como material de electrodo en supercapacitores. El rango de capacitancia específica de estos nanocompuestos va del orden de los 220 hasta los 330 F g⁻¹ [9,13,14].

1.2 Hipótesis

El crecimiento *in-situ* de partículas de marco de imidazolato zeolítico (ZIF-8) en la superficie de nanofibras poliméricas electrohiladas compuestas de poliacrilonitrilo (PAN) y polivinilpirrolidona (PVP) proporcionará al material compuesto una mayor superficie y porosidad. Cuando se carboniza, el material de carbono derivado de estas nanofibras/ZIF-8 (PAN/PVP/ZIF-8) funcionará como un material de electrodo conductor y estable para supercapacitores. La incorporación de partículas de ZIF-8 poroso en nanofibras de carbono mejorará el área de superficie efectiva para la adsorción de iones de electrolitos en el material activo. Se espera que este fenómeno mejore enormemente la capacitancia electroquímica general del compuesto planificado. También se espera que la temperatura de carbonización regule el comportamiento capacitivo de las nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 obtenidas.

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Estudiar las propiedades físicas y el rendimiento de almacenamiento de carga electroquímica de nanofibras PAN/PVP electrohiladas y carbonizadas que contienen partículas de ZIF-8 con crecimiento *in-situ*.

1.3.2 Específicos

- Obtener nanofibras PAN/PVP/Zn(ac)₂ y PAN/PVP mediante electrohilado.
- Realizar crecimiento *in-situ* de partículas de ZIF-8 en membranas PAN/PVP electrohiladas y caracterizar mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X.
- Obtener carbón de nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 a diferentes temperaturas de carbonización (700, 800, 900 y 1000 °C), además de caracterizar el material obtenido mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X.
- Realizar pruebas electroquímicas de voltametría cíclica, carga-descarga galvanostática al material carbonizado derivado de PAN/PVP/ZIF-8.

- Realizar 5,000 ciclos de carga–descarga galvanostática para evaluar la estabilidad y porcentaje de retención de la capacitancia del material carbonizado derivado de PAN/PVP/ZIF–8 a diferentes temperaturas.

1.4 Justificación

El rendimiento del almacenamiento de energía se ha informado en la literatura utilizando como material de electrodo carbono derivado de la estructura de metal orgánico ZIF–8 y nanofibras poliméricas electrohiladas de poliacrilonitrilo (PAN) y polivinilpirrolidona (PVP). Sin embargo, no existen estudios que informen la aplicación para el almacenamiento de energía de un material compuesto que combine las propiedades de todos los materiales mencionados anteriormente. Este trabajo pretende estudiar la sinergia del nanocompuesto carbonizado derivado de la combinación de ZIF–8 con nanofibras poliméricas PAN/PVP. El objetivo principal de este trabajo es comprender las propiedades físicas de los compuestos preparados a base de carbono e investigar más a fondo su rendimiento electroquímico para el almacenamiento de energía electroquímica. Además, se estudia el efecto de diferentes temperaturas de carbonización sobre la capacitancia electroquímica con el fin de obtener el compuesto más adecuado para la aplicación de supercapacitores.

CAPITULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Estado del arte

2.1.1 Energía en México

- **Producción de energía primaria**

México se beneficia de los recursos de hidrocarburos que se encuentran en su territorio y lo ha convertido en uno de los mayores productores de esta energía primaria. México inició su máxima producción de petróleo a partir de 2004. Sin embargo, el máximo aprovechamiento de este recurso energético lo ha llevado en la actualidad a una caída del 4% en su producción anual. De acuerdo con los últimos datos reportados en el balance energético nacional (**Figura 2.1**), los hidrocarburos (por ejemplo, gas natural, petróleo crudo y condensados) comprenden el 81.56% de la producción total de México en 2021 [15]. Del total de la producción nacional de energía primaria, solo el petróleo crudo representó el 55.15%, lo que la convierte en la mayor fuente de energía. La energía disponible a la que puede acceder México se vio radicalmente afectada por la reducción (41.13% de 2012 a 2021) en la producción de energía a partir de hidrocarburos de origen natural. Este descenso ha incrementado posteriormente la dependencia y las importaciones energéticas del país [15].

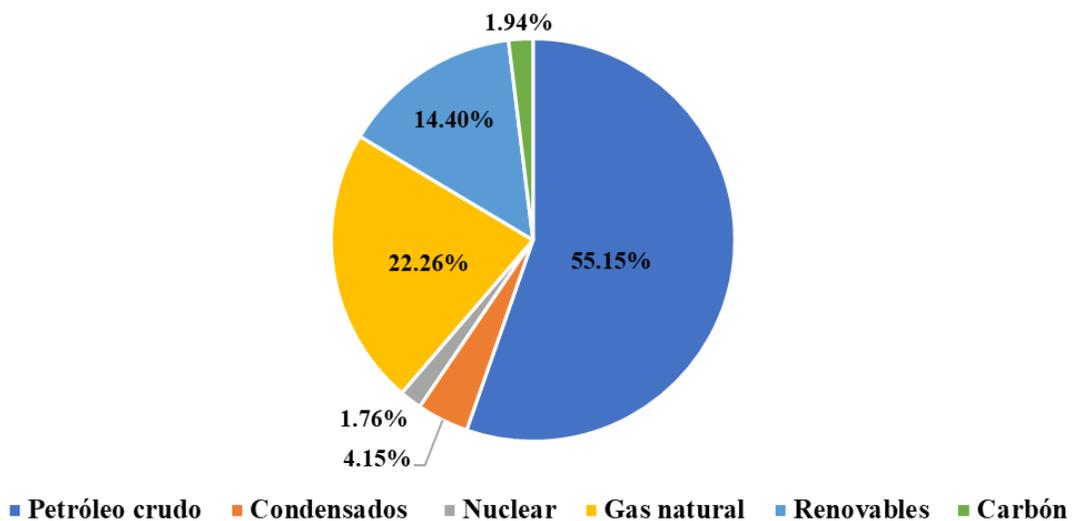


Figura 2.1 Producción de energía Primaria en México (2020). Datos e información obtenidos de Ref. [15].

- **Producción actual de energía eléctrica en México**

En general, México genera la mayor parte de su energía eléctrica utilizando combustibles fósiles como fuente de energía primaria. En consecuencia, las energías renovables, por mucho interés que haya en ponerlas en práctica, no se ha observado un desarrollo significativo en este sentido [16]. Sin embargo, el uso mundial de energías renovables muestra un patrón de crecimiento distinto con el desarrollo de tecnologías modernas. Desde un punto de vista ambiental, el consumo generalizado de combustibles fósiles provoca múltiples problemas atmosféricos relacionados con el cambio climático y el calentamiento global. Tales problemas, en consecuencia, afectan la salud de los seres vivos y los ecosistemas. Por lo tanto, es de suma importancia considerar y analizar los recursos energéticos alternativos a nivel nacional, así como buscar posibles innovaciones tecnológicas alternativas [17]. México muestra una buena proyección en cuanto a la implementación de recursos energéticos renovables. La producción total de energía limpia en México está en el rango de 70 500–96 000 GW h (datos obtenidos de 2018 a 2021) [15]. La **Tabla 2.1** muestra los últimos datos reportados sobre la producción de electricidad a partir de recursos de energía renovable en México.

Tabla 2.1 *Generación neta de energía eléctrica en México (en GW h). ‡*

Fuente de energía	2021
Energía (eólica, hidráulica y geotérmica)	60034.93
Energía fotovoltaica	3125.94
Energía Nuclear	11605.53
Otras	5014.69

‡Datos e información obtenida de la Ref. [15].

- **Consumo energético sectorizado México y el mundo**

De acuerdo con los datos de la secretaria de energía de México reportados [15] en el balance nacional de energía (2021) en su apartado de consumo sectorizado (**Figura 2.2**), con un 37.27% la industria lidero a nivel mundial el consumo energético en comparación de un 32.35% que ocupó el segundo lugar en la lista a nivel nacional. El transporte, ocupó el segundo lugar (32.52%) a nivel mundial y liderando la lista a nivel nacional (con 38.87%). En la parte residencial, consumió un 27.43% y 24.54% a nivel mundial y nivel nacional, respectivamente. Por fin, en el área agropecuaria, ocupó el último lugar con 2.77% y 4.24% a nivel mundial y a nivel nacional, respectivamente [15].

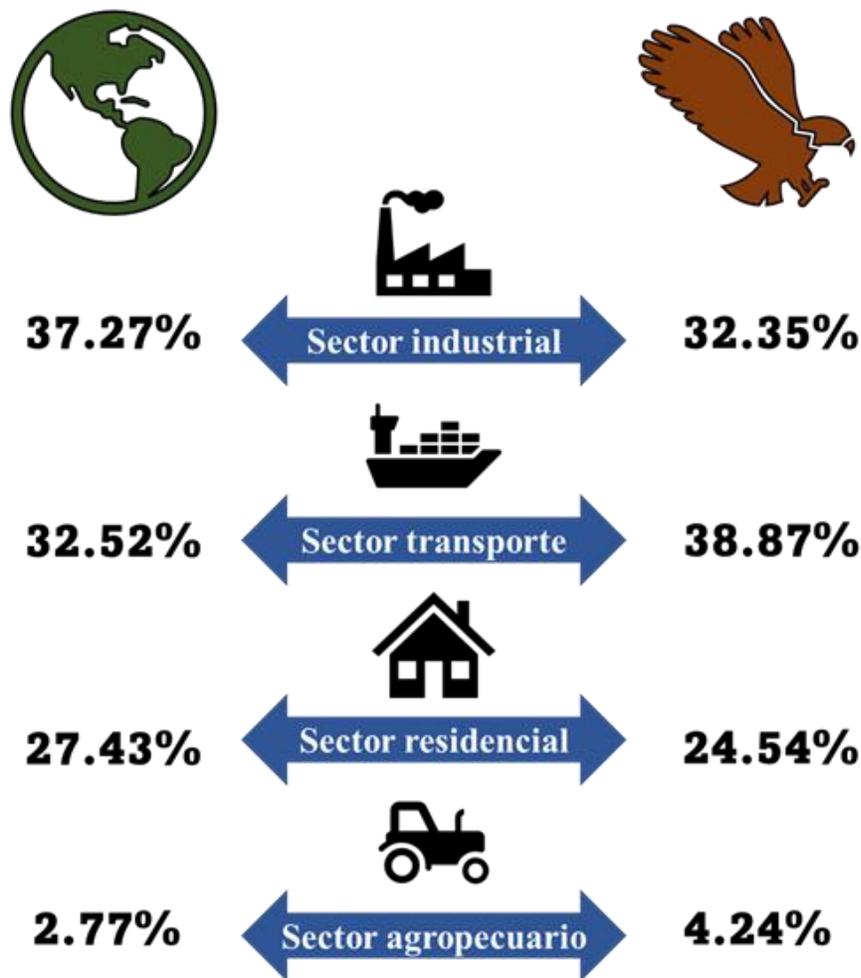


Figura 2.2 Consumo energético por sector en el mundo y México (2020). Información y datos obtenidos de Ref. [15].

2.2 Sistemas de almacenamiento de energía

Convencionalmente, los hidrocarburos se eligen como fuente de energía primaria, lo que conduce a efectos desfavorables sobre el medio ambiente. Las áreas de oportunidad de mejora son de interés para la comunidad científica con el objetivo de reducir la huella de carbono en las actividades humanas diarias. Principalmente en las industrias y el transporte, ya que estas actividades cubren un alto porcentaje del consumo total de energía en el mundo. Las tecnologías de energía alternativa, por ejemplo, los coches eléctricos híbridos y la producción de energías renovables (hidroeléctrica, fotovoltaica, nuclear, etc.) tienen como objetivo reducir el uso de combustibles fósiles [15]. La implementación de estos trae consigo nuevos desafíos, por ejemplo, el desarrollo y mejora de dispositivos de almacenamiento de energía que satisfagan de manera eficiente las necesidades tecnológicas actuales. Una de las principales opciones para almacenar energía y aprovecharla de manera portátil son las baterías, estas se encuentran en la mayoría de los sistemas en la actualidad. Sin embargo, existe una brecha importante entre los capacitores tradicionales y las baterías que se conecta de manera efectiva mediante los supercapacitores. Estos dispositivos están siendo investigados actualmente por su alta energía y densidad de potencia [18]. La **Figura 2.3** muestra la comparación en un gráfico de los principales dispositivos de almacenamiento de energía en función de la densidad de potencia y la densidad de corriente.

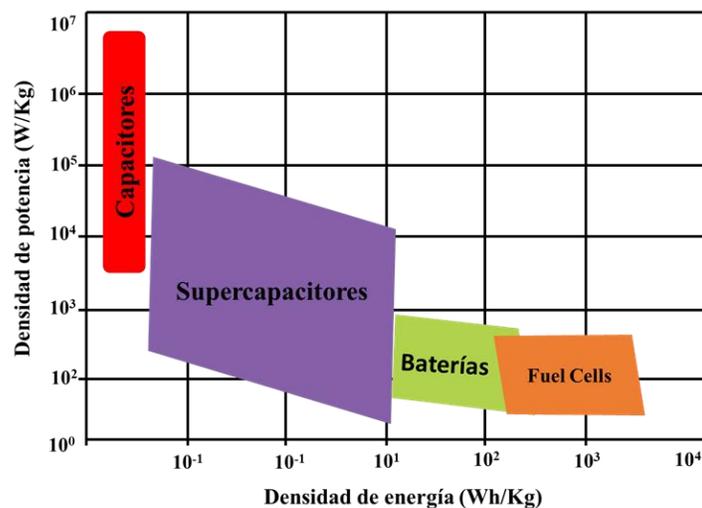


Figura 2.3 Ragone plot mostrando la comparación de los tipos de almacenamiento de energía. Información y datos obtenidos de Ref. [25].

2.2.1 Batería

- **Primeros dispositivos de almacenamiento de energía**

En el año 1799, cuando Alessandro Volta en Italia demostró que es posible producir corriente eléctrica a través de su celda voltaica. Esta celda constaba de dos metales diferentes (Zn y Ag) apilados alternativamente y separados por una tela empapada en solución de NaCl. Este avance tecnológico de Volta condujo a un rápido avance en la electroquímica y la tecnología de baterías en el siglo XIX [19,20].

Más tarde, John F. Daniell en el año 1836 hizo una mejora de la celda volta, en la que dividió la celda en dos secciones. Una consistía en un electrodo de Cu sumergido en CuSO_4 y el otro, un electrodo de Zn sumergido en ZnSO_4 . Este prototipo logró resolver problemas prácticos como la polarización de electrodos, por lo tanto, el desempeño electroquímico mejoró [20].

En 1859, Gaston Planté creó la primera batería recargable de plomo-ácido. Georges-Lionel Leclanché en 1866, mostró una batería que constaba de dos electrodos, ambos sumergidos en una solución de NH_4Cl . Uno de los electrodos consistía en Zn metálico y el otro, una combinación de MnO y carbono que sirve como ánodo y cátodo, respectivamente. A partir del prototipo de Leclanché, actualmente se están produciendo pilas alcalinas preparadas a partir de Zn/C [19].

En 1901, Waldmar Jungner, un ingeniero, inventó la batería recargable de Ni-Cd [19]. Las baterías comerciales que conocemos hoy en día se basan en los descubrimientos realizados por estos científicos. En los últimos años (después de 1960), surgió una importante demanda de baterías, esto se debe principalmente al desarrollo de tecnologías portátiles contemporáneas. El aumento de la demanda condujo a la aparición de nuevos tipos de baterías, como las basadas en electrodos de litio [19].

- **Baterías actualmente**

Actualmente, la clasificación de las baterías se realiza en base a lo siguiente: (i) la naturaleza del electrolito utilizado (acuoso y no acuoso), (ii) principio de funcionamiento (sistemas recargables o no recargables), (iii) diseño (líquido y electrolito sólido), (iv) temperatura de funcionamiento. Actualmente, existe una búsqueda continua por desarrollar dispositivos más ligeros y de menor tamaño para satisfacer las necesidades tecnológicas actuales (coches eléctricos, sistemas eléctricos portátiles, etc.). Una comparación de los sistemas electroquímicos de uso común (que se muestran en la **Figura 2.4**) sobre la base de su energía volumétrica específica frente a su densidad de energía gravimétrica [18]. De todas las baterías disponibles en el mercado, las baterías basadas en iones de litio (Li-ion) son las más comunes. Las características (alta densidad de energía, buena estabilidad de ciclo, alto voltaje de trabajo, etc.) permiten que las baterías de Li-ion se utilicen de manera eficiente en dispositivos portátiles. En general, las baterías presentan limitaciones en sus electrodos, debido a su degradación tras un uso prolongado [21].

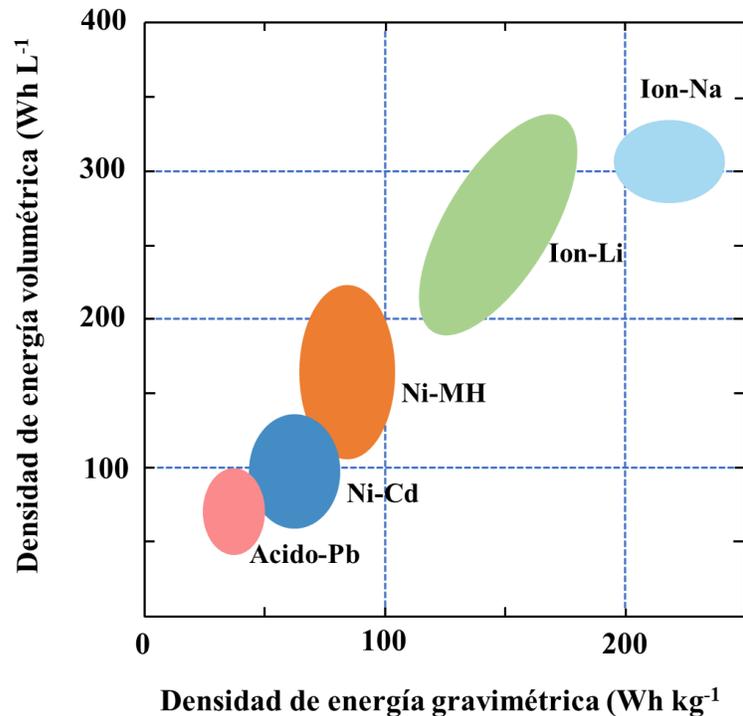


Figura 2.4 Tipos de sistemas electroquímicos en base a su energía volumétrica específica vs. su densidad energética gravimétrica. Datos obtenidos de Ref. [18].

2.2.2 Capacitores

En 1745, Ewald Georg von Kleist inventó el capacitor (también llamado condensador). Actualmente, este es otro dispositivo comúnmente utilizado para el almacenamiento de energía. Los capacitores almacenan energía en forma de campo eléctrico a través de dos placas conductoras (**Figura 2.5**). El parámetro que determina la capacidad de un capacitor se llama capacitancia. La capacitancia existe cuando dos placas conductoras están cargadas y separadas por un separador dieléctrico. En el sistema internacional, “F” se usa para representar el Farad como la unidad de capacitancia normalmente obtenida en el rango de 1 pF–1 mF [22].

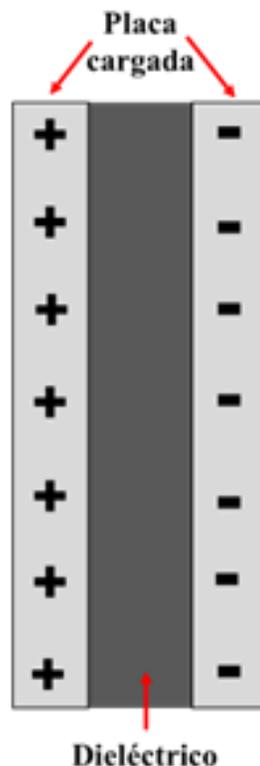


Figura 2.5 Esquema del capacitor tradicional.

Hay distintos tipos de capacitores (**Figura 2.6**) de acuerdo con el tipo de electrodos, materiales dieléctricos y diseño geométrico (forma, tamaño, etc.) que se estén utilizando durante su fabricación. El rendimiento en la capacitancia de los capacitores depende del tamaño, la forma y la posición de las placas conductoras, tal como el material dieléctrico que separa a los conductores.

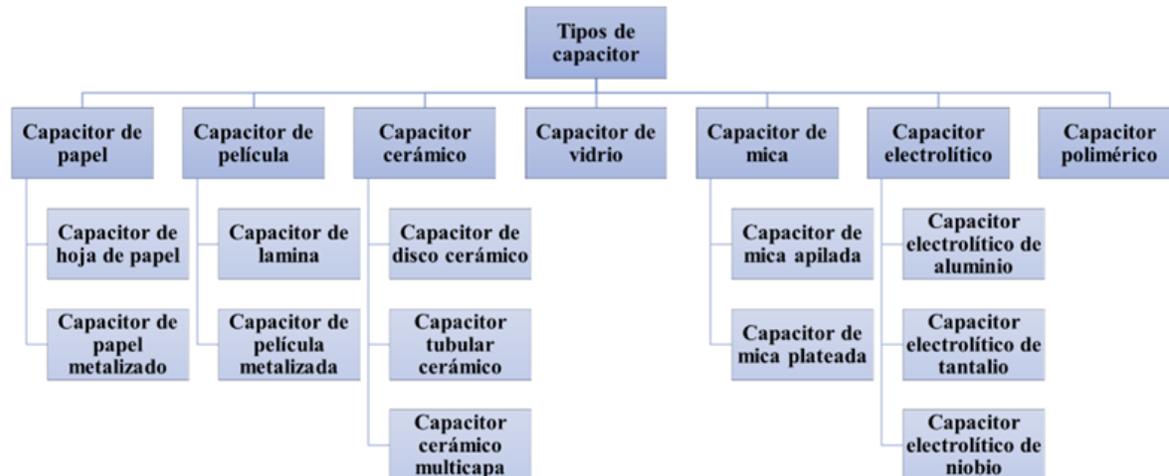


Figura 2.6 Clasificación de diferentes tipos de capacitores. Información obtenida de Ref. [22].

2.2.3 Supercapacitores (EDLC)

Los supercapacitores o por su nombre genérico capacitores electroquímicos se dividen en dos principales subgrupos: (i) los capacitores de doble capa (EDLC o supercapacitores) y (ii) los pseudocapacitores [22,23]. Estos se definen por ser dispositivos de alto rendimiento para el almacenamiento de energía ($1-10 \text{ Wh Kg}^{-1}$), por esta razón actualmente están siendo investigados por la comunidad científica [22]. El diseño consiste en dos electrodos, un separador y una solución electrolítica, como se muestra en la **Figura 2.7**. La función del separador es permitir el flujo de los iones a través del sistema, impidiendo el contacto eléctrico entre los dos electrodos. El mecanismo por el cual los supercapacitores almacenan energía se da gracias a la formación de la doble capa eléctrica o en su defecto por la transferencia de cargas (pseudocapacitores) [24]. Los recientes avances tecnológicos en supercapacitores los posicionan como uno de los sistemas de almacenamiento de energía del futuro. Estos cumplen con las características requeridas en la tecnología eléctrica emergente, tales características como duración de ciclo alto, tiempo de carga rápidos, etc. [25]. Además, estos pueden cumplir eficientemente con los requisitos mínimos necesarios para el almacenamiento de energía procedente de las tecnologías de energías renovables (solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica, etc.) y dispositivos eléctricos portátiles actuales [22].

2.3 Mecanismos de almacenamiento de energía

La naturaleza de los supercapacitores se relaciona a su comportamiento al almacenar carga en su interfaz electrodo–electrolito. Generalmente, hay tres tipos de almacenamiento: (i) capacitivo (supercapacitores o capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC), (ii) pseudocapacitancia, (iii) los supercapacitores híbridos que combinan los dos mecanismos. En el mecanismo de la doble capa eléctrica los electrodos interactúan con un electrolito (KOH, H₂SO₄ o Na₂CO₃, etc.) en su proceso de almacenamiento de energía. Los materiales siguiendo mecanismos (ii) y (iii) exhiben una superior densidad de energía y almacenamiento de carga en comparación con los capacitores electrostático (el cual sigue el mecanismo (i)) [25].

- **Mecanismo de la doble capa eléctrica**

En 1853, el científico Helmholtz fue el primero en describir el fenómeno de la doble capa eléctrica. Posteriormente, Becker de la compañía General Electric (GE) utilizó como material de electrodo carbón de alta área superficial formando lo que Helmholtz describió. El trabajo Becker fue patentado en el año de 1957 [24]. Si se les aplica un voltaje a los electrodos, los iones (con carga opuesta) de electrolito se adsorberán sobre su superficie. Los iones en la interfaz del electrodo-electrolito llevan a la formación de la doble capa eléctrica como se puede observar en la **Figura 2.7**. El almacenamiento de energía se da únicamente debido a la formación de la doble capa eléctrica y no participan reacciones Faradaicas o químicas [22].

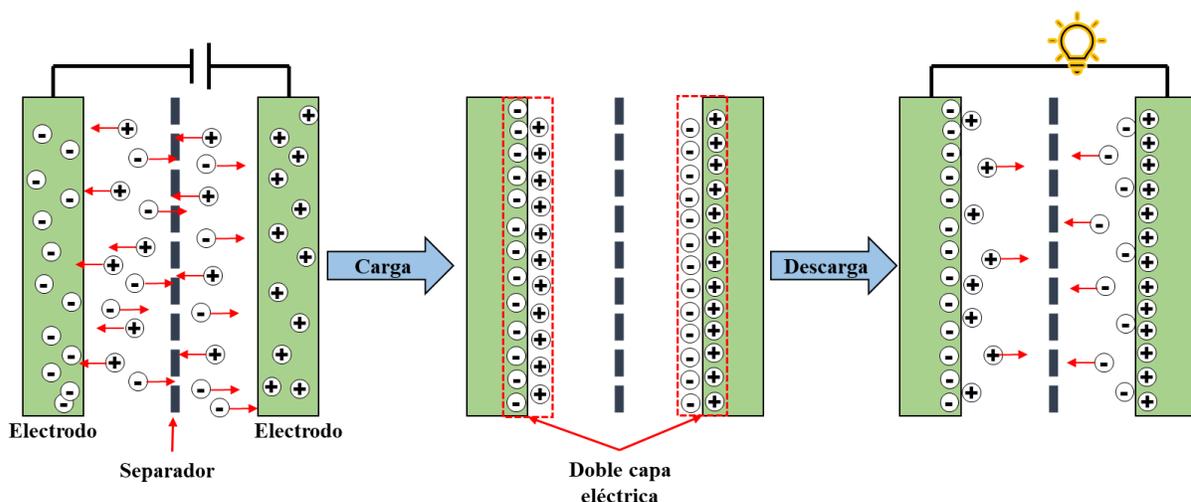


Figura 2.7 Mecanismo de la doble capa eléctrica. (Idea esquemática obtenida de Ref. [22])

- **Pseudocapacitancia**

El proceso en el que ocurre la transferencia de cargas (una oxidación o reducción) de los iones en la interfaz del electrodo–electrolito se le conoce como pseudocapacitancia (también se le conoce como procesos farádicos). En el proceso en el cual no aparecen nuevos grupos químicos durante el transcurso de las reacciones redox se le conoce como proceso reversible. En cambio, al proceso contrario donde se generan nuevos grupos químicos se le conoce como proceso irreversible [25]. La reacción óxido/reducción en un supercapacitor preferentemente deben ser reversibles para tener una alta vida de funcionamiento. El proceso de transferencia de carga en la superficie de un electrodo pseudocapacitivo, puede ser a través de una reacción redox o por adsorción e intercalación como se muestra en la **Figura 2.8** [22].

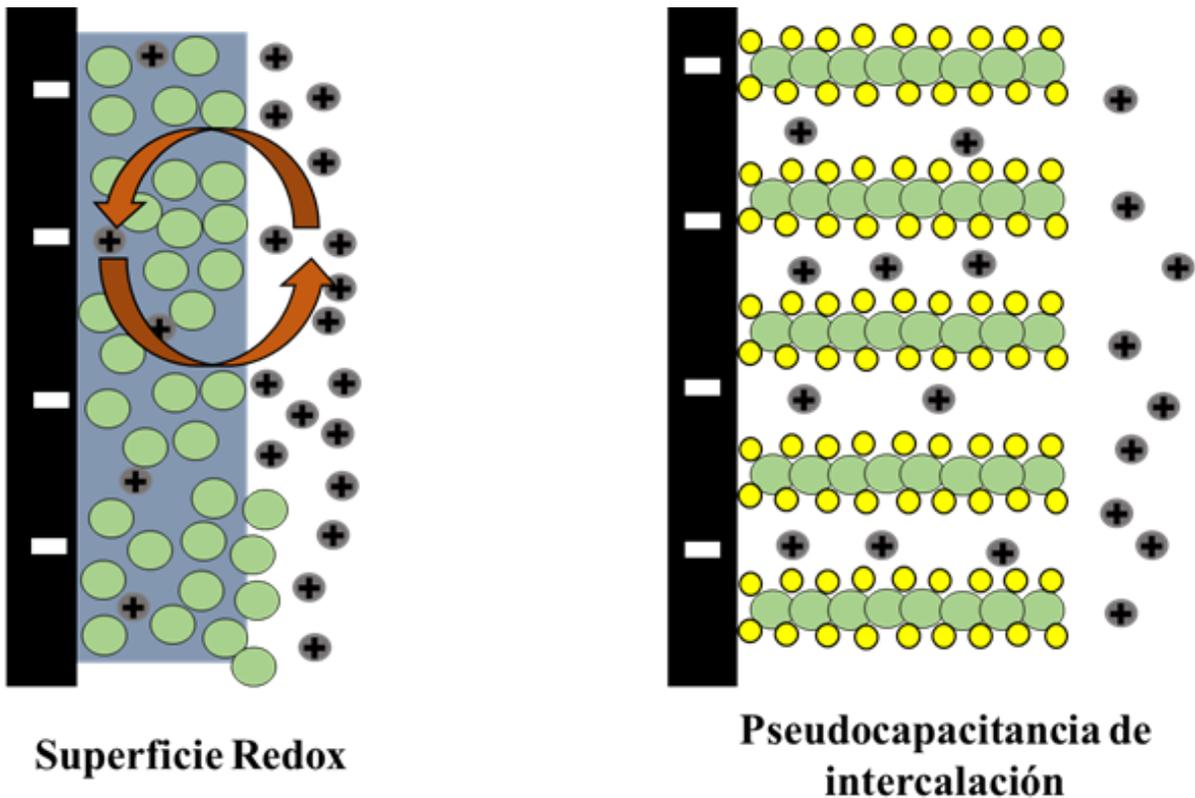


Figura 2.8 Esquema del mecanismo de pseudocapacitancia en un electrodo. (Idea esquemática obtenida de Ref. [26])

2.4 Materiales para electrodos de supercapacitores

Hoy en día, los supercapacitores se asocian a investigaciones de mejora en su rendimiento electroquímico (densidad de energía y potencia alta, carga-descarga rápidas y una buena estabilidad cíclica, etc.). Parámetros como el material que se utiliza como electrodo, el tipo de electrolito o el diseño que se utiliza para fabricar el supercapacitor, son indispensables considerarlos para la mejora del rendimiento de la capacitancia. Referente a los materiales en la **Figura 2.9** se muestra tres categorías principales utilizadas para la fabricación de electrodos: a base de carbono, óxidos de metales de transición y polímeros conductores [27]. Los recientes avances en la ciencia de los nanomateriales han traído con ello innovadoras rutas de síntesis de materiales nanocompuestos para ser usados como electrodos en supercapacitores. Estos avances tienen la intención de desarrollar materiales que muestren características excepcionales como buena conductividad eléctrica, gran área superficial, buena estabilidad térmica y química. Sobre todo, los tamaños de los poros en las estructuras porosas se pueden optimizar fácilmente, lo que puede conducir a un área de superficie más alta. Esto beneficia al rendimiento electroquímico ya que hay más adsorción de iones a través de sus poros y eso dará lugar a una mejora en su rendimiento de capacitancia. En este aspecto se prioriza y se pretende investigar materiales con un área superficial mayor [22].

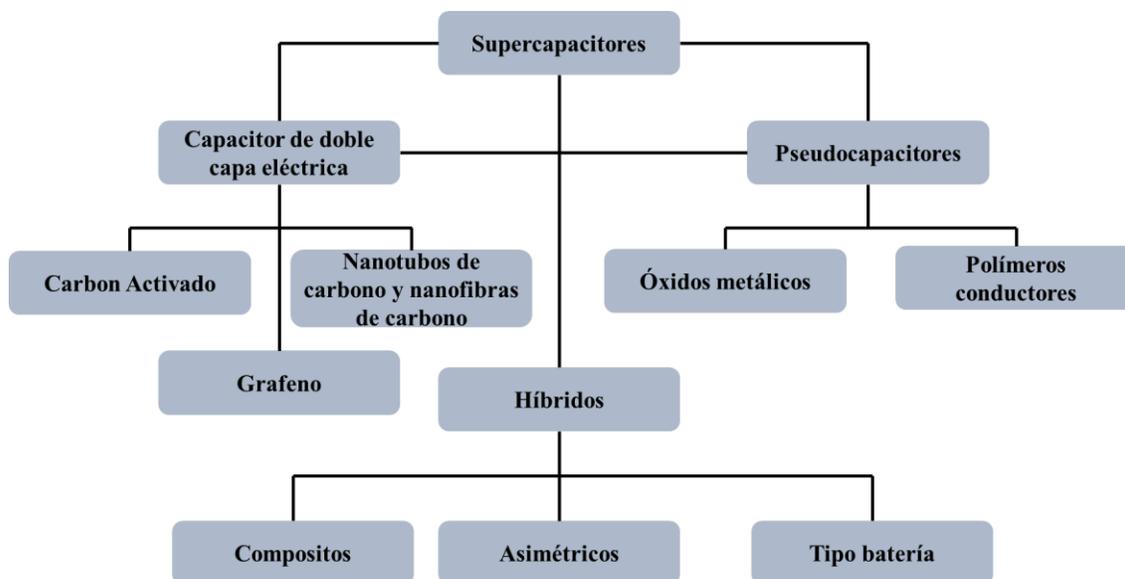


Figura 2.9 Clasificación del tipo de mecanismo de almacenamiento de energía de acuerdo con la naturaleza del material de electrodo. Información obtenida de Ref. [27].

- **Óxidos metálicos**

Uno de los materiales prospectivos para ser utilizados en la fabricación de electrodos son los óxidos metálicos. Estos presentan particularidades en sus características tales como fácil accesibilidad (numerosas reservas), gran variedad de constituyentes y morfologías, buenas propiedades químicas (resistentes a la degradación química lo que aumente la durabilidad del electrodo), gran área superficial, poca resistencia eléctrica y gran capacitancia específica. Estas son las características que un supercapacitor de alto rendimiento busca para poder mejorar su rendimiento. El NiO, RuO₂, MnO₂ y IrO₂ son los óxidos metálicos regularmente empleados en electrodos [22, 27-29]. La capacitancia específica del RuO₂ es de al menos de 905 F g⁻¹ y es uno de los óxidos metálicos más reportados, no obstante, tiene un alto costo lo que disminuye la rentabilidad económica [25]. Los óxidos metálicos se basan en reacciones óxido reducción por lo que lo hace materiales pseudocapacitivos, por lo tanto, adquieren rendimientos electroquímicos altos. Sin embargo, no se emplean en su estado original como material de electrodo debido a las limitaciones propias del mismo material [29]. Este tipo de material se utiliza mayormente para aumentar la densidad de energía en un supercapacitor que por sí solo no logra. Esto propicia al diseño de nuevas rutas de síntesis incorporando óxidos metálicos como constituyente de nanomateriales compuestos [22]. En seguida se describirán las propiedades de algunos óxidos metálicos comunes.

- **Óxido de rutenio (RuO₂)**

Las cualidades del RuO₂ tanto en su forma amorfa y cristalina van desde buena conductividad eléctrica, buena estabilidad química y térmica, además de notables propiedades electroquímicas pseudocapacitivas. En la actualidad la nueva aplicación de RuO₂ es como material de electrodo en supercapacitores debido a las interesantes características que presenta tales como; buena estabilidad de ciclo, capacitancia específica alta y proceso pseudocapacitivo reversible [27]. Estudios reportan resultados de hasta capacitancias específicas mayores a 500 F g⁻¹ [30,31].

- **Óxido de níquel (NiO)**

El NiO es un material con gran potencial en la aplicación como material de electrodo de supercapacitores debido a que su síntesis es razonablemente fácil, es amistoso con el medio ambiente y su precio es bajo [27]. Se han reportado capacitancias específicas del óxido de níquel como material de electrodo de supercapacitores de hasta 1386 F g^{-1} a 1 A g^{-1} . Las caracterizaciones electroquímicas con electrodos de NiO evidenciaron buena reversibilidad y rápido adsorción/desorción de iones electrolítico [33].

- **Óxido de manganeso (MnO₂)**

El MnO₂ ha llamado la atención para aplicación en el almacenamiento de energía por sus cualidades, además de ser cuantioso en la naturaleza y de bajo costo. El MnO₂ tiene naturaleza pseudocapacitiva como material de electrodo para supercapacitores, sobre sale por tener un rendimiento capacitivo alto en electrolitos acuosos [27,22]. El MnO₂ se ha estudiado como material de electrodo para supercapacitores donde se ha reportado valores de capacitancia específica de hasta 1100 F g^{-1} [33].

- **Polímeros conductores**

Los polímeros conductores tienen una síntesis relativamente fácil, además de ser un material de bajo costo (versus los óxidos metálicos que en su mayoría tiene un alto costo). Distintos tipos de estos materiales se han explorado como material de electrodo para supercapacitores debido a las facilidades que ofrece. Siguiendo un proceso de oxidación electroquímica de los monómeros, pueden hacerse conductores poliméricos debido a sus enlaces conjugados. Los polímeros conductores tienen una naturaleza pseudocapacitiva además de tener una buena conductividad y alta capacitancia. La **Figura 2.10** representa el proceso de dopaje en una película polimérica conductora [22].

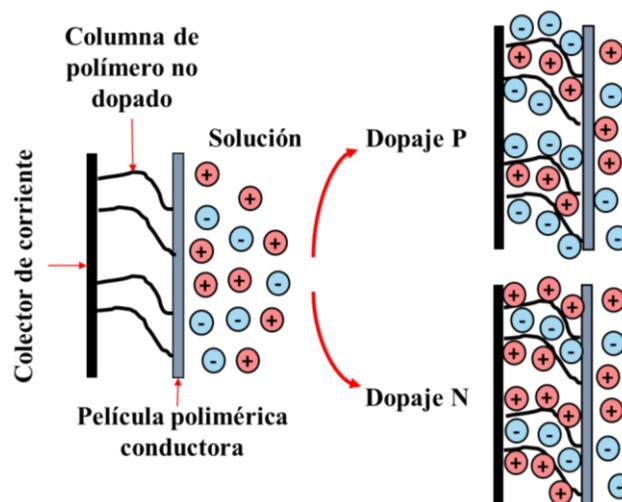


Figura 2.10 Representación del dopaje tipo p y n en polímeros conductores. (Idea esquemática obtenida de Ref. [22])

Los polímeros conductores se pueden utilizar en distintas formas de acuerdo con las configuraciones de sus electrodos: (i) la primera configuración simétrica utiliza en los dos electrodos por igual el polímero p-dopable, (ii) la segunda configuración asimétrica utiliza diferentes polímeros p-dopables con un rango de electroactividad distintos en cada uno de los electrodos, (iii) la tercera configuración simétrica el polímero utilizado en los dos electrodos es el mismo, sin embargo, para el electrodo positivo se utiliza el dopaje p y en el electrodo negativo el dopaje n [27,34]. En la **Figura 2.11** se muestra una amplia gama de polímeros conductores, como el poliacetileno (PA), la polianilina (PANI), el polipirrol (PPY), el politiofeno (PTh), etc. [22]. De acuerdo con investigaciones recientes, la capacitancia específica mostrada por polímeros conductores está en un rango mayor a 100 F g⁻¹ [34-36].

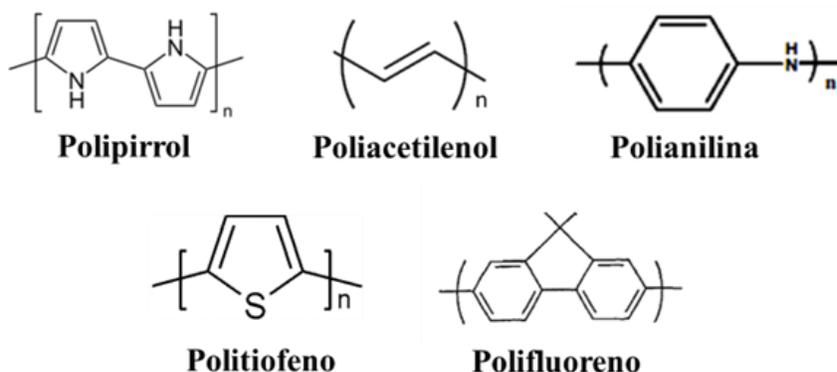


Figura 2.11 Cadena principal de polímeros conductores comunes.

- **Poliacetileno (PA)**

El PA es un polímero orgánico conductor de electricidad, su fórmula química es $(C_2H_2)_n$ [22]. PA puede ser sintetizado a través de la polimerización de sus monómeros en presencia y ausencia de catalizadores. El PA tiene diferentes aplicaciones, entre ellas el almacenamiento de energía debido a sus propiedades pseudocapacitivas, lo que le confiere una alta capacitancia. Además, de tener características, por ejemplo, una buena conductividad en estados de dopaje, energía de alto voltaje, su facilidad de manipulación, amigable con el medioambiental y bajo costo [37].

- **Polipirrol (PPy)**

El PPy es un polímero utilizado como material de electrodo para supercapacitores, su rendimiento electroquímico es mayor a los 400 F g^{-1} . Este polímero cuenta con características atractivas e interesantes, por ejemplo, alta conductividad eléctrica, capacitancia relativamente alta, fácil ruta de síntesis, y buen ciclo de vida útil [38, 39-41]. La ruta de síntesis del PA puede darse tanto por métodos químicos como por electroquímicos. Este polímero se produce a través de la polimerización oxidativa del monómero pirrol utilizando oxidantes químicos [22].

- **Polianilina (PANI)**

La PANI es de los polímeros conductores más relevantes, su estructura principal cuenta con heteroátomos [22]. Su síntesis es mediante el monómero de anilina a través de una polimerización química o electroquímica. La fácil síntesis, química de dopaje/desdopaje sencilla y ser amigable con el medioambiente, lo hace uno de los polímeros conductores más ventajoso [38]. Se ha utilizado como material de electrodo para supercapacitores debido a sus excelentes propiedades para el almacenamiento de energía, por ejemplo, electroactividad alta, alto nivel de dopaje, buena estabilidad química y buenos rendimientos de capacitancia. [34]. La principal causa de mejora en su rendimiento electroquímico es la morfología del polímero a lo largo de su síntesis. Se han estudiado diseños de nanomateriales de carbono y óxidos metálicos incorporando PANI en sus estructuras, con el fin de mejorar el rendimiento electroquímico [42]. Investigaciones realizadas con polianilina como material de

electrodo para supercapacitores muestran rangos de capacitancia específica mayores a los 500 F g^{-1} [43-45].

- **Materiales basados en carbono**

Los materiales basados en carbono pueden presentar diferentes formas, por ejemplo, carbono activado, aerogeles de carbono, nanotubos de carbono grafeno, etc. La mayoría de los electrodos para supercapacitores están ensamblado con este material ya que cuentan con una gran popularidad debido a que estos ofrecen excelentes características (elevada área superficial, bajo costo y gran disponibilidad) [27]. Los materiales de carbono almacenan energía a través de la formación de una doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/electrolito [46]. La capacitancia de estos surge de la adsorción y desorción de iones electrolíticos (aportados por un electrolito) en la superficie porosa del material (**Figura 2.12**). La característica más importante para mejorar el rendimiento electroquímico de los materiales de carbono es el área superficial pues entre mayor sea esta, mayor será la capacitancia específica. Las propiedades (conductividad eléctrica, área superficial y tamaño de poro) de los materiales de carbono se pueden ajustar fácilmente optimizando el procedimiento de síntesis [22].

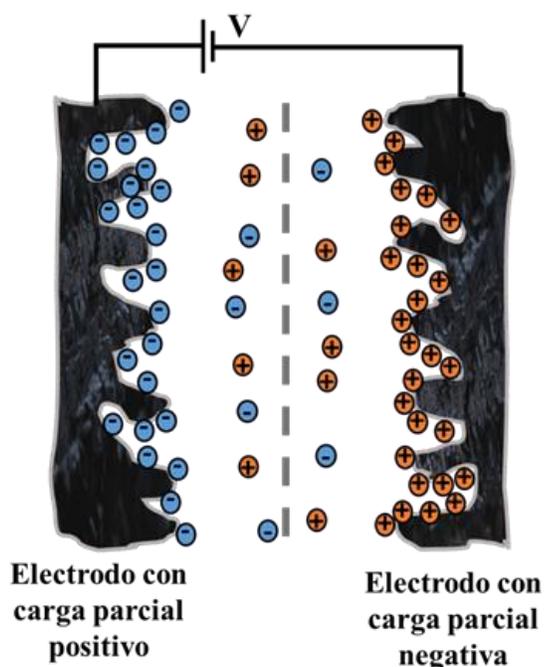


Figura 2.12 Representación del mecanismo de almacenamiento de energía en electrodo basado en carbono. (Idea esquemática obtenida de Ref. [22])

- **Carbón activado (AC)**

De este grupo el carbón activado es el material más empleado en la fabricación de electrodo debido a su gran área superficial, su alta conductividad eléctrica y síntesis de bajo costo. El carbón activado se puede fabricar por métodos tanto físicos como químicos partiendo de materiales de carbono. Para producir mediante el método físico, es necesario la pirolisis de material a altas temperaturas ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$) en atmosferas de gases oxidantes como el vapor, el CO_2 y el aire. En comparación la activación química se lleva a cabo a temperatura menores ($400 > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) con reactivos químicos que propician la activación como, por ejemplo, KOH , NaOH y ZnCl_2 [22]. Las propiedades del carbón activado obtenido dependerán tanto del método de activación como de la fuente de carbono que se utiliza como precursor. El tamaño de los poros en los materiales de carbón aumenta drásticamente durante la activación química y, normalmente, el carbón activado consiste principalmente en macroporos ($>50\text{ nm}$) y microporos ($<2\text{ nm}$). [24]. Un estudio realizado a diferentes materiales de carbón activado reportó un rendimiento de capacitancia específica de $80\text{--}125\text{ F g}^{-1}$ [47].

- **Nanotubos de carbono (CNT)**

Las láminas de carbono en forma de tubo unidimensional (1D) se denominan nanotubos de carbono (CNT) y generalmente se sintetizan siguiendo métodos de descarga de arco, deposición química de vapor (CVD) o métodos de ablación con láser [22, 48]. Los diferentes tipos de estructuras en los nanotubos de carbono son los de pared simple y los nanotubos de pared múltiple como se muestra en la **Figura 2.13**. La estructura de un nanotubo de pared simple se caracteriza por ser un cilindro envuelta con una lámina de grafeno. Las propiedades son diferentes en base a la longitud y diámetro que las estructuras presentan [48]. Los diámetros de los nanotubos de carbono van del orden de la escala nanométrica. Hasta el día de hoy, los CNT tienen relevancia como material para electrodos de supercapacitores ya que cuentan con una excepcional estructura porosa, buena estabilidad mecánica y térmica (por lo que los hace de larga vida útil) y una gran conductividad eléctrica [22]. En estos materiales se han observado capacitancias específicas de al menos de 100 F g^{-1} [22,49].

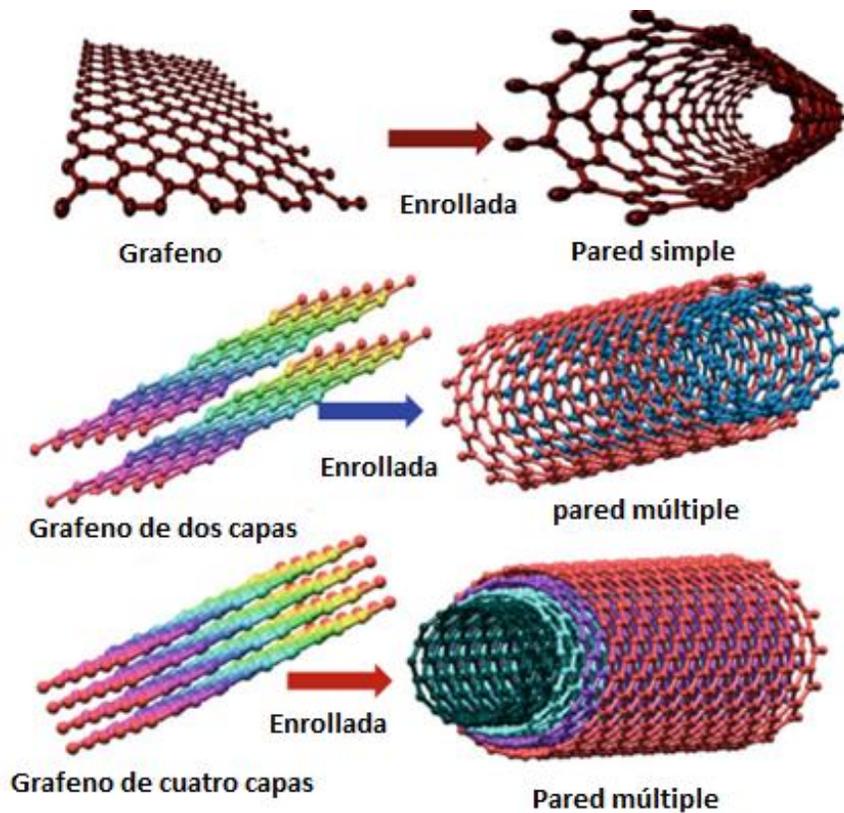


Figura 2.13 Representación gráfica para nanotubos de carbono. Figura obtenida de Ref. [22].

- **Grafeno**

El grafeno exhibe una estructura reticular hexagonal de forma bidimensional (2D) (**Figura 2.13**) y es un material muy relevante para muchas aplicaciones. Las rutas de síntesis del grafeno son variadas, los métodos más comunes son; exfoliación mecánica, descomposición térmica del carburo de silicio, deposición química en fase vapor (CVD), la exfoliación y reducción del grafito oxidado químicamente, etc. [50]. El grafeno ha evidenciado ser un candidato excepcional como material de electrodo para supercondensadores en sus distintas formas (0D, 1D, 2D a 3D) [51]. Debido a su alta conductividad eléctrica, gran área superficial, gran flexibilidad, excelentes propiedades físicas y químicas, el grafeno ha demostrado ser un excelente material de electrodo para el almacenamiento de energía [52]. Las capacitancias específicas de los supercondensadores basados en grafeno van del rango de 100 a 250 F g⁻¹ con una densidad de corriente de 1 A g⁻¹ [53].

- **Aerogel de carbono**

La baja densidad y considerable porosidad (80–98%) son las características más destacables de los aerogeles. La técnica sol-gel se aplica comúnmente para aerogeles preparados a base de carbono a través de la policondensación de resorcinol y formaldehído [22]. Los aerogeles de carbono son materiales con características microestructurales, alta superficie específica y buena conductividad eléctrica, debido a esto han sido considerados como buenos prospectos para ser materiales de electrodo en supercapacitores [54]. Debido a la baja densidad del material restringe su aplicación en el almacenamiento de energía ya que su capacidad volumétrica a su vez es baja [22]. La capacitancia específica mostrada del aerogel de carbono utilizado como material de electrodo está en el rango de 40–200 F g⁻¹ [54-56].

2.5 Tecnología de nanofibras

- **Síntesis de nanofibras**

A partir de diferentes nanomateriales basado en carbono, nanocompositos y tipos de polímeros naturales y sintéticos, es posible producir nanofibras [57]. Para la producción de nanofibras es necesario tomar en cuenta ciertos criterios tales como el costo de producción y la cantidad de material utilizado. En la **Figura 2.14** se muestra diferentes métodos de síntesis actuales y emergentes para la producción de nanofibras. La fabricación de nanofibras puede ser clasificada en dos grandes grupos conforme a la técnica de separación utilizada. Las técnicas de electrohilado el cual emplean la fuerza electroestática para la elaboración de nanofibras se considera como un primer grupo. Las que utilizan la fuerza mecánica son un segundo grupo, por ejemplo, en este grupo se encuentran, la separación de fases, la síntesis de plantillas, el autoensamblaje, etc. [58]. Específicamente el electrohilado, el autoensamblaje y la separación de fases son las técnicas que comúnmente se utilizan, debido a que estas técnicas tienen la capacidad producir nanofibras continuas [59]. Es posible producir diferentes tipos de estructuras de acuerdo con la técnica utilizada, por ejemplo, estructuras con núcleo, huecas y porosas [58]. Con los grandes progresos en la tecnología de producción y caracterización de nanofibras, en años recientes, se han centrado las investigaciones en buscar aplicaciones prácticas para las nanofibras.

Algunos campos que destacan son: el almacenamiento de energía, el tratamiento del agua, y la ingeniería biomédica [57].

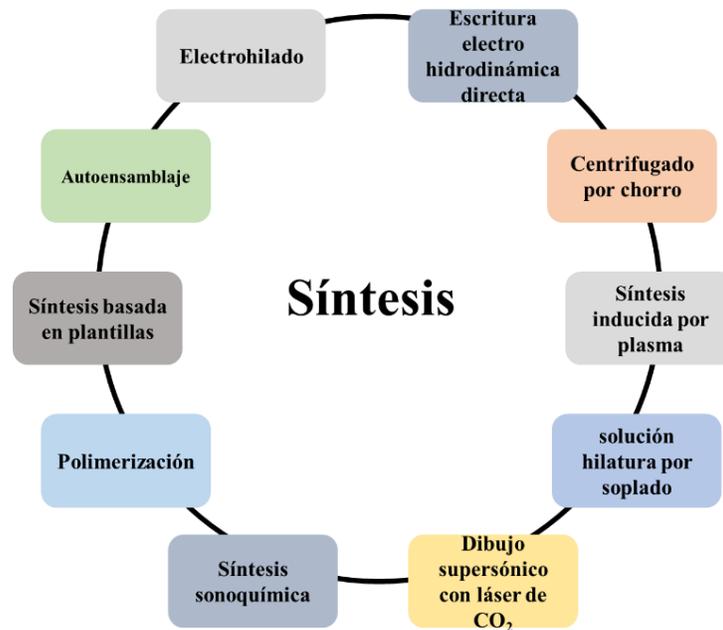


Figura 2.14 Diferentes rutas de síntesis de nanofibras. Con información de Ref. [57].

- **Nanofibras de carbono (CNF)**

Las nanofibras de carbono (CNF) durante su proceso de síntesis tiene la facilidad de variar morfologías, diámetros (entre 100–300 nm) y longitudes (hasta 200 μm). Estas cuentan con una estructura cuasi unidimensional (1D) [60-62]. Sus propiedades (alta superficie específica, conductividad eléctrica relativamente buena, estabilidad química/térmica y su alta relación longitud-diámetro, etc.) son de interés de investigación en la aplicación de nanocompuestos, filtros, baterías y supercapacitores [22, 63]. Especialmente, las CNF se han investigado como material de electrodo en supercapacitores. El mecanismo de almacenamiento de energía de las nanofibras se basa en la doble capa eléctrica. Rutas de mejora en el rendimiento electroquímico puede ser mediante el aumento en el área superficial del material o mejorar la conductividad eléctrica (el proceso de carbonización a altas temperaturas es un parámetro que afecta directamente la conductividad eléctrica del material). Las CNF basadas en la carbonización de material a alta temperatura han demostrado capacitancia específica de hasta 240 F g⁻¹ [22].

- **Síntesis de nanofibras de carbono (CNF)**

Se fabrican normalmente por pirólisis de nanofibras electrohiladas con ayuda de un polímero orgánico (por ejemplo, poliacrilonitrilo PAN, etc.), o por deposición química en fase vapor (CCVD) [61]. Una de las técnicas más comunes para sintetizar nanofibras continuas, es el electrohilado (electrospinning) esta técnica es fácil de procesar y tiene un relativo bajo costo de producción, además de producir nanofibras con diámetros que van desde submicrones hasta nanómetros [64].

- **Deposición química catalítica de vapor (CCVD)**

En algunos informes, la deposición química de vapor (CCVD) se propone como un método eficiente para preparar nanofibras de carbono a partir de hidrocarburos utilizando partículas metálicas como catalizadores [62, 65]. En esta técnica el tipo de catalizador (tamaño de partícula y capacidad de reducción), el soporte, la temperatura de síntesis, la fuente de carbono y la composición de los gases de reacción son los parámetros que afectan la estructura y el crecimiento de las CNF [62, 65]. Comúnmente el He, Co, Ni, Cr, V y el Mo son utilizados como metales catalizadores en la síntesis de las CNF [62]. El metal catalizador es el que conducen al tipo de estructura de las CNF en su síntesis [66]. La partícula metálica insertada (catalizador) primero se descompone y el carbono se adsorbe continuamente en forma de filamentos hexagonales. El tipo de nanofibra (CNF) depende del ángulo entre las capas de carbono (grafeno) y el eje de crecimiento (como se muestra en la **Figura 2.15**); paralela (0°), en espina ($0-90^\circ$), y plaqueta (90°) [62].

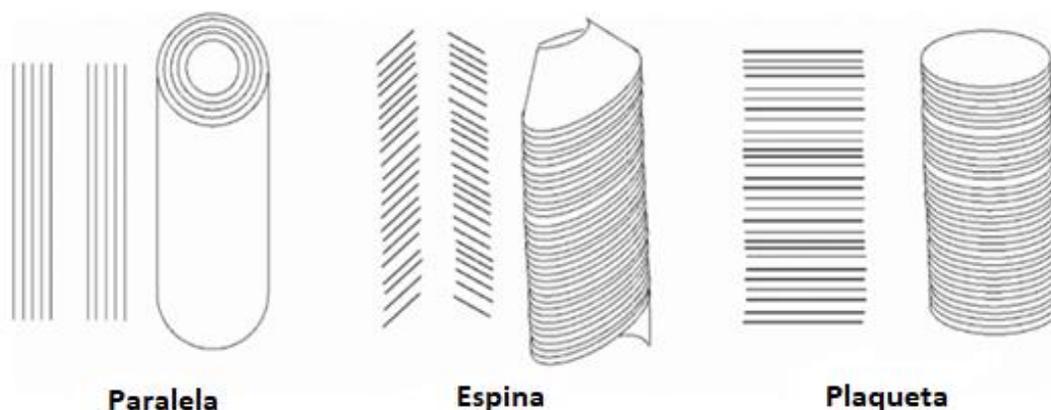


Figura 2.15 Diferentes estructuras de nanofibras de carbono. Figura tomada de Ref. [62].

- **Electrohilado y carbonización de nanofibras**

Mediante la aplicación de grandes fuerzas electrostáticas (alto voltaje) es como la técnica de electrohilado fabrica nanofibras poliméricas. En la **Figura 2.16** se muestra el equipo y el proceso usual de electrohilado. Primero, se aplica un alto voltaje a la punta del capilar desde donde el chorro de polímero comienza a fluir. Debido a la diferencia de voltaje, la gota de polímero toma la forma de un cono (cono de Taylor) y, posteriormente, el chorro de polímero cargado se deposita en la placa colectora [67]. Para convertir las nanofibras de polímero en CNF, hay que carbonizar en temperaturas cercanas a 1000 °C [68]. Todo el proceso de carbonización de nanofibras se realiza en una atmósfera de un gas inerte debido a que el gas evita la oxidación de las nanofibras manteniendo intacta su forma (**Figura 2.17**) [22].

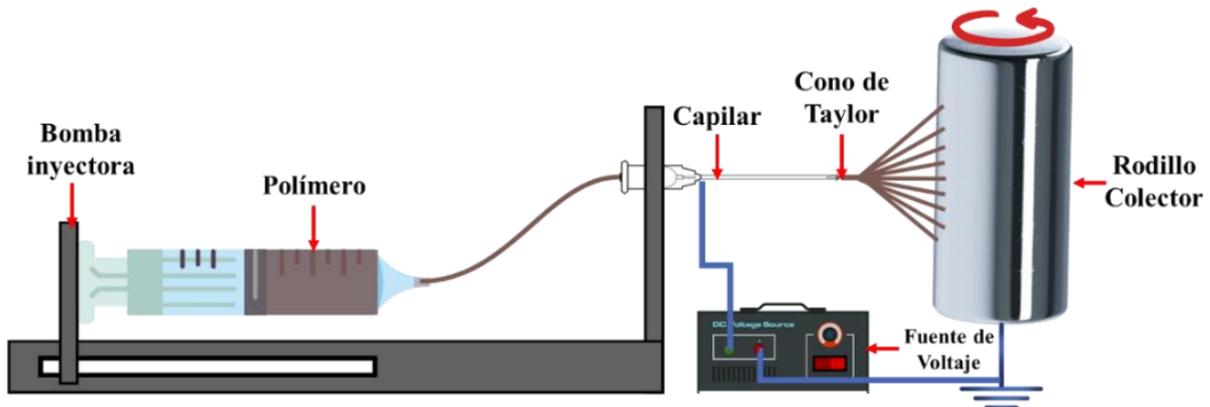


Figura 2.16 Diagrama de equipo de electrohilado.

La tecnología de nanofibras de carbono data del año de 1960, estas tomaron importancia en la ciencia debido a sus aplicaciones relevantes en la industria moderna. En función de la clase de material que se utilice como precursor, el electrohilado puede producir desde nanofibras poliméricas, compuestos, semiconductores hasta cerámicas. En este trabajo nos centraremos en la técnica de electrohilado que puede fabricar nanofibras continuas a partir de una gran diversidad de polímeros orgánicos, especialmente de poliacrilonitrilo (PAN) [69]. Es posible producir diferentes tipos de nanofibras variando sus características tales como, el diámetro y su estructura (por ejemplo, en redes, hilos, etc.). Las ventajas que presenta este método son debido a la simpleza de su proceso además de tener un bajo costo de producción de nanofibras poliméricas [68].

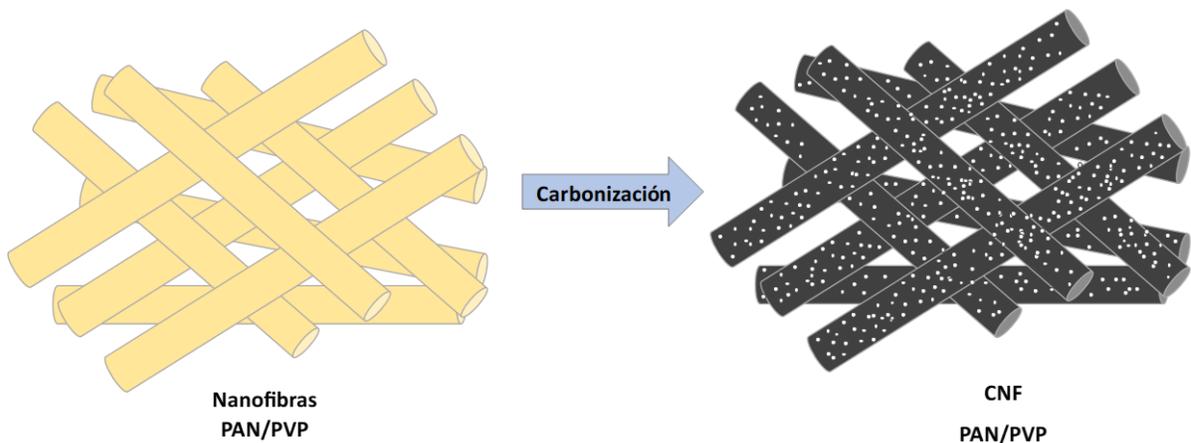


Figura 2.17 Esquema de nanofibras PAN/PVP electrohiladas y carbonizadas.

- **Precursores mediante electrohilado**

Es importante una buena elección del polímero precursor a utilizar en la técnica de electrohilado, debido a que, en dependencia a estos precursores, las características como el diámetro, longitud y estructura de las nanofibras se ven afectadas. Para la aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía es necesario que el polímero a utilizar sea soluble en un disolvente. Los precursores se clasifican de acuerdo con la intención que se tenga para tal, estos se clasifican en dos grupos: precursor huésped y precursor invitado. El poliacrilonitrilo (PAN) y la poliimida (PI) se consideran polímeros huéspedes para la preparación de las CNFs. Por otro lado, el PMMA, la polivinilpirrolidona (PVP) y el poliestireno (PS) funcionan como polímeros precursores invitados o polímeros de sacrificio. Este tipo de polímeros ayudan a conservar la integridad estructural de las fibras, pero generalmente se eliminan después de la carbonización [70].

- **Poliacrilonitrilo (PAN) como precursor**

El PAN (**Figura 2.18**) es un polímero sintético de fórmula química $(C_3H_3N)_n$. Representa uno de los precursores poliméricos más importantes para la fabricación de nanofibras de carbono, debido a que este polímero tiene la facultad de desarrollarse en una red de carbono. La carbonización de las nanofibras PAN requiere de un tratamiento térmico para ser convertidas en nanofibras de carbono, este tratamiento consta de una estabilización y una posterior carbonización. La estabilización térmica (entre 200–280 °C en aire) es requerida para conservar la estructura mientras dura el

proceso de carbonización a altas temperaturas [70]. Las propiedades morfológicas que adquiere las nanofibras de carbono de este polímero dependerá en mayor estancia de su estabilización térmica y preparación [71].

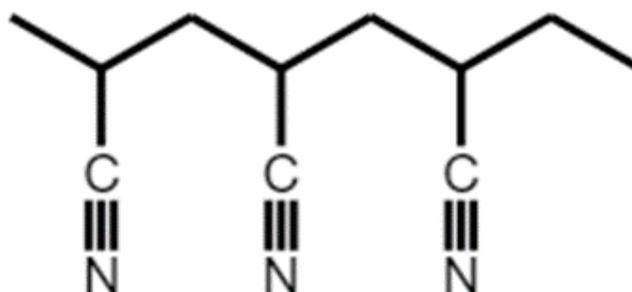


Figura 2.18 Estructura química de poliacrilonitrilo (PAN).

2.6 Marcos metal-orgánicos (MOFs)

Los MOFs son una clase de materiales novedosos con una composición de estructuras cristalinas porosas. Poseen características únicas que incluyen alta porosidad con área de superficie extendida, buenas ventajas estructurales y propiedades de adsorción [72]. Los iones metálicos conectados por ligandos orgánicos son conocidos como materiales MOF, estos cuentan con la facilidad de ser diseñados con diferentes estructuras, composición química y distintos tamaños de poros. Los MOFs se obtienen a partir de la reacción entre iones metálicos y compuestos orgánicos. Los MOFs pueden ser diseñados a través de sus precursores metálicos y condiciones de síntesis, dependiendo de la elección de cada uno de los componentes habrá una variedad de propiedades que pueden surgir a conveniencia de la aplicación que se le quiera dar [12]. Para formar estructuras nanoporosas de carbono con propiedades de alta área superficial es necesario la carbonización de estos materiales en atmósfera de gas inerte. Estos materiales obtenidos a partir de la carbonización de los MOF posibilitan la aplicación como materiales para preparar electrodos de supercapacitores mediante las propiedades de conducción eléctrica y gran área superficial [72].

- **Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)**

Un de las subfamilias de los MOFs son los marcos de imidazolato zeolítico (ZIF) estos se caracterizan por tener una estructura cristalina semejante a las zeolitas y tener grandes huecos conectados a través de su estructura [12]. Los cristales de ZIF se obtienen mediante la reacción de cationes metálicos tetraédricos (como por ejemplo Co^{2+} y el Zn^{2+}) y ligandos de imidazol, estos se unen para dar diferentes estructuras dependiendo del precursor metálico utilizado [73]. Uno de los ZIF más estudiados es el ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{2-metilimidazolato})_2$) debido a que destacan en diferentes áreas de aplicación. Estos tienen una estructura compuesta por seis moléculas conectadas a través de ventanas formando un dodecaedro rómbico) (Figura 2.19) [74].

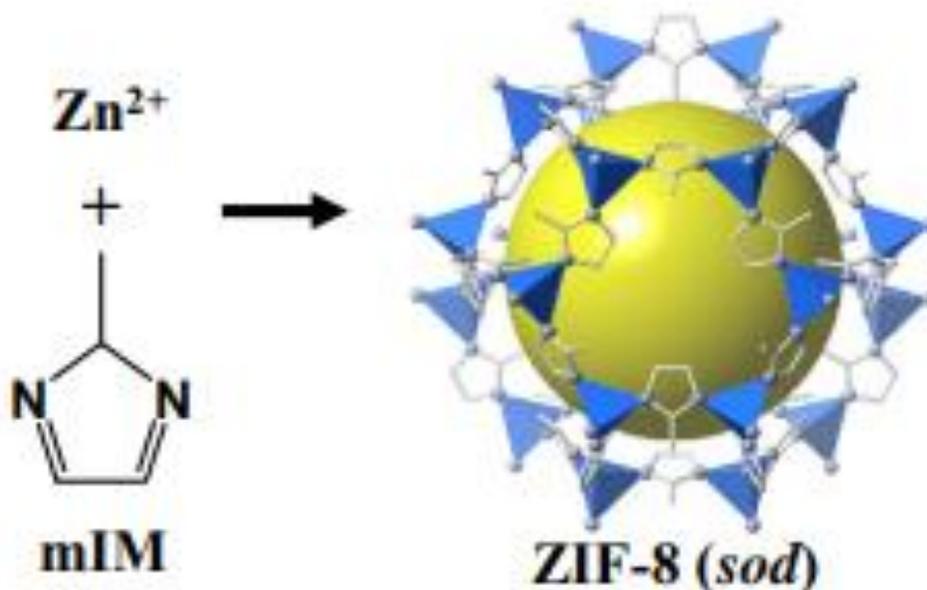


Figura 2.19 Representación gráfica de la estructura de ZIF-8. Figura obtenida de Ref. [74].

- **Síntesis de ZIF-8**

El ZIF-8 tiene ventajas en su síntesis ya que es relativamente fácil controlar el tamaño y morfología de los cristales variando las condiciones de síntesis. Debido a estas facilidades de control, se ha investigado el ZIF-8 como constituyente de novedosos nanocompuestos que favorezcan las propiedades derivadas de la alta área superficial específica de los MOF. Un de las rutas de síntesis más sencillas para formar cristales de ZIF-8 es a través de la agitación durante una hora de una mezcla de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y 2-

metilimidazol (2-MIM) en un solvente a temperatura ambiente. Parámetros como la cantidad en exceso del componente orgánico (ligando), afectan la síntesis con una nucleación más rápida. La mayoría de las rutas de síntesis para formar nanocristales de ZIF-8 se basan en estos parámetros (excesos de ligando y reacción a temperatura ambiente). Sin embargo, existen más parámetros (la fuente del zinc, el tiempo de reacción, proporción molar de los reactivos) que afectan la síntesis y características de los cristales. Es por lo que hay que tomarlos en cuenta con el fin de lograr el tamaño de partícula y homogeneidad deseada [12].

- **ZIF-8 y nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN) como nanocompuesto**

El cultivo *in-situ* de partículas de ZIF-8 sobre nanofibras poliméricas se ha desarrollado recientemente como una técnica novedosa para preparar un compuesto MOF-CNF. La síntesis se lleva a cabo mediante la reacción del material precursor con las fibras (que contienen los ligandos necesarios) a temperatura controlada. El crecimiento y la nucleación de los cristales acontecen al mismo tiempo, pues durante el proceso no existe ninguna semilla dentro de la membrana. La técnica tiene la ventaja de producir membranas con partículas de ZIF homogéneas sobre toda la superficie de las nanofibras, es decir no tienden a tener defectos. Investigaciones han utilizado el $Zn(Ac)_2$ como precursor metálico en soportes poliméricos como el PAN, para después ser agregarlos en una solución de 2-MIM y realizar una reacción solvotermal [73]. Esta ruta de síntesis de membranas PAN/ZIF-8 asegura ser una forma viable para producir un material con características interesantes para ser utilizado como en electrodos de supercapacitores. Se ha demostrado en estudios propiedades tales como la buena capacidad de adsorción de iones [75].

2.7 Conceptos básicos

- **Microscopia electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido es una herramienta que tiene como objetivo caracterizar materiales mediante la ampliación detallada de las características morfológicas (estructura superficial, la composición y los defectos en materiales). Estas características no podrían ser vistas sin ayuda de este equipo pues es imposible ser vistas por el ojo humano. Esta técnica da como resultado una imagen de alta resolución [76].

- **Difracción de rayos X (DRX)**

Se sigue la técnica de difracción de rayos X para caracterizar la orientación cristalina de los materiales ensayados. Los patrones de DRX obtenidos brindan información precisa sobre las fases y los planos cristalinos, los defectos del cristal, etc. Por lo tanto, el patrón de DRX obtenido es característico y exclusivo de la muestra analizada [77].

- **Electrodo**

Un electrodo suele ser el material poroso con grandes áreas superficiales sometido a caracterización electroquímica. El objetivo principal de los investigadores de la energía es aumentar el rendimiento electroquímico de los materiales de los electrodos para lograr un almacenamiento de energía eficiente. Las propiedades deseadas del material de un electrodo de trabajo deben ser las siguientes: (i) viable industrialmente, (ii) producción de fabricación fácil, (iii) uso seguro, (iv) alto rendimiento con estabilidad electroquímica, (v) ambientalmente sostenible [78]. Para mejorar el rendimiento de los electrodos, actualmente se trabaja en las siguientes propiedades de los materiales: área superficial, porosidad, conductividad eléctrica, estabilidad térmica y química [22].

- **Electrolito**

El electrolito es la solución química que contiene iones móviles (partículas cargadas eléctricamente). Son los elementos más esenciales para los sistemas de almacenamiento de energía. Para compensar la carga aplicada, los iones electrolíticos deben adsorberse en la superficie del electrodo; cuanto mayor sea el área, mejor será la compensación/almacenamiento de carga. Los electrolitos de uso común se clasifican en líquidos acuosos, orgánicos e iónicos, etc. [79].

- **Separador**

El separador es un componente ineludible y fundamental de los supercapacitores. Un separador retiene los iones de electrolito y evita que los electrodos entren en contacto directo entre sí. Al mismo tiempo, el separador permite el paso de electrones manteniendo un circuito cerrado. Un buen separador debe ser de baja resistencia al electrolito, mostrar buena estabilidad térmica y química, con estructura porosa y un buen aislante [22].

- **Capacitancia específica**

Los Farad (representado con F) es la unida internacional para cuantificar la capacitancia de un supercapacitor. La capacitancia específica es posible calcularse mediante las técnicas de caracterización electroquímica como voltametría cíclica, carga/descarga galvanostática y espectroscopia de impedancia electroquímica. La capacitancia específica está dada con respecto a la unidad de masa conocida. Si la capacitancia esta respecto a la masa del material utilizado, esta se le conoce como capacitancia gravimétrica y sus unidades son el $F\ g^{-1}$ [22].

- **Densidad energética**

La densidad de energía se define como la energía almacenada en un supercapacitor por unidad de masa del material utilizado como electrodo o respecto al volumen de este. Si la densidad de energía está respecto a la unidad de masa del material utilizado, se denomina densidad de energía gravimétrica y se representa por las unidades de $Wh\ kg^{-1}$ [22].

- **Voltametría cíclica**

La voltametría cíclica suele ser la primera caracterización en realizarse a un material de electrodo, a esta técnica de caracterización también se le conoce como voltamperometría cíclica. La voltametría cíclica permite conocer la naturaleza y el comportamiento redox en una amplia ventana de potencial [80]. Es un método sencillo para cuantificar el voltaje versus corriente en las semirreacciones de oxido-reducción en una determinada velocidad de escaneo. El gráfico obtenido de esta técnica se le conoce como voltamograma. El tiempo del experimento, está determinado por la velocidad de escaneo [81]. Idealmente para los supercapacitores, se espera que la corriente en un supercapacitor tenga una correlación lineal respecto a la velocidad de escaneo, mostrando una forma característica rectangular en el voltamograma (**Figura 2.20**). Los parámetros de rendimiento del supercapacitor se cuantifica como capacitancia y se representada con la letra C, esta puede calcularse a partir del voltamograma utilizando la **ecuación 2.1** [22].

$$C = \frac{\int I \cdot dV}{2 \cdot \mu \cdot \Delta V} = \left[\frac{A \cdot s}{V} \right] \text{ ec. (2.1)}$$

Donde:

$\int I \cdot dV$ es el área absoluta integrada del voltamograma, μ es la velocidad de escaneo en $V \text{ s}^{-1}$ y ΔV (en volts) es el diferencial de potencial utilizado en la voltametría cíclica.

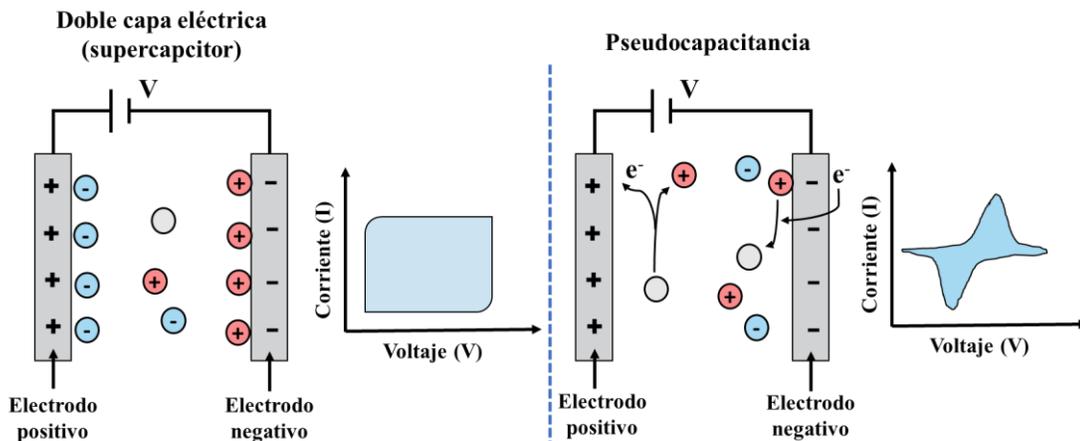


Figura 2.20 Representación esquemática de los tipos de voltamograma de acuerdo con la naturaleza del electrodo (capacitivo o farádico).

- **Carga descarga galvanostática**

La carga/descarga es un método muy utilizado para caracterizar material de electrodo mediante una corriente constante. Esta se realiza en ciclos ininterrumpidos de carga/descarga del material activo con una corriente continua establecida, la ventana de potencial es constante durante todos los ciclos. En cada ciclo se cuantifica el tiempo de carga y descarga del material activo. Para la prueba se obtiene normalmente un gráfico de voltaje (V) versus tiempo de descarga (t) (**Figura 2.21**) [22]. Los parámetros obtenidos a partir de la prueba se utilizan para obtener el rendimiento del supercapacitor, este se mide con la capacitancia dada por la **ecuación (2.2)** [83].

$$C = \frac{I(A) \times t_{descarga}}{\Delta V} \quad ec. (2.2)$$

Donde:

I (en Ampere) es la corriente de carga, $t_{descarga}$ (en segundos) es el tiempo de descarga y ΔV (en volts) es la ventana de potencial.

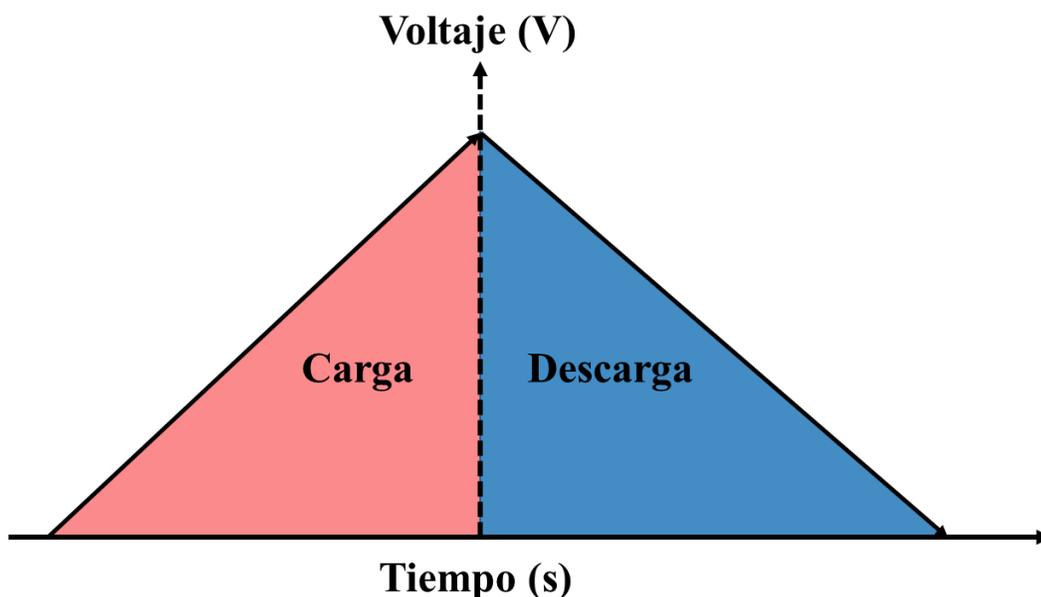


Figura 2.21 Representación gráfica de prueba carga/descarga galvanostática.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO TEÓRICO/EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y equipo

En la **Tabla 3.1** se presenta la lista de reactivos utilizados durante el desarrollo.

Tabla 3.1 Lista de Reactivos.

Reactivos	Fórmula empírica	Peso molecular	Marca
Poliacrilonitrilo (PAN)	$(C_3H_3N)_n$	M _w 150,000	SIGMA-ALDRICH
Polivinilpirrolidona (PVP)	$(C_6H_9NO)_n$	M _w 1,300,000	SIGMA-ALDRICH
Acetato de zinc dihidratado	$Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$	219.50 g/mol	SIGMA-ALDRICH
<i>N</i> -Dimetilformamida	C_3H_7NO	73.095 g/mol	SIGMA-ALDRICH
Fluoruro de polivinilideno	$(CH_2CF_2)_n$	M _w 534,000	SIGMA-ALDRICH
<i>N</i> -metil-2-pirolidona	C_5H_9NO	99.13 g/mol	SIGMA-ALDRICH
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08 g/mol	J.T. Baker
2-metilimidazol	$C_4H_6N_2$	82.10 g/mol	SIGMA-ALDRICH
Etanol	C_2H_6O	46.07 g/mol	GOLDEN BELL REACTIVOS
Agua desionizada	H_2O	18.01 g/mol	GOLDEN BELL REACTIVOS

En la **Tabla 3.2** se enlistan los materiales y equipos utilizados.

Tabla 3.2 Lista de materiales y equipo.

Materiales	Equipos
Vasos de precipitado de vidrio	Balanza analítica
Espátula	Parilla de calentamiento
Termómetro	Equipo de electrohilado FLUIDNATEK BY BIOINICIA
Agitador magnético	Horno tubular modelo GSL-1500X by MTI CORPORATION
Probeta de vidrio	Estufa-memmert
Pipeta graduada/micropipeta	Sonicador-Cole Parmer
Viales de vidrio con tapón	INTERFAZ 1000E potenciostato galvanostático ZRA GAMRY instruments
Celda electroquímica	Difractómetro de Rayos-X BRUKER ecoD8
Electrodo de platino, Calomel saturado de KOH y carbón vitreo	Microscopio electrónico de barrido JEOL JS-IT500

3.2 Herramientas computacionales

Para la adquisición de los datos electroquímicos se utilizó el software del potenciostato galvanostático (interfaz 1000E) de la compañía Gamry instruments. Para el tratamiento de los datos electroquímicos y generación de gráficos se utilizó el software Origin Pro versión 8 de la empresa originlab.

3.3 Desarrollo experimental

3.3.1 Preparación de polímero

Para llevar a cabo la producción de membranas PAN/PVP/Zn(ac)₂, se preparó polímero en un vaso de precipitado de 50 mL en el que se adicionaron 7.5 mL de solvente N-Dimetilformamida (DMF). Se colocó el vaso en una parrilla de calentamiento a una temperatura de solución de 60°C y con ayuda de un agitador magnético se agitó a 200 rpm, inmediatamente se adicionaron lentamente 25 mg de polímero PVP [$M_w=1,300,000$] hasta que se mostró completamente disperso en el solvente. Posteriormente, se adicionó lentamente 0.5 g de Zn(Ac)₂·2H₂O hasta dispersar la cantidad completa de reactivo en la solución. Finalmente se adicionaron lentamente 0.5 g de PAN obteniendo una solución homogénea e incolora como se muestra en la **Figura 3.1 (a)**. Se dejó la solución reaccionar durante 6 horas a las mismas condiciones de temperatura y agitación anteriormente mencionadas. El aspecto final de la reacción se puede observar en la **Figura 3.1 (b)**. El vaso de precipitado se selló con papel Parafilm en cada adición de reactivo para evitar pérdida de solvente.

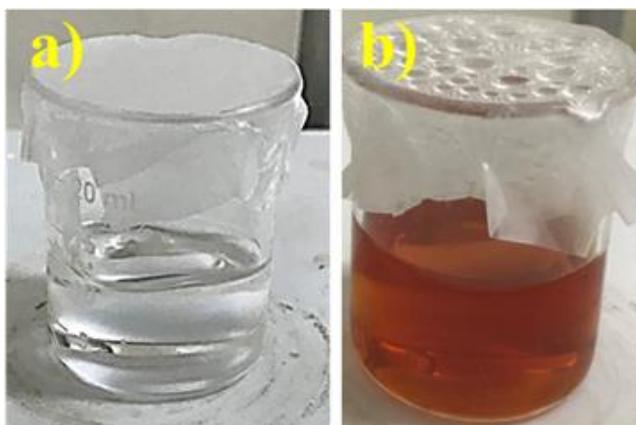


Figura 3.1 Imágenes mostrando el aspecto de PAN/PVP/Zn(ac)₂ (a) reacción inicial, (b) reacción final (después 6 horas).

Para la preparación del polímero PAN/PVP se repitió el mismo procedimiento anterior, únicamente omitiendo la adición de $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ a la solución. El aspecto inicial de la reacción que se muestra en la **Figura 3.2 (a)** la reacción después de 6 horas presenta un color amarillento como se puede observar en la **Figura 3.2 (b)**.

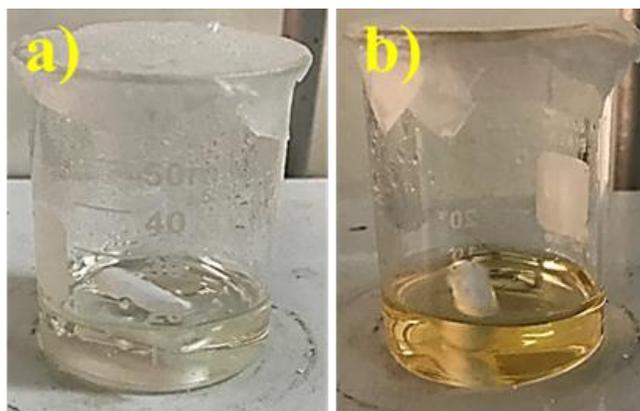


Figura 3.2 Imágenes mostrando el aspecto de PAN/PVP (a) reacción inicial, (b) reacción final (después 6 horas).

3.3.2 Electrohilado de nanofibras

Se produjeron nanofibras PAN/PVP/ $Zn(ac)_2$ y PAN/PVP utilizando un equipo de electrohilado con colector de rodillo como se muestra en la **Figura 3.3 (a)**. Se cargo la jeringa del equipo con 7 mL de polímero preparado. Posteriormente, se colocó la jeringa en el pistón del equipo. Las condiciones con las que se ajustó el equipo durante el electrohilado para la formación del cono de Taylor (**Figura 3.3 b**) fue de acuerdo con lo siguiente: un alto voltaje de 16 kV con un flujo de 440 μ L/h a una distancia de capilar-colector de 12 cm. Se utilizó un colector de rodillo el cual se forro de papel aluminio para poder recuperar la membrana al finalizar. La velocidad y el sentido de giro del rodillo fue de 200 rpm a la derecha. La membrana electrohilada se dejó en el colector por 12 horas, transcurrido el tiempo, cuidadosamente se retiró el papel aluminio del rodillo como se muestra en la **Figura 3.3 (c)**. La membrana se retiró cuidadosamente del papel aluminio con ayuda de una espátula. Para la fabricación de la membrana PAN/PVP se repitió exactamente el mismo procedimiento a excepción de las condiciones con las que se ajustó el equipo. Se utilizó un alto voltaje de 16.5 KV con un flujo de salida de 440 μ L/h a una distancia de capilar-colector de 12 cm.

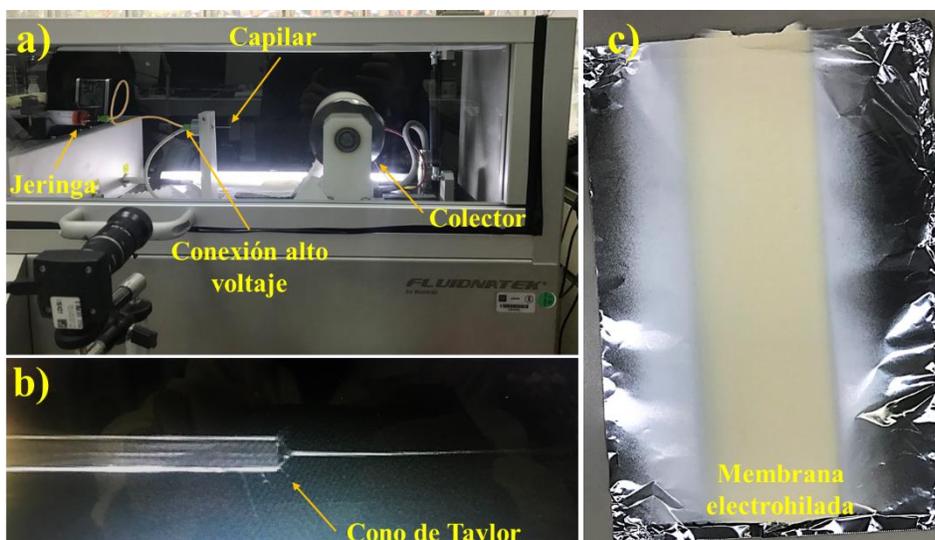


Figura 3.3 Imágenes mostrando (a) Equipo de electrohilado, (b) formación de cono de Taylor sobre la punta del capilar, (c) producto final de membrana electrohilada.

3.3.3 Crecimiento *in-situ* de ZIF-8

En un vaso de precipitado de 100 mL se colocaron 50 mL de agua desionizada, sucesivamente se le agregó 1 g de 2-metilimidazol (2-mIM) y con ayuda de un sonicador se homogenizó la mezcla preparada. Se pesaron 125 mg de membrana electrohilada (PAN/PVP/Zn(ac)2). Esta misma se colocó en agitación magnética a 300 rpm durante 6 h en temperatura ambiente en la solución 2-mIM antes preparada (**Figura 3.4**). Terminado el tiempo de reacción, se recuperó y se lavó dos veces, primero con agua desionizada y finalmente con etanol. Una vez lavada, se dejó secar durante 12 horas a 60 °C obteniendo membrana PAN/PVP/ZIF-8.

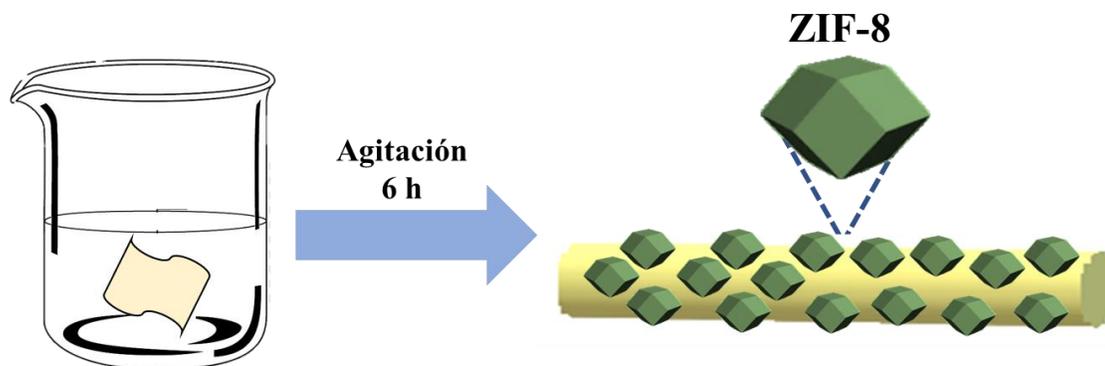


Figura 3.4 Representación esquemática de crecimiento *in-situ* de partículas de ZIF-8 en membrana PAN/PVP.

3.3.4 Obtención de material activo

En un horno tubular (**Figura 3.5 a**) se carbonizaron muestras de 120 mg de membrana PAN/PVP/ZIF-8 a temperaturas de carbonización de 700, 800, 900 y 1000 °C durante 3 horas en atmosfera de argón. Además, se carbonizó membrana PAN/PVP a 800 °C como prueba control. Las muestras obtenidas se trituraron con ayuda de un mortero de ágata. Se almacenó cada muestra carbonizada en un vial de laboratorio (**Figura 3.5 b**), y se etiqueto de acuerdo con su temperatura de carbonización y como prueba control.

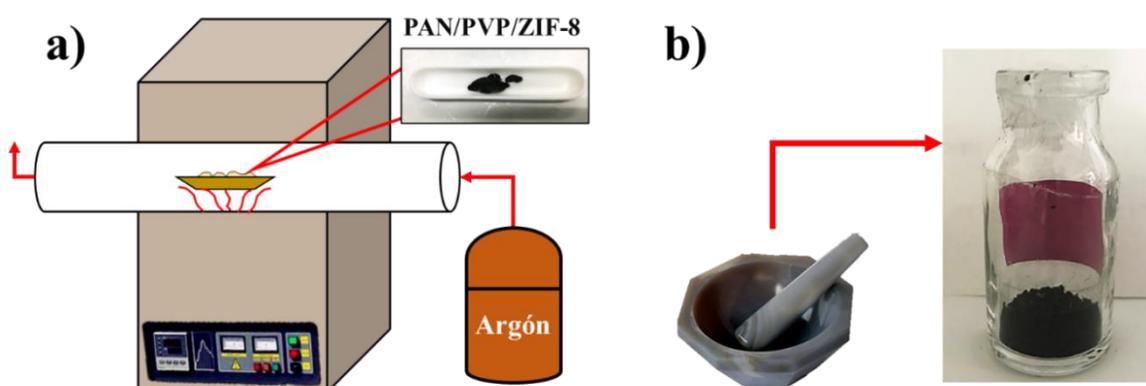


Figura 3.5 (a) Horno tubular, (b) muestra obtenida de la carbonización de PAN/PVP/ZIF-8.

3.3.5 Pruebas electroquímicas

Se realizaron las pruebas electroquímicas de voltametría cíclica (VC) y carga–descarga utilizando un potenciostato galvanostático GAMRY instruments. Se utilizó una configuración de celda de tres electrodos (referencia, contra electrodo y electrodo de trabajo) como se muestra en la **Figura 3.6 (a)**. A esta misma se le burbujeó nitrógeno gas durante 10 minutos, una vez terminado el burbujeo se selló por completo la celda. Se utilizó carbón de vitreo (con material activo) como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia se usó un electrodo de Calomel saturado de hidróxido de potasio, asimismo un electrodo de platino como contraelectrodo. Se prepararon 50 mL de ácido sulfúrico 1.0M como electrolito.

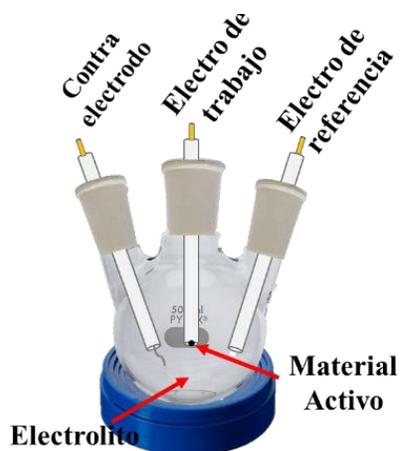


Figura 3.6 Representación de celda de tres electrodos para pruebas electroquímicas.

- **Preparación electrodo de trabajo**

Se prepararon tintas para cada una de las muestras de material activo derivado de PAN/PVP/ZIF-8 obtenidas a diferentes temperaturas de carbonización y material activo de prueba control derivado de PAN/PVP. Cada una de las tintas se prepararon en un vial de 10 mL añadiendo 5 mg de material activo (carbón derivado de PAN/PVP/ZIF-8 y PAN/PVP), 5.5 μ L de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y 1000 μ L de N-metil-2-pirolidona (NMP). Se agitó cada vial con ultra sonicación hasta observar completamente homogéneo los 5 mg de material activo. Una vez preparada la tinta, se utilizó un electrodo de carbón vitreo al que se le añadieron gotas de un volumen calculado de tinta hasta tener 250 mg de material sobre la superficie del electrodo (**Figura 3.7**). Se dejó secar durante 12 horas en una estufa a una temperatura constante de 60 °C.

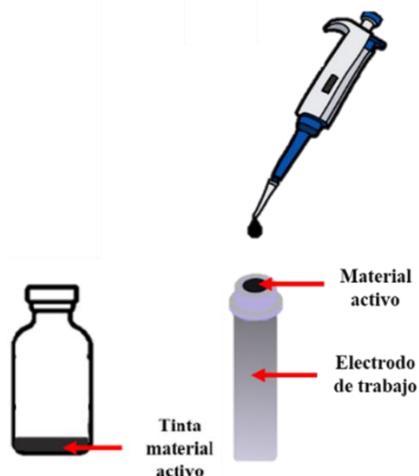


Figura 3.7 Esquema de electrodo de trabajo con material PAN/PVP/ZIF-8.

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la **Figura 4.1** se muestra el difractograma de la membrana PAN/PVP con crecimiento *in-situ* de partículas de ZIF-8. Comparando con lo reportado en la literatura por Abarca *et. al.* [84], el espectro XRD de ZIF-8 puro con picos correspondientes a los planos (011), (002), (112), (222) coinciden bien con los picos de la muestra de las nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 [84,10]. Estas nanofibras no tienen cambios significativos en la estructura cristalina de ZIF-8. Esto confirma el crecimiento *in-situ* exitoso de nanopartículas de ZIF-8 sobre las nanofibras PAN/PVP.

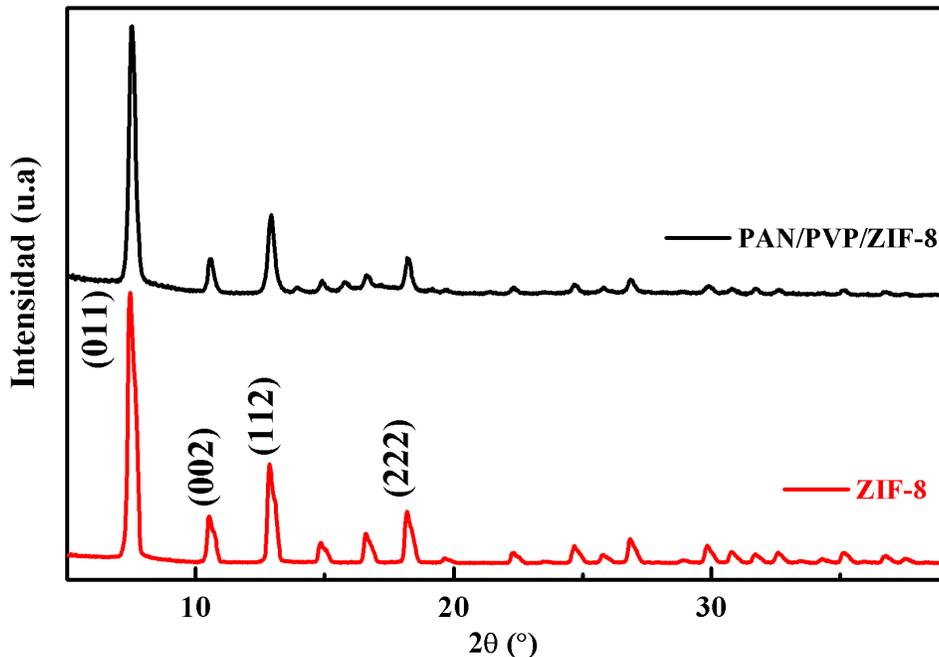


Figura 4.1 Comparación de difractograma de ZIF-8 y membrana PAN/PVP con crecimiento *in-situ* de partículas de ZIF-8.

En la **Figura 4.2** se muestra el difractograma de nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 carbonizadas a diferentes temperaturas (700, 800, 900 y 1000 °C) y nanofibras PAN/PVP carbonizada a 800 °C. En la Figura 4.1 se puede observar picos agudos e intensos característicos de los cristales de ZIF-8 presentes en las nanofibras PAN/PVP [84,10]. De la comparación de las Figura 4.1 y 4.2 se deduce que la fase cristalina del ZIF8 se pierde significativamente durante el tratamiento térmico y tanto

las partículas de ZIF8 como el polímero PVP/PAN se transforman en carbono completamente amorfo. Por lo tanto, sólo se observa un amplio pico grafitico (002) en los patrones de DRX de los compósitos carbonizados. En el recuadro marcado se observa un pico ancho y allanado en el plano correspondiente a (002) característico de los materiales de carbono amorfo [9,14,85].

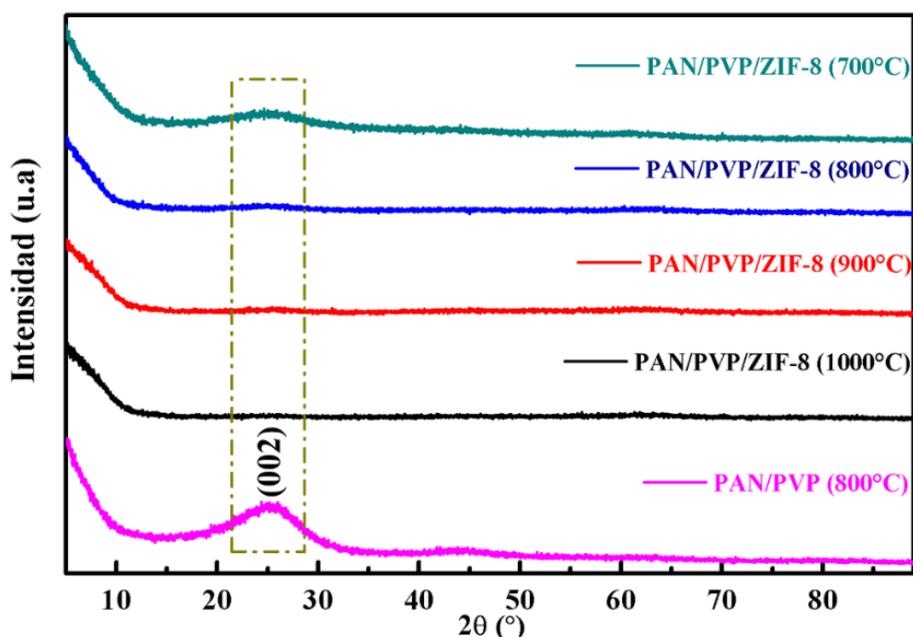


Figura 4.2 Difractograma de membranas PAN/PVP/ZIF-8 a diferentes temperaturas de carbonización.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La **Figura 4.3** presenta la caracterización física por microscopía electrónica de barrido asociada a la morfología de las nanofibras PAN/PVP/Zn(ac)₂ y PAN/PVP con crecimiento *in-situ* de nanopartículas de ZIF-8. Los hilos de las nanofibras PAN/PVP/Zn(ac)₂ son lisos y de diámetro uniforme (comprende entre los 300–400 nm) como se observa en la **Figura 4.3 (a)**. Resultados similares fueron reportados por Tan *et. al.* [86] al preparar nanofibras electrohiladas a partir de precursores poliméricos PAN y PVP en DMF (obtuvieron nanofibras uniformes con diámetro en el rango de 400-600 nm). Estos resultados sugieren que la nanofibras electrohiladas fueron exitosamente preparadas [93,98]. La **Figura 4.3 (b)** muestra la micrografía de las nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 en la que se puede observar nanopartículas de ZIF-8 con distribución y tamaño uniforme sobre las nanofibras electrohiladas. De la comparación

de la Figura 4.3 (a) y Figura 4.3 (b), la superficie de las nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 se observan con protuberancias, indicativo de la formación de partículas de ZIF-8. Wang *et. al.* [75] también han reportado en la literatura el crecimiento *in-situ* de ZIF-8 sobre nanofibras PAN/PVP obteniendo como resultado nanofibras con superficie rugosa y distribución uniforme de partículas de ZIF-8. Los resultados obtenidos son consistentes a lo reportado en la literatura, lo cual confirma que los nanocristales de ZIF-8 están bien desarrollados sobre las nanofibras preparadas [9,75].

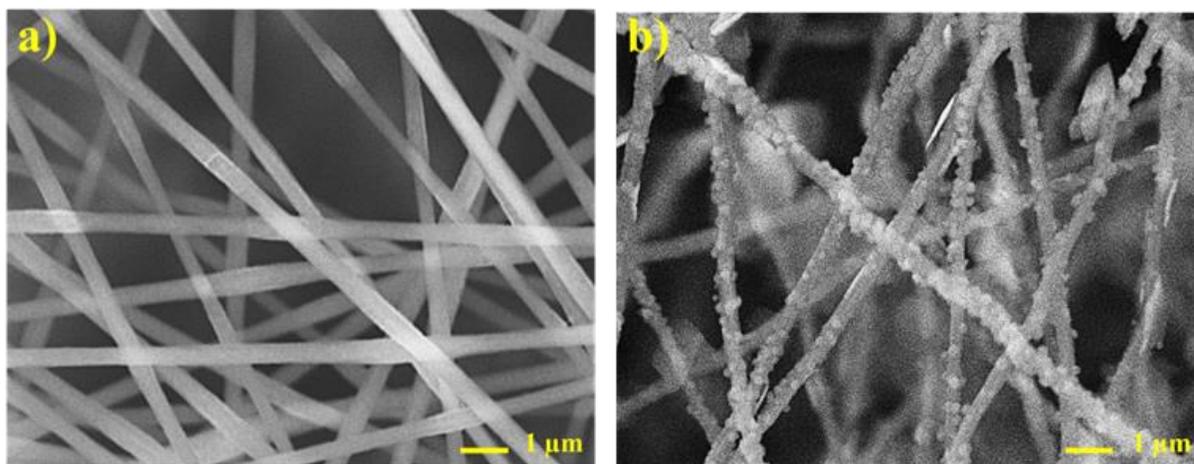


Figura 4.3 Micrografía SEM a 10K aumentos de membrana, (a) PAN/PVP/Zn(ac)₂ y (b) PAN/PVP/ZIF-8.

En la **Figura 4.4** (a), (b), (c) y (d) se muestra las micrografías de nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 carbonizadas a diferentes temperaturas (700, 800, 900 y 1000 °C respectivamente). La morfología de las nanofibras se mantiene en todas las temperaturas de carbonización. Se puede observar que en comparación a las nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 sin carbonizar (Figura 4.3 (b)) en estas no hay presencia de protuberancias visibles. Las nanofibras carbonizadas muestran rugosidad a lo largo de su superficie lo que sugiere un aumento de área superficial. La rugosidad o porosidad se puede atribuir a la descomposición de zinc durante el tratamiento térmico a altas temperaturas [87,88]. Zhang *et. al.* [89] reportó la síntesis nanofibras de carbono porosas de alta área superficial a partir de nanofibras poliméricas electrohiladas de PAN/PVP aplicando un tratamiento térmico de 1000 °C en atmosfera inerte. También, Yao *et. al.* [88] reportaron en la literatura la obtención de nanofibras de carbono altamente porosas mediante el tratamiento térmico (800 °C en atmosfera inerte) a nanofibras PAN/ZIF-8 electrohiladas. Lo resultados reportados en la literatura

son consistentes con la morfología de las nanofibras obtenidas, lo cual confirma la exitosa preparación de nanofibras de carbono porosas a partir de nanofibras electrohiladas de PAN/PVP/ZIF-8.

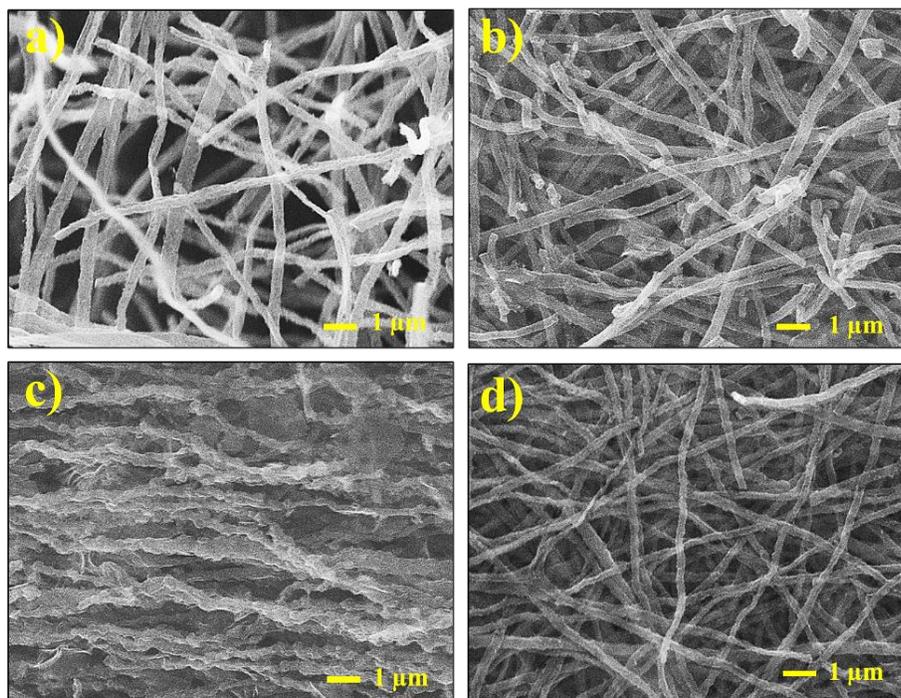


Figura 4.4 Micrografía SEM a 10K aumentos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado, (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C.

- **Membrana PAN/PVP carbonizada a 800 °C**

La **Figura 4.5** presenta la caracterización física por microscopía electrónica de barrido asociada con la estructura y morfología de nanofibras PAN/PVP. La nanofibras son lisas y con una distribución uniforme como se observa en la **Figura 4.5 (a)**. El diámetro de las nanofibras PAN/PVP comprende entre los 200–300 nm [61,68]. Comparando con las nanofibras PAN/PVP/Zn(ac)₂ de la Figura 4.3 (a), el diámetro de las nanofibras es considerablemente de menor tamaño. Tan *et. al.* [86] y Gu *et. al.* [90] reportaron en la literatura la síntesis de nanofibras de carbono utilizando como precursor polímero PAN. La morfología (diámetro, distribución, etc.) del material obtenido fue consistente en gran medida a lo informado en la literatura confirmando la exitosa producción de nanofibras PAN/PVP electrohiladas. En la **Figura 4.5 (b)** se observa la carbonización de la nanofibras PAN/PVP la cual muestra que las nanofibras perdieron la morfología respecto al diámetro y textura de las nanofibras sin carbonizar (Figura 4.5 a). En

comparación, en las membranas carbonizadas con partículas de ZIF-8 (Figura 4.4) se puede observar que se conserva una mejor morfología de las nanofibras. Sin embargo, las nanofibras de carbono derivadas de PAN electrohilado para la aplicación en el almacenamiento de energía no dependen tanto de las propiedades mecánicas sino de una alta área de superficie y gran conductividad eléctrica [5]. Se sabe que las estructuras nanoporosas que tienen grandes áreas de superficie proporcionan más sitios de adsorción para los iones de electrolitos mejorando en gran medida la capacitancia específica del material [91].

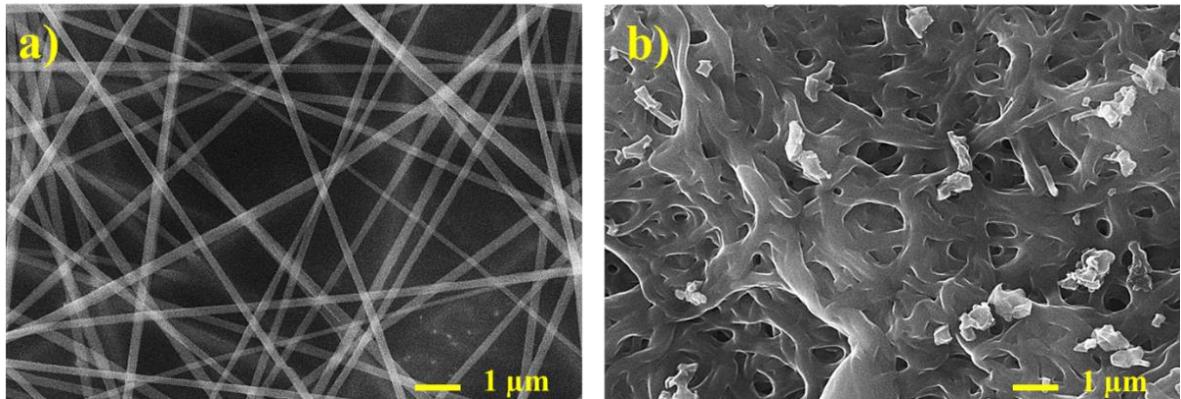


Figura 4.5 Micrografía SEM a 10K aumentos de (a) membrana PAN/PVP (b) PAN/PVP carbonizado a 800 °C.

4.3 Caracterización electroquímica

El material carbonizado a 700 °C de PAN/PVP/ZIF-8 se probó como material de electrodo en un electrolito acuoso de ácido sulfúrico (1.0M). Las pruebas de voltametría cíclica (**Figura 4.6 (a)**) se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 0 a 0.8 V (vs. SCE) aplicando diferentes velocidades de escaneo (5, 20, 40, 60, 80, 100 mV s^{-1}). Se obtuvo una capacitancia específica mínima de 7.38 F g^{-1} a 100 mV s^{-1} y una máxima de 29.76 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} . Los voltamogramas muestran formas semi-rectangulares con leve resistividad y baja densidad de corriente [70, 68]. Los voltamogramas a diferentes velocidades de escaneo sugieren un fenómeno de difusión de los iones electrolíticos. Cuando las velocidades de escaneo son más rápidas, la difusión de los iones del electrolito sobre el electrodo es más rápida; por eso, la densidad de corriente a su vez es más alta [92]. Este fenómeno electroquímico es bastante común con materiales capacitivos y ha sido ampliamente reportado en la literatura [70, 85]. Song *et. al.* y Chen *et al.* han informado el mismo tipo de incremento en corriente en alta velocidad de escaneado con nanofibras de carbono microporosas y nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno, respectivamente [93, 94]. Se realizaron pruebas de carga-descarga (**Figura 4.6 (b)**) a diferentes densidades de corriente. El tiempo máximo de descarga fue de 105.03 s a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} y un tiempo mínimo de 0.07 s a 8 A g^{-1} . La máxima capacitancia específica obtenida es de 32.82 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} (se calcula en base a la curva de descarga). Se sabe que el tiempo de carga y descarga disminuye proporcionalmente al aumento de corriente, por lo que notamos una diferencia de tiempos de descarga dependientes a la corriente aplicada para cada prueba [22]. En consecuencia, la capacitancia específica disminuye conforme a la densidad de corriente aumenta (mostrado en la **Figura 4.6 (c)**). El porcentaje de retención de capacitancia (**Figura 4.6 (d)**) fue en decadencia hasta llegar a un 74% después de cinco mil ciclos de carga-descarga en 0.25 A g^{-1} .

En la **Tabla 4.1** siguiente, se muestran las capacitancias obtenidas para cada una de las pruebas (voltametría cíclica y carga-descarga galvanostática) a diferentes velocidades de escaneo y densidades de corriente respectivamente. La capacitancia específica del material tiene una tendencia en aumento conforme la velocidad de

escaneo y densidad de corriente aplicada es menor [70,76]. Guo *et al.* y Li *et al.* reportaron capacitancias específicas en el rango de 60–280 F g⁻¹ en 1 A g⁻¹ de nanofibras carbonizadas a 700 °C que contienen nanotubos de carbono y poliedros de carbono porosos incrustados, respectivamente [95,96].

Tabla 4.1 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 700 °C.

Voltametría cíclica		Carga-descarga galvanostática	
Velocidad de escaneo (mV s ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)	Densidad de corriente (A g ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)
5	29.76	0.25	32.82
20	16.43	0.5	19.58
40	11.67	1	10.78
60	9.59	2	5.18
80	8.29	4	2.11
100	7.38	8	0.65

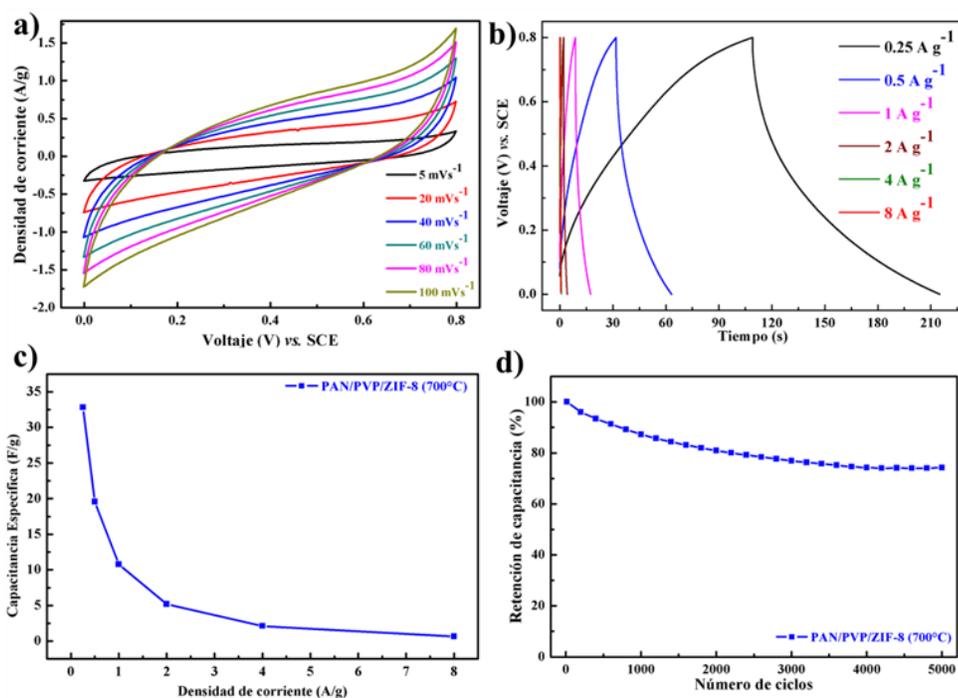


Figura 4.6 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 700 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga-descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 1 A g⁻¹.

Se probó como material de electrodo PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 800 °C en un electrolito acuoso de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 1.0M). Las pruebas de voltametría cíclica se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 0 a 0.8 V (vs. SCE) aplicando velocidades de escaneo de 5, 20, 40, 60, 80, 100 mV s⁻¹ (**Figura 4.7 (a)**). Las curvas en todas las velocidades de escaneo tienen formas casi rectangulares lo que indica un típico comportamiento capacitivo de la doble capa eléctrica [86,87]. Estas formas semi-rectangulares son comunes en materiales capacitivos de doble capa eléctrica y ha sido ampliamente reportado en la literatura [87,91]. Ngoc *et al.* y Kim *et al.* han informado formas semi-rectangulares utilizando como material de electrodo nanofibras de carbono porosas y carbón activado derivado de nanofibras, respectivamente [97,98]. Utilizando las curvas de voltametría se obtuvo una capacitancia específica máxima de 129.58 F g⁻¹ a 20 mV s⁻¹. Se obtiene una mejora notable en la capacitancia específica respecto a la temperatura de carbonización de 700 °C (129.58 F g⁻¹ > 29.76 F g⁻¹ Figura 4.6). Los voltamogramas obtenidos mostraron consistencia en cuanto a su forma capacitiva, es decir, no hubo cambios significativos respecto a las velocidades de escaneo, lo que sugiere una eficiente transferencia de carga en el material [99]. Se realizaron pruebas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente (0.25, 0.5, 1, 2, 4 y 8 A g⁻¹) como se muestra en la **Figura 4.7 (b)**. El tiempo máximo de descarga fue de 578.19 s a una densidad de corriente de 0.25 A g⁻¹ y un tiempo mínimo de 13.60 s a 8 A g⁻¹. La máxima capacitancia específica obtenida es de 180.69 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 0.25 A g⁻¹. El tiempo de carga y descarga disminuye proporcionalmente al aumento de corriente aplicada [22]. La capacitancia específica tiende a disminuir conforme a la densidad de corriente aumenta (mostrado en la **Figura 4.7 (c)**). En todas las densidades de corriente las figuras obtenidas a partir de la prueba de carga–descarga mantienen una forma triangular y simétrica, lo que sugiere una buena reversibilidad electroquímica [100]. El porcentaje de retención de capacitancia (**Figura 4.7 (d)**) fue del 100% después de cinco mil ciclos a 4 A g⁻¹, lo que demuestra la gran estabilidad del material.

Se muestran las capacitancias obtenidas para cada una de las pruebas (voltametría cíclica y carga–descarga galvanostática) a diferentes velocidades de escaneo y densidades de corriente respectivamente para cada prueba (**Tabla 4.2**). La

capacitancia específica del material es mayor conforme la velocidad de escaneo y densidad de corriente aplicada es menor [70,76]. Sayali *et al.* y Zhou *et al.* han informado resultados similares de retención del 100% (<5,000 ciclos de carga-descarga) y capacitancia específica en el rango de 110–180 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ utilizando como material de electrodo nanofibras de carbono enriquecidas con nitrógeno y nanofibras de carbono con perlas de grafeno, respectivamente [101,102].

Tabla 4.2 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 800 °C.

Voltametría cíclica		Carga-descarga galvanostática	
Velocidad de escaneo (mV s ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)	Densidad de corriente (A g ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)
5	104.35	0.25	180.69
20	129.58	0.5	175.30
40	120.63	1	169.14
60	118.06	2	160.95
80	113.91	4	150.28
100	109.73	8	135.95

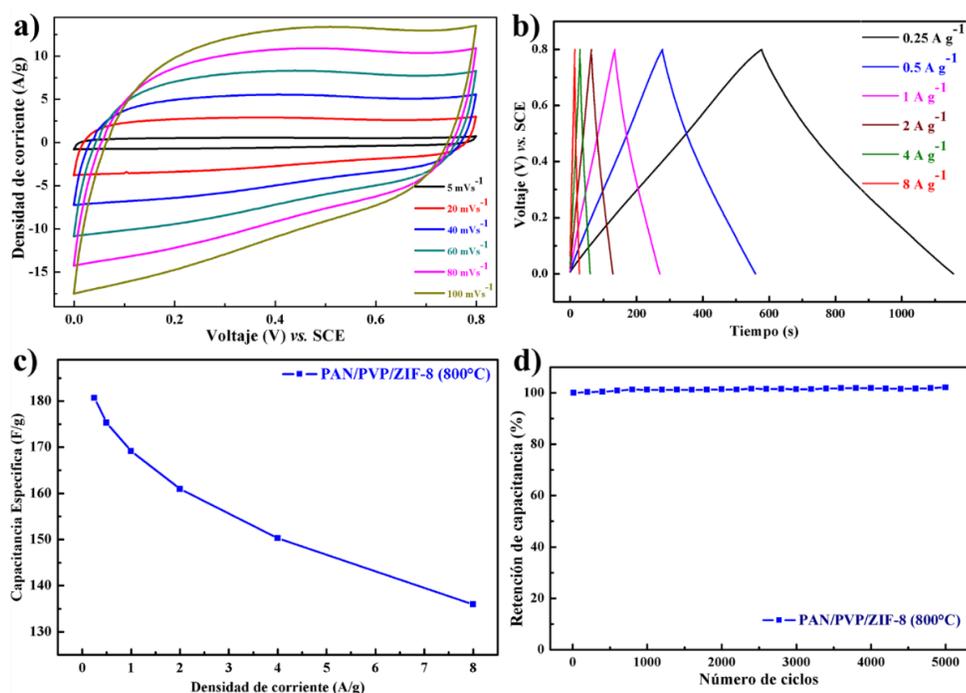


Figura 4.7 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 800 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga-descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 4 A g⁻¹.

El material PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 900 °C se probó como electrodo en un electrolito acuoso de ácido sulfúrico (H_2SO_4 1.0M). Las pruebas de voltametría cíclica se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 0 a 0.8 V (vs. SCE) aplicando diferentes velocidades de escaneo (**Figura 4.8 (a)**). Las curvas muestran formas cuasi rectangulares en todas las velocidades de escaneo, lo que indica un comportamiento de un capacitor de doble capa eléctrica [86,87]. Estas formas semi-rectangulares son comunes en materiales capacitivos de doble capa eléctrica y ha sido reportado en la literatura [95,96]. Yao *et al.* y Dahal *et al.* han informado formas semi-rectangulares utilizando como material de electrodo nanofibras de carbono porosas enriquecidas con nitrógeno y nanofibras de carbono porosa co-dopada, respectivamente [88,103]. Utilizando las curvas de voltametría se obtuvo una capacitancia específica máxima de 122.99 F g^{-1} a 20 mV s^{-1} . Las figuras conservaron su forma, es decir, no hubo cambios significativos respecto al aumento de la velocidad de escaneo, esto sugiere que ocurre una eficiente transferencia de carga en el material de electrodo [99]. Comparado con la temperatura de carbonización de 700 °C (Figura 4.6) hubo un enorme aumento en la capacitancia específica ($81.77 > 29.76 \text{ F g}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} 900 y 700 °C, respectivamente), sin embargo, respecto a la temperatura de carbonización de 800 °C el resultado tuvo una disminución en la capacitancia específica ($104.35 > 81.77 \text{ F g}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} 800 y 900 °C respectivamente). El resultado favorece a temperaturas de carbonización de 800 y 900 °C. La carbonización del material en estas temperaturas (800 y 900 °C) sugiere una mayor área superficial y una mejor conductividad eléctrica en las nanofibras [93,94]. Se realizaron pruebas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente (**Figura 4.8 (b)**), el tiempo máximo de descarga obtenido fue de 565.42 s a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} . La máxima capacitancia obtenida es de 176.69 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} . El porcentaje de retención de capacitancia (**Figura 4.8 (d)**) fue del 100% después de cinco mil ciclos en 4 A g^{-1} esto demuestra que el material tiene una buena estabilidad.

En la **Tabla 4.3** siguiente, se muestran las capacitancias obtenidas para cada una de las pruebas (Voltametría cíclica y carga–descarga galvanostática) a diferentes velocidades de escaneo y densidades de corriente respectivamente. La capacitancia específica del material tiene una tendencia en aumento conforme la velocidad de

escaneo y densidad de corriente aplicada es menor [70,76]. Sun *et al.* y Cheng *et al.* han informado resultados similares de retención del 100% (<5,000 ciclos de carga-descarga) y capacitancia específica en el rango 180–270 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ utilizando como material de electrodo nanofibras de carbono porosas asimiladas a ZIF-8 y nanofibras de carbono independiente, respectivamente [104,105].

Tabla 4.3 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 900 °C.

Voltametría cíclica		Carga-descarga galvanostática	
Velocidad de escaneo (mV s ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)	Densidad de corriente (A g ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)
5	81.771	0.25	176.6938
20	122.992	0.5	171.7919
40	115.932	1	166.1188
60	116.070	2	159.3168
80	113.054	4	151.0665
100	109.858	8	138.7500

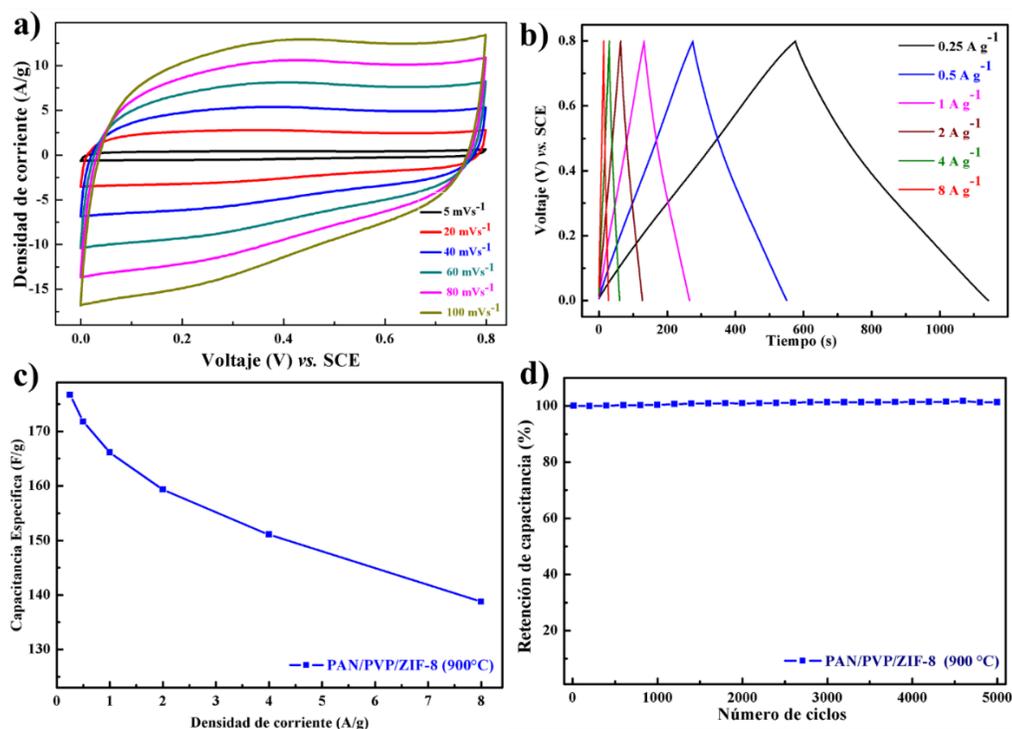


Figura 4.8 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 900 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga-descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 4 A g⁻¹.

El material PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 1000 °C se probó como material de electrodo en un electrolito acuoso de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 1.0M). Las pruebas de voltametría cíclica se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 0 a 0.8 V (vs. SCE) aplicando diferentes velocidades de escaneo (**Figura 4.9 a**). Las curvas muestran una forma casi rectangular típico de un comportamiento supercapacitivo [99,100]. Una ligera distorsión es notable en al incrementar la velocidad de escaneo, sin embargo, la forma se ajusta bien en todas las velocidades de escaneo aplicadas. Estas formas son comunes en materiales capacitivos obtenidos a temperaturas de carbonización de 1000 °C y ha sido ampliamente reportado en la literatura [94,95]. Kwon *et al.* y Kim *et al.* han informado formas similares utilizando como material de electrodo nanofibras de carbono interfundidas y nanofibras de carbono fabricadas por electrohilado, respectivamente [106,107]. Utilizando las curvas de voltametría se obtuvo una capacitancia específica máxima de 90.23 F g⁻¹ a 20 mV s⁻¹. Las capacitancias específicas en las diferentes temperaturas de carbonización tuvieron la siguiente secuencia 104.35>81.77>69.31>29.76 F g⁻¹ a 20 mV s⁻¹ para 800,900,1000 y 700 °C respectivamente. De acuerdo con los datos, la temperatura de carbonización con mejor rendimiento electroquímico se encuentra entre los 800 y 900 °C. Se realizaron pruebas de carga-descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente (**Figura 4.9 b**). El tiempo de carga y descarga disminuye proporcionalmente al aumento de corriente aplicada [22]. La capacitancia específica tiende a disminuir exponencialmente conforme a la densidad de corriente aumenta (mostrado en la **Figura 4.9 (c)**). El tiempo máximo de descarga fue de 457.40 s a una densidad de corriente de 0.25 A g⁻¹. El porcentaje de retención de capacitancia (**Figura 4.9 (d)**) fluctuó entre 95 y 100% después de cinco mil ciclos en 4 A g⁻¹.

En la **Tabla 4.4** se muestran las capacitancias obtenidas para cada una de las pruebas (voltametría cíclica y carga–descarga galvanostática) a diferentes velocidades de escaneo y densidades de corriente respectivamente para cada prueba. La capacitancia específica del material tiende a disminuir conforme la velocidad de escaneo y densidad de corriente aplicada es menor [70,76]. Ra *et al.* y Zhang *et al.* han informado resultados similares de retención del 100% (<5,000 ciclos de carga–descarga) y capacitancia específica en el rango 100–125 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ utilizando

como material de electrodo nanofibras de carbono a base de poliacrilonitrilo y carbón poroso derivado de ZIF [108,109].

Tabla 4.4 Capacitancias específicas de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 1000 °C.

Voltametría cíclica		Carga-descarga galvanostática	
Velocidad de escaneo (mV s^{-1})	Capacitancia específica (F g^{-1})	Densidad de corriente (A g^{-1})	Capacitancia específica (F g^{-1})
5	69.31	0.25	142.94
20	90.23	0.5	132.80
40	117.72	1	125.42
60	85.09	2	116.92
80	80.53	4	107.34
100	76.58	8	90.38

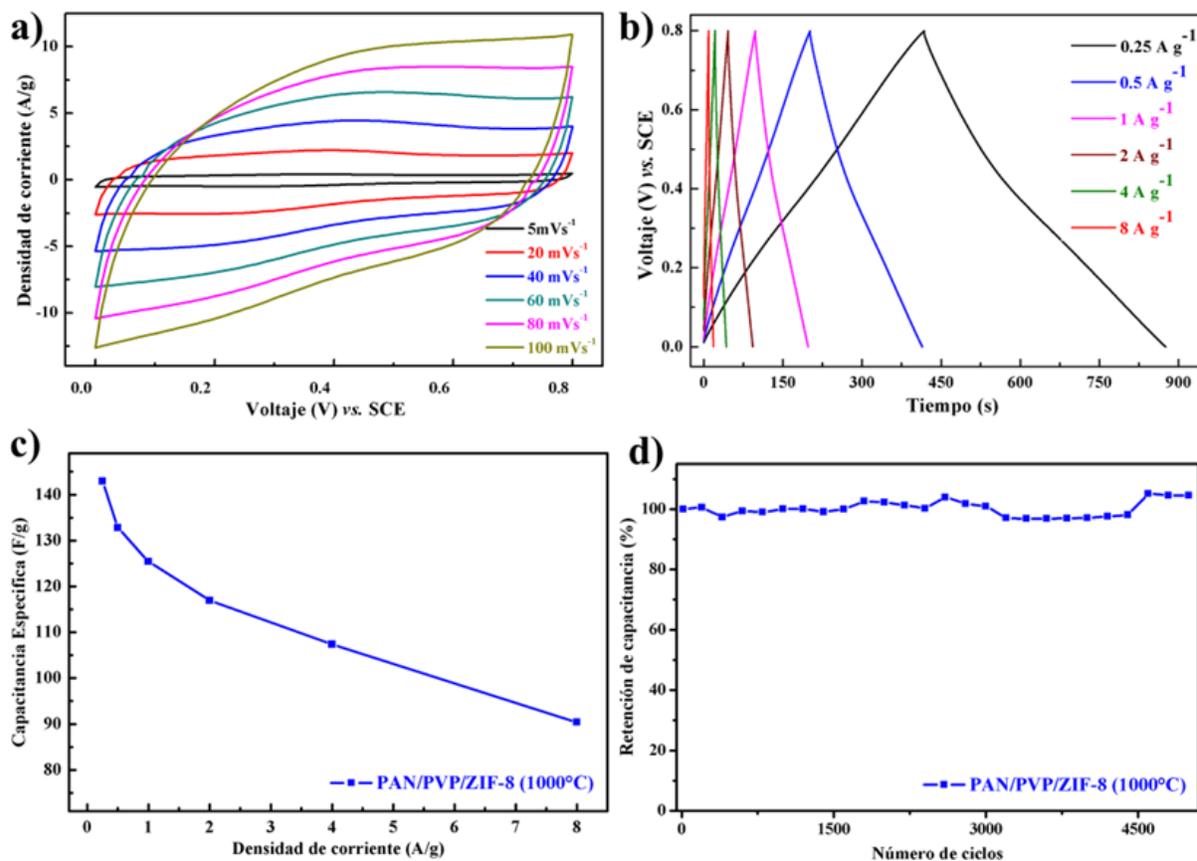


Figura 4.9 Resultados electroquímicos de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a 1000 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga-descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje retención de capacitancia a 4 A g^{-1} .

El PAN/PVP carbonizado a 800 °C se probó como material de electrodo en un electrólito acuoso de ácido sulfúrico (H_2SO_4 1.0M). Las pruebas de voltametría cíclica se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 0 a 0.8 V (vs. SCE) aplicando diferentes velocidades de escaneo (**Figura 4.10 (a)**). Las curvas muestran formas semi–rectangulares lo que indica un comportamiento supercapacitivo [99,100]. En las diferentes velocidades de escaneo aplicadas la forma se mantiene bien para cada una de las pruebas. Estas formas semi-rectangulares son comunes en materiales capacitivos de doble capa eléctrica y ha sido reportado en la literatura [102, 103]. Hsu *et al.* y Kim *et al.* han informado formas rectangulares utilizando como material de electrodo nanofibras PAN y nanofibras PMHS/PAN carbonizadas a 800 °C, respectivamente [110,111]. Utilizando las curvas de voltametría se obtiene una capacitancia específica máxima de 13.73 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} . Comparando con las capacitancias específicas en las diferentes temperaturas de carbonización, la secuencia obtenida fue la siguiente: $104.35 > 81.77 > 69.31 > 29.76 > 13.18 \text{ F g}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} para 800,900,1000, 700 °C con PAN/PVP/ZIF–8 y 800 °C solo con PAN/PVP respectivamente. Se obtiene una mejora en el rendimiento electroquímico en todas las temperaturas de carbonización respecto a la prueba control de nanofibras con solo PAN/PVP. El mayor rendimiento se obtiene una temperatura de 800 °C. Se realizaron pruebas de carga–descarga a diferentes densidades de corriente (**Figura 4.10 (b)**). El tiempo máximo obtenido de descarga fue de 109.08 s a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} . La máxima capacitancia obtenida es de 34.09 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} . La **Figura 4.10 (c)** muestra que la capacitancia específica tiende a disminuir en función de la densidad de corriente aplicada, entre menor sea esta, mayor será la capacitancia específica. El porcentaje de retención de capacitancia (**Figura 4.10 (d)**) fue del 100% después de cinco mil ciclos en 4 A g^{-1} sin embargo este porcentaje tuvo una tendencia exponencial conforme los ciclos avanzaban (309% después de cinco mil ciclos, destacando que hubo un aumento en el rendimiento electroquímico del material de 24.09 a 79.45 F g^{-1} a 1 A g^{-1}).

En la **Tabla 4.5** se muestran las capacitancias obtenidas para cada una de las pruebas (voltametría cíclica y carga-descarga galvanostática) a diferentes velocidades de escaneo y densidades de corriente respectivamente para cada prueba. La

capacitancia específica del material tiende a disminuir conforme la velocidad de escaneo y densidad de corriente aplicada es menor [70,76]. Chen *et al.* y Li *et al.* han informado resultados similares de retención del 100% (<5,000 ciclos de carga-descarga) y capacitancia específica en el rango 100–250 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ utilizando como material de electrodo nanofibras de carbono PAN por electrohilado y nanofibras de carbono mesoporosas respectivamente [112,113].

Tabla 4.5 Capacitancias específicas de PAN/PVP carbonizado a 800 °C.

Voltametría cíclica		Carga-descarga galvanostática	
Velocidad de escaneo (mV s ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)	Densidad de corriente (A g ⁻¹)	Capacitancia específica (F g ⁻¹)
5	13.73	0.25	34.09
20	13.18	0.5	28.16
40	12.37	1	24.09
60	13.12	2	20.54
80	13.53	4	17.45
100	14.21	8	14.37

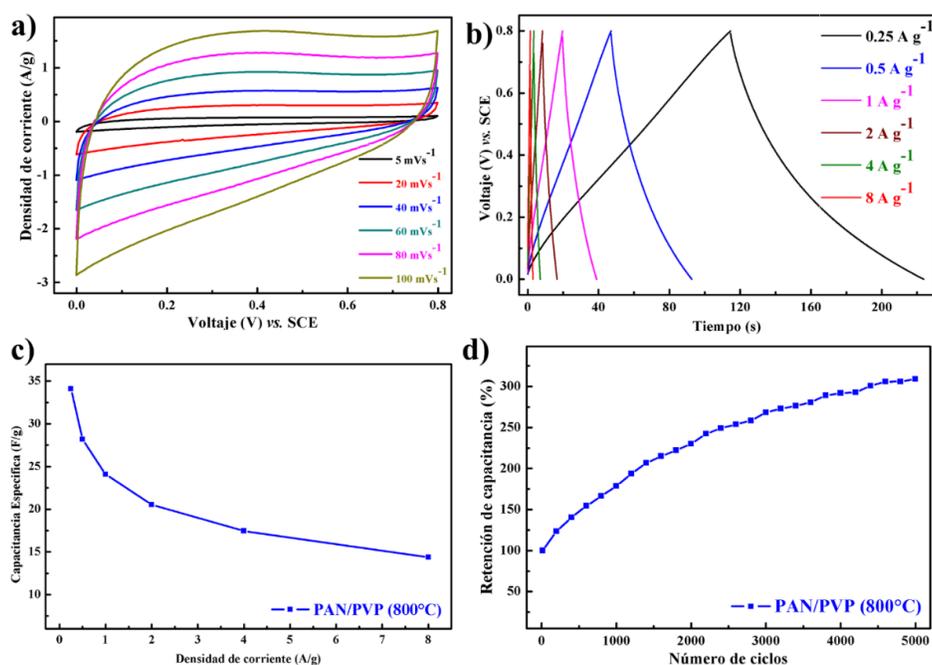


Figura 4.10 Resultados electroquímicos de PAN/PVP carbonizado a 800 °C, (a) voltametría cíclica, (b) carga-descarga galvanostática, (c) capacitancia específica vs. densidad de corriente, (d) porcentaje de retención de capacitancia a 1 A g⁻¹.

En la **Figura 4.11 (a)** se muestra la comparación de los voltamogramas registrados a 5 mV s^{-1} del material obtenido de la carbonización de PAN/PVP/ZIF-8 a diferentes temperaturas y solo PAN/PVP carbonizado a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (prueba control). Los voltamogramas muestran el aumento en el rendimiento electroquímico de la muestra carbonizada a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de PAN/PVP/ZIF-8 respecto a las temperaturas de carbonización de 900 , 700 y $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Asimismo, una mejora notable respecto a la muestra control carbonizada a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de solo PAN/PVP. El incremento del rendimiento en la capacitancia específica con respecto a la prueba control sugiere la contribución de las partículas ZIF-8 carbonizadas en el área superficial de las nanofibras PAN/PVP [102, 104]. El área del voltamograma (en 5 mV s^{-1}) incrementa de acuerdo con la siguiente secuencia de temperatura de carbonización $800 (104.35 \text{ F g}^{-1}) > 900 (81.77 \text{ F g}^{-1}) > 1000 (69.31 \text{ F g}^{-1}) > 700 (29.76 \text{ F g}^{-1}) > 800\text{-PAN/PVP sin ZIF-8} (13.73 \text{ F g}^{-1}) \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los tiempos de descarga máximos obtenidos (**Figura 4.11 (b)**) se lograron en temperaturas de carbonización de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (578.19 s) y $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (565.42 s) a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} con capacitancias específicas de 180.69 y 176.69 F g^{-1} respectivamente. La temperatura óptima de carbonización se encuentra entre los 800 y $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La máxima capacitancia específica que se obtiene es de 180.69 F g^{-1} a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} con el material carbonizado a 800°C (**Figura 4.11 (c)**). Se observa una tendencia de decaimiento en función de la densidad de corriente aplicada, a mayor densidad de corriente menor capacitancia específica. La tasa de capacidad (calculado con la **Ecuación 4.1**) con mejor porcentaje fue 85% y 83% de en las temperaturas de $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Este resultado es destacable debido a la gran la capacidad del material para almacenar carga tanto a baja como alta densidad de corriente [104,105]. La tasa de capacidad para el almacenamiento de carga decae drásticamente en la temperatura de carbonización de $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$\textit{Tasa de Capacidad} (\%) = \frac{\textit{Capacitancia Especifica}_{0.25 \text{ A.g}^{-1}}}{\textit{Capacitancia Especifica}_{8.0 \text{ A.g}^{-1}}} \times 100\% \textit{ ec. (4.1)}$$

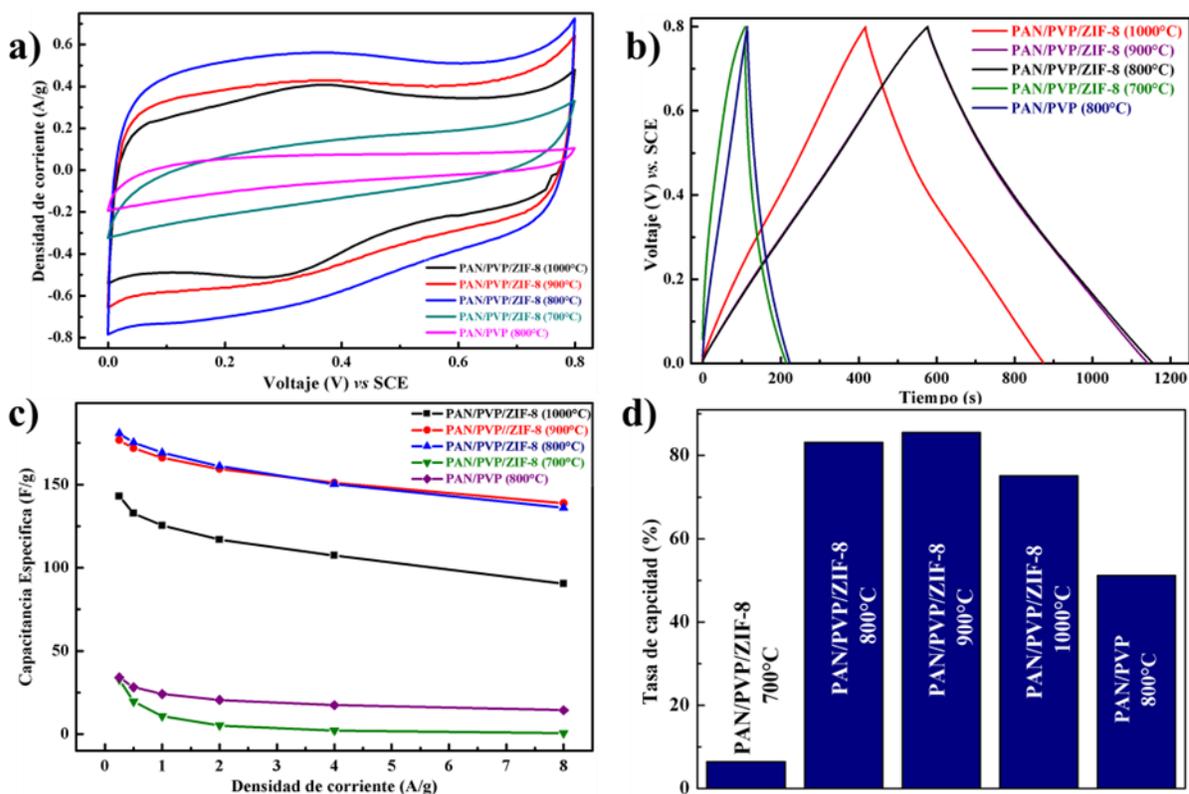


Figura 4.11 Comparación de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a diferentes temperaturas (700, 800, 900 y 1000 °C) y PAN/PVP a 800 °C, (a) voltametría cíclica a 5 mV s^{-1} , (b) carga-descarga galvanostática a 0.25 A g^{-1} , (c) Capacitancia específica vs. Densidad de corriente, (d) tasa de capacidad vs muestras carbonizadas.

En la **Figura 4.12 (a), (b), (c) y (d)** se muestran los voltamogramas a 5 mV s^{-1} antes y después de 5,000 ciclos de carga-descarga. El material activo carbonizado a 700, 800, 900 y 1000 °C mantiene un comportamiento casi idéntico sin tener un cambio significativo tanto en su forma como su densidad de corriente, lo que demuestra que el material tiene una excelente estabilidad a largo plazo. Todos los materiales investigados no muestran mucha diferencia en área, además, la forma se mantiene bastante bien después de la prueba de 5,000 ciclos de carga descarga. Moysowicz *et. al.* ha reportado estabilidad del 100% en materiales para supercapacitores con 5,000 ciclos en densidad de corriente de 1 A g^{-1} [114]. También, Usman *et. al.* reportó estabilidades mayores al 90% en materiales poliméricos con 2,000 ciclos en densidad de corriente de 25 A g^{-1} [115]. Finalmente, Wang *et. al.* reportó estabilidades del 80%

utilizando como material carbón derivado de ZIF-8 con 10,000 ciclos en densidad de corriente de 10 A g⁻¹ [116].

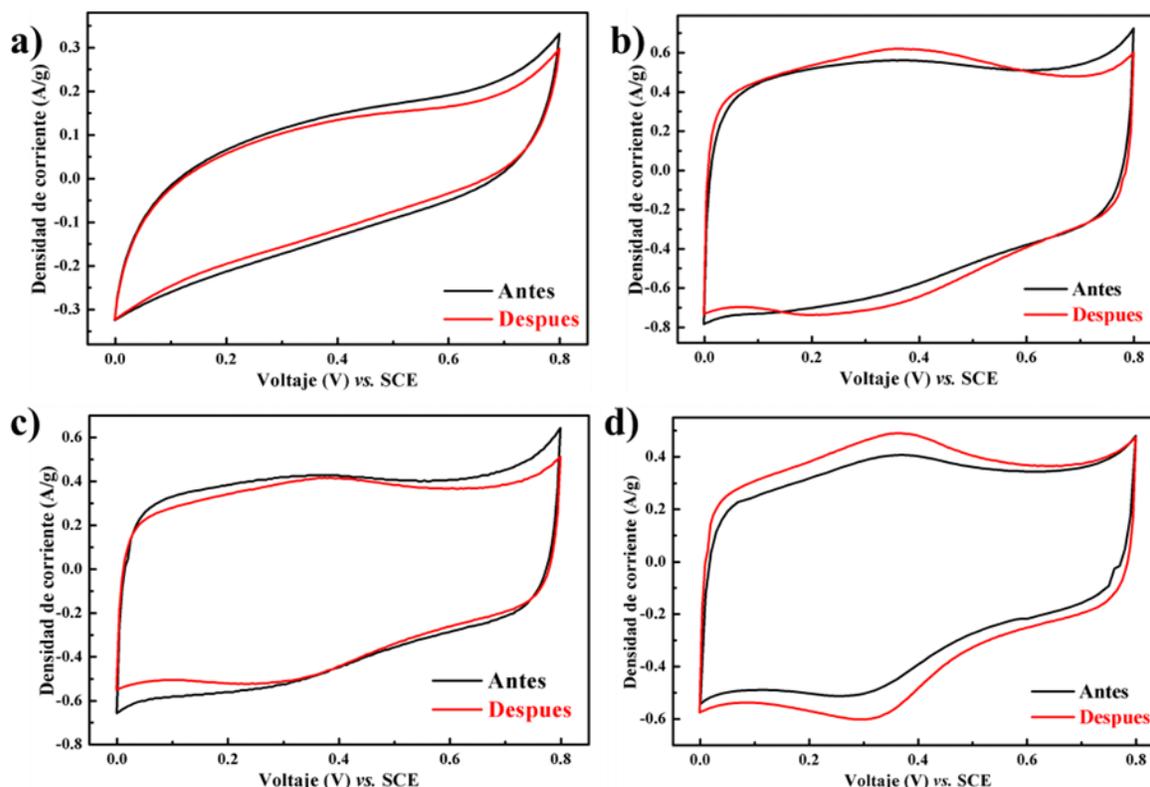


Figura 4.12 Voltametría cíclica a 5 mV s⁻¹ antes y después de 5,000 ciclos de carga-descarga de PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a diferentes temperaturas a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C, d) 1000 °C.

El voltamograma del material PAN/PVP carbonizado a 800 °C se muestra en la **Figura 4.13**. Se conservó la misma forma después de 5000 ciclos de carga descarga; sin embargo, tuvo un gran aumento en la densidad de corriente y por ende una mayor capacitancia específica (de 25.70 a 79.45 F g⁻¹). Este aumento posiblemente se debe a que conforme pasaban los ciclos de carga-descarga el área superficial del material se me permeaba con una mayor cantidad de electrolito a la que inicialmente no llegaba. Hay estudios que muestran la gran estabilidad de la nanofibras de carbono a partir de nanofibras PAN [114,115]. Yan *et. al.* ha reportado estabilidad del 100% de retención de capacitancia en nanofibras de carbono con 1,000 ciclos de voltametría cíclica en 100 mV s⁻¹ sin tener un cambio en la forma del voltamograma [117]. Finalmente, Samuel *et. al.* ha reportado estabilidad del 80% de retención de capacitancia en

nanofibras de carbono con 5,000 ciclos de voltametría cíclica en 10 mV s^{-1} sin tener un cambio en la forma del voltamograma [118].

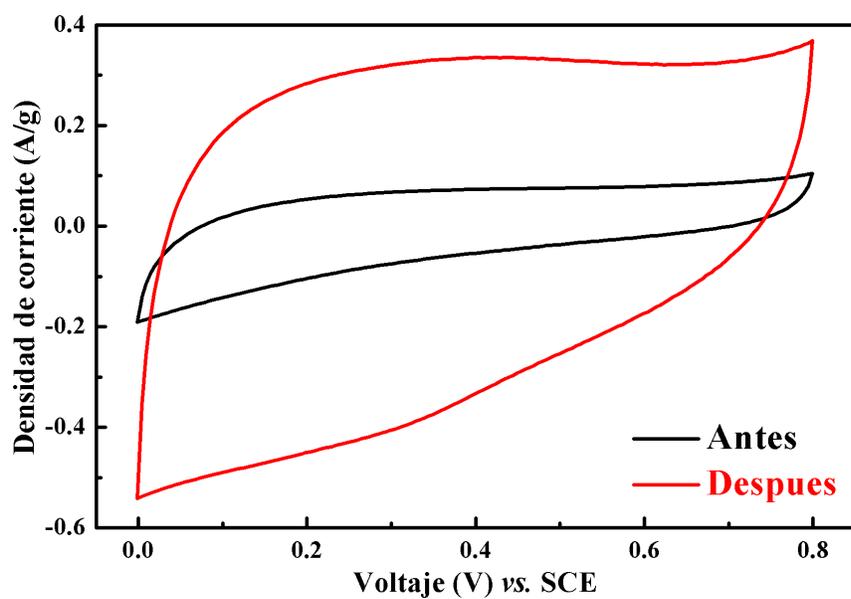


Figura 4.13 Voltametría cíclica a 5 mV s^{-1} de PAN/PVP carbonizado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, antes y después de 5000 ciclos de carga-descarga.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- Se obtiene y caracteriza exitosamente nanofibras PAN/PVP/Zn(ac)₂ y PAN/PVP obtenidas mediante la técnica de electrohilado. Las nanofibras de la membrana son lisas, con distribución y de diámetro uniforme, que comprende entre los 300 y 400 nm.
- Se comprueba exitosamente que es posible realizar el crecimiento *in-situ* de partículas de ZIF-8 en membranas de PAN/PVP con una distribución homogénea.
- Se corrobora que las partículas de ZIF-8 confieren a la nanofibras una mayor área superficial. Esto acorde con los resultados de mejora en el rendimiento de capacitancia específica del material activo derivado de nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 carbonizado a diferentes temperaturas en comparación a nanofibras PAN/PVP carbonizadas sin crecimiento de partículas ZIF-8. Esta mejora se puede ver en el resultado de mayor capacitancia específica obtenido de 180.69 F g⁻¹ de material carbonizado a 800 °C de PAN/PVP/ZIF-8 vs. la capacitancia específica de 34.09 F g⁻¹ de material carbonizado a 800 °C de PAN/PVP.
- Se concluye que la temperatura óptima para la carbonización de nanofibras PAN/PVP/ZIF-8 está en el rango de 800 a 900 °C, esto debido a que la temperatura de ebullición del Zn metálico presente en la estructura del ZIF-8 es de 908 °C. Por lo tanto, al estar cerca de esta temperatura, se carboniza una mayor cantidad de Zn dejando mayor cantidad de defectos sobre las nanofibras carbonizadas.

5.2 Recomendaciones

1. Experimentar con la relación de mezcla de polímeros de Poliacrilonitrilo (PAN) con polivinilpirrolidona (PVP) y acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) con el fin de optimizar la producción de nanofibras.
2. Experimentar mediante las condiciones de síntesis la optimización del tamaño de partícula de ZIF-8 sobre la nanofibras PAN/PVP
3. Caracterizar electroquímicamente el material activo mediante espectroscopia de impedancia para comprender mejor la relación que hay entre electrodo/electrolito.
4. Investigar más a fondo el comportamiento de la membrana carbonizada de PAN/PVP a 800 °C, la cual mostro ser buen material para almacenamiento de energía.

REFERENCIAS

1. Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. *Handbook of clean energy systems*, 1-25.
2. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., ... & Kwon, E. E. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.
3. Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(12), 10628-10643.
4. Frackowiak, E. (2007). Carbon materials for supercapacitor application. *Physical chemistry chemical physics*, 9(15), 1774-1785.
5. Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C., & Fong, H. (2014). A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *Journal of Materials Science*, 49, 463-480.
6. Chen, L. F., Zhang, X. D., Liang, H. W., Kong, M., Guan, Q. F., Chen, P., ... & Yu, S. H. (2012). Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *ACS nano*, 6(8), 7092-7102.
7. Kim, J. G., Kim, H. C., Kim, N. D., & Khil, M. S. (2020). N-doped hierarchical porous hollow carbon nanofibers based on PAN/PVP@ SAN structure for high performance supercapacitor. *Composites Part B: Engineering*, 186, 107825.
8. Abeykoon, N. C., Bonso, J. S., & Ferraris, J. P. (2015). Supercapacitor performance of carbon nanofiber electrodes derived from immiscible PAN/PMMA polymer blends. *Rsc Advances*, 5(26), 19865-19873.
9. Wang, Y., Chen, B., Zhang, Y., Fu, L., Zhu, Y., Zhang, L., & Wu, Y. (2016). ZIF-8@ MWCNT-derived carbon composite as electrode of high performance for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 213, 260-269.
10. Saliba, D., Ammar, M., Rammal, M., Al-Ghoul, M., & Hmadeh, M. (2018). Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 140(5), 1812-1823.
11. Xu, W., Chen, H., Jie, K., Yang, Z., Li, T., & Dai, S. (2019). Entropy-driven mechanochemical synthesis of polymetallic zeolitic imidazolate frameworks for CO₂ fixation. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(15), 5018-5022.
12. Troyano, J., Carné-Sánchez, A., Avci, C., Imaz, I., & MasPOCH, D. (2019). Colloidal metal-organic framework particles: the pioneering case of ZIF-8. *Chemical Society Reviews*, 48(23), 5534-5546.
13. Wang, L., Wang, C., Wang, H., Jiao, X., Ouyang, Y., Xia, X., ... & Hao, Q. (2018). ZIF-8 nanocrystals derived N-doped carbon decorated graphene sheets for symmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 289, 494-502.
14. Wang, D., Chen, Y., Wang, H., Zhao, P., Liu, W., & Wang, Y. (2018). N-doped porous carbon anchoring on carbon nanotubes derived from ZIF-8/polypyrrole nanotubes for superior supercapacitor electrodes. *Applied Surface Science*, 457, 1018-1024.
15. Secretaria de energía (SENER). (2022). *Balance nacional de energía*. México: Dirección General de Planeación e Información Energéticas.
16. Cancino-Solórzano, Y., Villicaña-Ortiz, E., Gutiérrez-Trashorras, A. J., & Xiberta-Bernat, J. (2010). Electricity sector in Mexico: Current status. Contribution of renewable energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 454-461.
17. Güendolain, K. C., & Paliza, L. M. G. (2007). El consumo de energía en México y sus efectos en el producto y los precios. *Problemas del Desarrollo. Revista Latinoamericana de Economía*, 38(148), 127-151.
18. Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., Zaghbi, K., Julien, C., Mauger, A., ... & Zaghbi, K. (2016). *Lithium batteries* (pp. 29-68). Springer International Publishing.
19. Scrosati, B. (2011). History of lithium batteries. *Journal of solid state electrochemistry*, 15(7-8), 1623-1630.

20. Asendorf, C. (1993). *Batteries of life: On the history of things and their perception in modernity* (Vol. 4). Univ of California Press.
21. Rowden, B., & Garcia-Araez, N. (2020). A review of gas evolution in lithium ion batteries. *Energy Reports*, 6, 10-18.
22. Kar, K. K. (Ed.). (2020). *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II: Performance* (Vol. 302). Springer Nature.
23. Hall, P. J., Mirzaeian, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J., Shitta-Bey, G. O., ... & Carter, R. (2010). Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy & Environmental Science*, 3(9), 1238-1251.
24. Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., & Dorrell, D. G. (2018). A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1868-1878.
25. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., ... & Kwon, E. E. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.
26. Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D. E., Presser, V., & Augustyn, V. (2020). Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials. *Chemical Reviews*, 120(14), 6738-6782.
27. Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(12), 10628-10643.
28. An, C., Zhang, Y., Guo, H., & Wang, Y. (2019). Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives. *Nanoscale Advances*, 1(12), 4644-4658.
29. Kandasamy, M., Sahoo, S., Nayak, S. K., Chakraborty, B., & Rout, C. S. (2021). Recent advances in engineered metal oxide nanostructures for supercapacitor applications: experimental and theoretical aspects. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(33), 17643-17700.
30. Gujar, T. P., Kim, W. Y., Puspitasari, I., Jung, K. D., & Joo, O. S. (2007). Electrochemically deposited nanograin ruthenium oxide as a pseudocapacitive electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2, 666-673.
31. Park, B. O., Lokhande, C. D., Park, H. S., Jung, K. D., & Joo, O. S. (2004). Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes—effect of film thickness. *Journal of power sources*, 134(1), 148-152.
32. Kate, R. S., Khalate, S. A., & Deokate, R. J. (2018). Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 734, 89-111.
33. Wang, X., Myers, B. D., Yan, J., Shekhawat, G., Dravid, V., & Lee, P. S. (2013). Manganese oxide micro-supercapacitors with ultra-high areal capacitance. *Nanoscale*, 5(10), 4119-4122.
34. Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of power sources*, 196(1), 1-12.
35. Lota, K., Khomenko, V., & Frackowiak, E. (2004). Capacitance properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3), 295-301.
36. Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C., & Fauvarque, J. F. (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *Journal of power sources*, 80(1-2), 142-148.
37. Sumdani, M. G., Islam, M. R., Yahaya, A. N. A., & Safie, S. I. (2022). Recent advancements in synthesis, properties, and applications of conductive polymers for electrochemical energy storage devices: A review. *Polymer Engineering & Science*, 62(2), 269-303.
38. Meng, Q., Cai, K., Chen, Y., & Chen, L. (2017). Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, 36, 268-285.
39. Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., ... & Zhi, C. (2016). Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. *Nano Energy*, 22, 422-438.
40. Fan, L. Z., & Maier, J. (2006). High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochemistry communications*, 8(6), 937-940.
41. Sharma, R. K., Rastogi, A. C., & Desu, S. B. (2008). Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor. *Electrochemistry Communications*, 10(2), 268-272.

42. Eftekhari, A., Li, L., & Yang, Y. (2017). Polyaniline supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 347, 86-107.
43. Zhou, H., Chen, H., Luo, S., Lu, G., Wei, W., & Kuang, Y. (2005). The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9, 574-580.
44. Dhawale, D. S., Vinu, A., & Lokhande, C. D. (2011). Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 56(25), 9482-9487.
45. Gupta, V., & Miura, N. (2006). High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. *Materials Letters*, 60(12), 1466-1469.
46. Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
47. Gamby, J., Taberna, P. L., Simon, P., Fauvarque, J. F., & Chesneau, M. (2001). Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of power sources*, 101(1), 109-116.
48. Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 119(2), 105-118.
49. Chen, J. H., Li, W. Z., Wang, D. Z., Yang, S. X., Wen, J. G., & Ren, Z. F. (2002). Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. *Carbon*, 40(8), 1193-1197.
50. Liu, J., Xue, Y., Zhang, M., & Dai, L. (2012). Graphene-based materials for energy applications. *MRS bulletin*, 37(12), 1265-1272.
51. Ke, Q., & Wang, J. (2016). Graphene-based materials for supercapacitor electrodes—A review. *Journal of Materiomics*, 2(1), 37-54.
52. Zhang, L. L., Zhou, R., & Zhao, X. S. (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20(29), 5983-5992.
53. Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., & Jang, B. Z. (2010). Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano letters*, 10(12), 4863-4868.
54. Kim, S. J., Hwang, S. W., & Hyun, S. H. (2005). Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics. *Journal of materials science*, 40, 725-731.
55. Wang, X., Liu, L., Wang, X., Bai, L., Wu, H., Zhang, X., ... & Chen, Q. (2011). Preparation and performances of carbon aerogel microspheres for the application of supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 643-648.
56. Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S., & Sebastian, P. J. (2006). Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 158(1), 784-788.
57. Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in polymer science*, 70, 1-17.
58. Alghoraibi, I., & Alomari, S. (2018). Different methods for nanofiber design and fabrication. *Handbook of nanofibers*, 1-46.
59. Eatemadi, A., Daraee, H., Zarghami, N., Melat Yar, H., & Akbarzadeh, A. (2016). Nanofiber: Synthesis and biomedical applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 44(1), 111-121.
60. Barranco, V., Lillo-Rodenas, M. A., Linares-Solano, A., Oya, A., Pico, F., Ibañez, J., ... & Rojo, J. M. (2010). Amorphous carbon nanofibers and their activated carbon nanofibers as supercapacitor electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(22), 10302-10307.
61. Zussman, E., Chen, X., Ding, W., Calabri, L., Dikin, D. A., Quintana, J. P., & Ruoff, R. S. (2005). Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon*, 43(10), 2175-2185.
62. De Jong, K. P., & Geus, J. W. (2000). Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, 42(4), 481-510.
63. Pashalou, F., Bazigar, S., Tamizifar, M., FAGHIHI, S. M., & Zakerifar, S. (2008). Preparation and characterization of carbon nanofibers via electrospun PAN nanofibers.

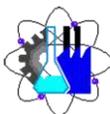
64. Dhakate, S. R., Gupta, A., Chaudhari, A., Tawale, J., & Mathur, R. B. (2011). Morphology and thermal properties of PAN copolymer based electrospun nanofibers. *Synthetic Metals*, 161(5-6), 411-419.
65. Miniach, E., Śliwak, A., Moysiewicz, A., & Gryglewicz, G. (2016). Growth of carbon nanofibers from methane on a hydroxyapatite-supported nickel catalyst. *Journal of Materials Science*, 51, 5367-5376.
66. Feng, L., Xie, N., & Zhong, J. (2014). Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications. *Materials*, 7(5), 3919-3945.
67. Long, Y. Z., Li, M. M., Gu, C., Wan, M., Duvail, J. L., Liu, Z., & Fan, Z. (2011). Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Progress in Polymer Science*, 36(10), 1415-1442.
68. Inagaki, M., Yang, Y., & Kang, F. (2012). Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Advanced materials*, 24(19), 2547-2566.
69. Teo, W. E., & Ramakrishna, S. (2006). A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 17(14), R89.
70. Zhang, B., Kang, F., Tarascon, J. M., & Kim, J. K. (2016). Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Progress in Materials Science*, 76, 319-380.
71. Khayyam, H., Jazar, R. N., Nunna, S., Golkarnarenji, G., Badii, K., Fakhrhoseini, S. M., ... & Naebe, M. (2020). PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling. *Progress in Materials Science*, 107, 100575.
72. Sundriyal, S., Kaur, H., Bhardwaj, S. K., Mishra, S., Kim, K. H., & Deep, A. (2018). Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 369, 15-38.
73. Sutrisna, P. D., Prasetya, N., Himma, N. F., & Wenten, I. G. (2020). A mini-review and recent outlooks on the synthesis and applications of zeolite imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes on polymeric substrate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(11), 2767-2774.
74. Lee, Y. R., Jang, M. S., Cho, H. Y., Kwon, H. J., Kim, S., & Ahn, W. S. (2015). ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, 271, 276-280.
75. Wang, C., Zheng, T., Luo, R., Liu, C., Zhang, M., Li, J., ... & Wang, L. (2018). In situ growth of ZIF-8 on PAN fibrous filters for highly efficient U (VI) removal. *ACS applied materials & interfaces*, 10(28), 24164-24171.
76. Ul-Hamid, A. (2018). *A beginners' guide to scanning electron microscopy* (Vol. 1, p. 402). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
77. Bunaciu, A. A., UdrişTioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), 289-299.
78. Burt, R., Birkett, G., & Zhao, X. S. (2014). A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(14), 6519-6538.
79. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539.
80. Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 60(9), 702.
81. Evans, D. H., O'Connell, K. M., Petersen, R. A., & Kelly, M. J. (1983). Cyclic voltammetry.
82. Berggren, M., & Malliaras, G. G. (2019). How conducting polymer electrodes operate. *Science*, 364(6437), 233-234.
83. Kar, K. K. (2021). *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III* (Vol. 313). Cham: Springer International Publishing.
84. Abarca, M. E. R., Kar, T., Casales-Díaz, M., Ramos-Hernández, J. J., Godavarthi, S., Pineda-Aguilar, N., ... & Kesarla, M. K. (2023). ZIF-8 derived carbon/g-C₃N₄—an all-carbon heterojunction for effective photo-decontamination of Cr (VI) from water. *Journal of Alloys and Compounds*, 170623.

85. Wang, M., Zhang, J., Yi, X., Zhao, X., Liu, B., & Liu, X. (2020). Nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from ZIF-8 supported on carbon aerogels with advanced performance for supercapacitor. *Applied Surface Science*, 507, 145166.
86. Tan, S., Kraus, T. J., & Li-Oakey, K. D. (2019). Understanding the supercapacitor properties of electrospun carbon nanofibers from Powder River Basin coal. *Fuel*, 245, 148-159.
87. Chen, L. F., Lu, Y., Yu, L., & Lou, X. W. D. (2017). Designed formation of hollow particle-based nitrogen-doped carbon nanofibers for high-performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 10(8), 1777-1783.
88. Yao, Y., Wu, H., Huang, L., Li, X., Yu, L., Zeng, S., ... & Zou, J. (2017). Nitrogen-enriched hierarchically porous carbon nanofiber network as a binder-free electrode for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 246, 606-614.
89. Zhang, Z., Li, X., Wang, C., Fu, S., Liu, Y., & Shao, C. (2009). Polyacrylonitrile and carbon nanofibers with controllable nanoporous structures by electrospinning. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(10), 673-678.
90. Gu, S. Y., Ren, J., & Wu, Q. L. (2005). Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers. *Synthetic Metals*, 155(1), 157-161.
91. Li, X. Y., Yan, Y., Zhang, B., Bai, T. J., Wang, Z. Z., & He, T. S. (2021). PAN-derived electrospun nanofibers for supercapacitor applications: ongoing approaches and challenges. *Journal of Materials Science*, 56, 10745-10781.
92. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95(2), 197-206.
93. Ma, C., Song, Y., Shi, J., Zhang, D., Zhai, X., Zhong, M., ... & Liu, L. (2013). Preparation and one-step activation of microporous carbon nanofibers for use as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 51, 290-300.
94. Chen, L. F., Zhang, X. D., Liang, H. W., Kong, M., Guan, Q. F., Chen, P., ... & Yu, S. H. (2012). Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *ACS nano*, 6(8), 7092-7102.
95. Guo, Q., Zhou, X., Li, X., Chen, S., Seema, A., Greiner, A., & Hou, H. (2009). Supercapacitors based on hybrid carbon nanofibers containing multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 19(18), 2810-2816.
96. Li, Y., Zhu, G., Huang, H., Xu, M., Lu, T., & Pan, L. (2019). A N, S dual doping strategy via electrospinning to prepare hierarchically porous carbon polyhedra embedded carbon nanofibers for flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(15), 9040-9050.
97. Kim, C. (2005). Electrochemical characterization of electrospun activated carbon nanofibers as an electrode in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 142(1-2), 382-388.
98. Kim, C., Ngoc, B. T. N., Yang, K. S., Kojima, M., Kim, Y. A., Kim, Y. J., ... & Yang, S. C. (2007). Self-sustained thin webs consisting of porous carbon nanofibers for supercapacitors via the electrospinning of polyacrylonitrile solutions containing zinc chloride. *Advanced materials*, 19(17), 2341-2346.
99. Li, Q., Wu, M., Zhao, J., Lü, Q., Han, L., & Liu, R. (2019). Tannic acid-assisted fabrication of N/B-codoped hierarchical carbon nanofibers from electrospun zeolitic imidazolate frameworks as free-standing electrodes for high-performance supercapacitors. *Journal of Electronic Materials*, 48, 3050-3058.
100. Chen, H., Xiong, Y., Yu, T., Zhu, P., Yan, X., Wang, Z., & Guan, S. (2017). Boron and nitrogen co-doped porous carbon with a high concentration of boron and its superior capacitive behavior. *Carbon*, 113, 266-273.
101. Kale, S. B., Mahadalkar, M. A., Kim, C. H., Kim, Y. A., Jayswal, M. S., Yang, K. S., & Kale, B. B. (2019). N-Enriched carbon nanofibers for high energy density supercapacitors and Li-ion batteries. *RSC advances*, 9(62), 36075-36081.

102. Zhou, Z., & Wu, X. F. (2013). Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: Synthesis and electrochemical characterization. *Journal of Power Sources*, 222, 410-416.
103. Dahal, B., Mukhiya, T., Ojha, G. P., Muthurasu, A., Chae, S. H., Kim, T., ... & Kim, H. Y. (2019). In-built fabrication of MOF assimilated B/N co-doped 3D porous carbon nanofiber network as a binder-free electrode for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 301, 209-219.
104. Sun, Y., Xue, J., Li, Z., Ding, B., An, Y., Zang, S., ... & Zhang, X. (2021). Rational design of ZIF-8 assimilated hierarchical porous carbon nanofibers as binder-free electrodes for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115471.
105. Ma, C., Ruan, S., Wang, J., Long, D., Qiao, W., & Ling, L. (2018). Free-standing carbon nanofiber fabrics for high performance flexible supercapacitor. *Journal of colloid and interface science*, 531, 513-522.
106. Kwon, Y. S., Park, G. T., Lee, J. S., Hwang, G. H., & Jeong, Y. G. (2021). Poly (ether amide)-derived, nitrogen self-doped, and interfused carbon nanofibers as free-standing supercapacitor electrode materials. *ACS Applied Energy Materials*, 4(2), 1517-1526.
107. Kim, M., Kim, Y., Lee, K. M., Jeong, S. Y., Lee, E., Baek, S. H., & Shim, S. E. (2016). Electrochemical improvement due to alignment of carbon nanofibers fabricated by electrospinning as an electrode for supercapacitor. *Carbon*, 99, 607-618.
108. Ra, E. J., Raymundo-Piñero, E., Lee, Y. H., & Béguin, F. (2009). High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper. *Carbon*, 47(13), 2984-2992.
109. Zhang, P., Sun, F., Shen, Z., & Cao, D. (2014). ZIF-derived porous carbon: a promising supercapacitor electrode material. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 12873-12880.
110. Hsu, Y. H., Lai, C. C., Ho, C. L., & Lo, C. T. (2014). Preparation of interconnected carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 127, 369-376.
111. Kim, B. H., Yang, K. S., Woo, H. G., & Oshida, K. (2011). Supercapacitor performance of porous carbon nanofiber composites prepared by electrospinning polymethylhydrosiloxane (PMHS)/polyacrylonitrile (PAN) blend solutions. *Synthetic Metals*, 161(13-14), 1211-1216.
112. Chen, W., Wang, H., Lan, W., Li, D., Zhang, A., & Liu, C. (2021). Construction of sugarcane bagasse-derived porous and flexible carbon nanofibers by electrospinning for supercapacitors. *Industrial Crops and Products*, 170, 113700.
113. Li, P., Ma, X., Liu, F., Zhao, Y. L., Ding, Y., & Yang, J. (2020). Synthesis of highly ordered mesoporous carbons nanofiber web based on electrospinning strategy for supercapacitor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305, 110283.
114. Moysowicz, A., Śliwak, A., Miniach, E., & Gryglewicz, G. (2017). Polypyrrole/iron oxide/reduced graphene oxide ternary composite as a binderless electrode material with high cyclic stability for supercapacitors. *Composites Part B: Engineering*, 109, 23-29.
115. Usman, M., Adnan, M., Ahsan, M. T., Javed, S., Butt, M. S., & Akram, M. A. (2021). In situ synthesis of a polyaniline/Fe–Ni codoped Co₃O₄ composite for the electrode material of supercapacitors with improved cyclic stability. *ACS omega*, 6(2), 1190-1196.
116. Wang, Y., Qiao, M., & Mamat, X. (2021). Nitrogen-doped macro-meso-micro hierarchical ordered porous carbon derived from ZIF-8 for boosting supercapacitor performance. *Applied Surface Science*, 540, 148352.
117. Yan, J., Choi, J. H., & Jeong, Y. G. (2018). Freestanding supercapacitor electrode applications of carbon nanofibers based on polyacrylonitrile and polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Materials & Design*, 139, 72-80.
118. Samuel, E., Joshi, B., Jo, H. S., Kim, Y. I., An, S., Swihart, M. T., ... & Yoon, S. S. (2017). Carbon nanofibers decorated with FeOx nanoparticles as a flexible electrode material for symmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 328, 776-784.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

FORMA T4
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR

Cuernavaca, Mor., a 24 de mayo de 2023

DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN
DR. TATHAGATA KAR
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DR. OSCAR SOTELO MAZÓN
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** de la TESIS titulada:
NANOFIBRAS CARBONIZADAS PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELECTROQUÍMICA

Dirigida por el **DR. TATHAGATA KAR**

Que presenta el **C. ISRAEL MARTÍNEZ DÍAZ**, del programa educativo de **la Licenciatura en Ingeniería Química**, de la **Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería**.

ATENTAMENTE
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA
Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE
Aprobatorio	DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
Aprobatorio	DRA. FERNANDA MORALES GUZMÁN
Aprobatorio	DR. TATHAGATA KAR
Aprobatorio	DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
Aprobatorio	DR. OSCAR SOTELO MAZÓN

Se anexan firmas electrónicas de cada revisor, en las cuales se incluye la fecha y hora que se ha emitido el voto aprobatorio.

VALH/fm



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2023-05-24 18:10:17 | Firmante

kCkClerME00WP9lqJ1F+YJCFEuwik5Wa9H+Wd+a5l3nQOJA5CpwlHySbS//l/yFLp4SRNmjmdDF6RpFXhTo0BmmYq67yRYQjflL0ufFSBeELZ+YSXjq51xvbMktbMgnRuizWq3EFGvvV9IHvPAAtBzD1WZVP3nB/gO7TZnOcd/emCmK+55Ps6e8B1mu+RajpAGV SaajWaf+SRW1r9En6j7j2ynffxyk4HPAL16QGq3//sHJSYe9StAQDnliM4Ezpv2/aiPmqQnRKIkWkALBRV9LCMA5XWuVSthaN6yjh47xp7B8VPDHbPU8cUNQP1gdoPZrkB4r5MSME3BU5+3W8g==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[jfTnsKqH7](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/NwvYVfvUKzZr8UajzXITk8UWgqcuV5ua>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2023-06-05 16:49:00 | Firmante

spT1tPP5CR87fYvGcTII+AnvwdXsxSoBRzNqlaufPAO3gzKE+MAw02Yedvhdn+jG7QD85pKKto4rNgsS6ewcx62sKDsu9QA0wIHM91+/iFYNJrGo28rrpyjRB29V4qARDJ//Mcd/YWTj/EBsgiw+H/6DeEYRfnoh17dB34fZ5RZu22knp3BIUIsDhHvy5PJCV4Vnl/G2wrxbt1VxdNbHgpP3pTlJpnXgL8VtwiEx1nHuJrKkIiI8+5IDUIHsxo/H3VooHsv7C4WOjZcK3TXUL35ANSr3/F9E+SMgegYhOgvoVpXNdy9s9lqA0UL3aPCaMJ6359WUhgjoD0S3Bfug==

ROBERTO FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2023-06-06 18:54:14 | Firmante

jzb35c2+H9TV8pwGXnW1Dfi44qhM68KC8mul905LD5uGI7cpFNzdSKjbBEFJhM/7XZV4r69AKgPkGEjILR5qJ0qo10d8jwgiNexCPnAcz3Pg7b4hVbl+c84D6ChpdowD1UvOv7oDRYiQ0G0z5X0+IshEsokGSqCTWD1/DKitalNo2B2lq721KMIWWGAS2S3cJOnnFW4WDpYbN3uPPip2m1bgYy5gHljtrf6bteR6ZgXbL8LiYdx0Y3+ook1oXundiupomYvt++5O7Z0GR+J/z8LQFE9FVvOFJekwtvu6S2RgAGBbQGnkTwZrKbnVGe10dF6XIs/mpXP7ivnsNDkQVw==

TATHAGATA KAR | Fecha:2023-06-07 12:31:38 | Firmante

GW/sa49jdjQ+tWSZCXmosAlnQfpy4tYszJbWrCH1aNPDS7ur1++78DXWO3wnxCU26EbmH7rgY1YNP/V7i0iokG/iqS9QUtj0N/HKp9PsYnfOIGhpx8sQtRz7w0XlI3xpPhPZUQ0cThQE+9NX0apVaucKbfoKjO+Sv7CKZqP4oJ0CQXqrm1vkYqqFhc3xh6QCvfn/ncOpysyTH2aEZ3qB7TppOC0byunivBwiQEUFw7g09NZBb/UfCcGuBRftqLZIX1HDMmVj2BzKQeAVmrXTevRScAPEVeF/ByYV8rI4IXF+CifdfxYLeYw8CeigxfNyhqXBF0HG52HNZuaJ3cmYQ==

FERNANDA MORALES GUZMAN | Fecha:2023-06-14 17:15:55 | Firmante

buzLNlcGADxfskqTXYL3L9Ue1zKsVRsQOTczy1NyVDNSBO5A4hNk7Z6tYPgFTOdwmVOJ/lccLSFGxfPtBj26DpMrlWRU6VZIRkM4M72oLodo70cZzwgWShcid+gDvyOqJoyMH3bGhOeFFFkVob1Ww2IP+Zrm6NfSj8ObDyuYmdeXfIxuenE+3Do89Oe2KGu7pke1SVhIw48ssb+HcBRaLn3eqRISUolffi3Vekt3j28xnrDj1c4+TSYZrvB4FXfVob9yAV+CEN8RJEqx5U/Mi3R52zxnIvDvkezWO4TyLkoXNCJBOcvwf+2cGXZimy4sGBNkNbZFSGEM06Rw==

OSCAR SOTELO MAZON | Fecha:2023-06-20 18:40:37 | Firmante

h0mbXQENACKDdrM1+yLoUFCYrkV+K+Ytv8Q7ox2VpHj9SYw9Jk+04P1EWLkVnrx5gPS6Vpi12Gm4t4fWiXPa1OXw4vi0Qvxh7x10gy6DUOyOZ4qChMPfpZVYReJHupCzNwJodsug+m5wHoLh5emY8HW5Kk+xy3bTKdovwmKCYhrzTVVTNPYvmJ9f81qw3rCr03rh+5mvlf28MhZcsEWUeQrCsRZVo4XADOTUty9Usb6e7PaNaCPfg2+FOnbjEWic4dQFTg3sGIU4Oh96W65EOZS0n6oQzugVmMji7dAs3V6noPEHVVK2xVcX9Yw2SpJ9KJT20ME7Cu3suT7ZAD6hw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



mUfiP4vuA

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/4EDJzemmJpt1Y2JGNp1E6frldY5wPMFf>

