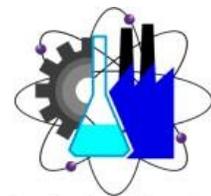




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERIA

NOMBRE DEL PROYECTO

ESTUDIO DE CAPACITANCIA ELECTROQUÍMICA DE ZIF67
CARBONIZADO A DIFERENTES TEMPERATURAS

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIATURA EN QUÍMICA
INDUSTRIAL

PRESENTA

KARLA ITZEL CALDERON NAVA

DIRECTOR DE TESIS

DR. MOHAN KUMAR KESARLA

.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	13
1.1 Planteamiento del Problema	13
1.2 Justificación	15
1.3 Hipótesis	16
1.4 Objetivos	16
1.4.1 General	16
1.4.2 Específicos.....	16
CAPÍTULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA.....	17
2.1 Estado del arte.....	17
2.1.1 Historia y evolución de las fuentes de energía	17
2.1.2 Combustible fósil.....	18
2.1.3 Fuentes de energía renovable	19
2.1.4 Aplicación de energías renovables en sistemas de almacenamiento de energía.....	19
2.1.5 Energías alternativas y la importancia de los acumuladores de energía eléctrica	21
2.1.6 Sistemas de almacenamiento en México.....	23
2.1.7 Historia de los supercapacitores.....	25
2.1.8 Supercapacitores: importancia, descripción y desafíos.....	26
2.1.9 Diferencia entre un capacitor vs supercapacitor	31
2.1.10 Baterías.....	32
2.1.11 Ventaja de los supercapacitores contra las baterías.....	33
2.1.12 Sistemas híbridos de almacenamiento de energía	34
2.1.13 Materiales basados en carbón para almacenamiento de energía.....	36

2.1.14 Grafeno	36
2.1.15 Óxido de grafeno	37
2.1.16 Carbonitruro grafítico	39
2.2 Conceptos básicos.....	49
2.2.1 Carga.....	49
2.2.2 Corriente	50
2.2.3 Densidad de corriente	50
2.2.4 Potencial.....	50
2.2.5 Diferencial de potencial y voltaje	51
2.2.6 Resistencia y resistividad	51
2.2.7 Conductividad y conductancia.....	52
2.2.8 Capacitancia.....	52
2.2.9 Electroquímica	53
2.2.10 Reacciones óxido-reducción (REDOX).....	54
2.2.11 Sistema de tres electrodos	56
2.2.12 Técnicas electroquímicas	62
2.2.13 Voltametría cíclica	62
2.2.14 Carga descarga galvanostática	66
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	68
3.1 Cronograma de Actividades.....	68
3.2 Materiales y equipos	71
3.3 Herramientas computacionales.....	72
3.4 Metodología experimental.....	73
3.4.1 Síntesis de ZIF-67	73
3.4.2 Calcinación del ZIF-67	74
3.4.3 Remoción de cobalto.....	75
3.4.4 Preparación de electrodo de trabajo.....	76
3.4.5 Pruebas electroquímicas	77
3.5 Técnicas de caracterización.....	78
3.5.1 DRX	78
3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDS	81

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	84
4.1 Resultados y discusión	84
4.1.1 Caracterización DRX.....	84
4.1.2 Interpretación SEM	87
4.1.3 Interpretación EDS.....	88
4.1.4 Caracterizaciones electroquímicas	95
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	105
5.1 Conclusiones	105
5.2 Recomendaciones	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema básico de un supercondensador basado en el mecanismo de doble capa, utilizando una solución acuosa de ácido sulfúrico como electrolito y se muestra al dispositivo en la etapa de carga mediante una fuente de energía eléctrica.28

Figura 2.2 Esquema de las diferencias principales de un capacitor vs supercapacitor siendo (a) el capacitor convencional y (b) supercapacitor de doble capa.32

Figura 2.3 Diagrama tipo Ragone34

Figura 2.4 Diferencia de enlaces entre el grafeno, oxido de grafeno y oxido de grafeno reducido.38

Figura 2.5 Imagen 3D de los huecos que se forman por la reducción de óxido de grafeno.39

Figura 2.6 Precursores de MXenos y su síntesis.41

Figura 2.7 El esquema muestra cómo se une el compuesto orgánico con los metales formando estructuras metal orgánicas.44

Figura 2.8 Representación 3D de un material MOF..45

Figura 2.9 Esquema que muestra la similitud entre las estructuras de zeolita y la de ZIF, en este esquema se muestra el ZIF-8 que es compuesto por un nodo metálico de zinc y como ligando orgánico 2-metilimidazol.46

Figura 2.10 Esquema de la formación de la estructura de ZIF-67, el espacio en blanco del diagrama de ZIF-67 representa la cavidad porosa que posee.47

Figura 2.11 Diagrama de la forma estructural del ZIF-67 y cómo al ser calcinado conserva la misma estructura a pesar de tener diferentes propiedades.49

Figura 2.12 Esquema de una celda electroquímica con un sistema de tres electrodos.56

Figura 2.13 Conexiones de los electrodos en un sistema de tres electrodos65

Figura 3.1 Imagen de los reactivos nitrato de cobalto y 2-metilimidazol en agitación.73

Figura 3.2 Resultado de la síntesis de ZIF-67 antes de ser calcinada.74

Figura 3.3 Colocación de ZIF-67 en barco de alúmina para su calcinación y el producto de la calcinación (carbón de ZIF-67).75

Figura 3.4 Viraje de color del carbón de ZIF-67 al agregarle HCl para la remoción de cobalto.75

Figura 3.5 Polvo de carbón de ZIF-67 lavado con HCl después de la microfiltración.76

Figura 3.6 Colocación de la tinta en el electrodo de trabajo para posteriores pruebas electroquímicas.77

Figura 3.7 instalación de la celda electroquímica con el sistema de tres electrodos.78

Figura 3.8 Difractómetro de rayos X Bruker© D8 ADVANCE ECO.79

Figura 3.9 Diagrama representativo comportamiento de los haces de rayos X en la ley de bragg.80

Figura 3.10 Microscopio Electrónico de Barrido Jeol© JSM-IT500 durante un mapeo de elementos EDS con el detector Bruker© Xflash 6|30.82

Figura 4.1 DRX de ZIF-67 comparado con ZIF-67- 800°C antes y después del tratamiento con HC85

Figura 4.2 DRX del ZIF-67 calcinado a cuatro diferentes temperaturas de calcinación; ZIF-67-600°C, ZIF-67-700°C, ZIF-67-800°C y ZIF-67-900°C.86

Figura 4.3 Micrografías de ZIF-67.87

Figura 4.4 Micrografías de ZIF-67 calcinado a cuatro diferentes temperaturas de calcinación; ZIF-67-600°C, ZIF-67-700°C, ZIF-67-800°C y ZIF-67-900°C88

Figura 4.5. EDS de ZIF-6789

Figura 4.6 EDS de ZIF-67 carbonizado a 600°C antes y después de tratamiento con HCl90

Figura 4.7 EDS de ZIF-67 carbonizado a 700°C antes y después de tratamiento con HCl91

Figura 4.8 EDS de ZIF-67 carbonizado a 800°C antes y después de tratamiento con HCl92

Figura 4.9 EDS de ZIF-67 carbonizado a 900°C antes y después de tratamiento con HCl94

Figura 4.10 Curva de VC del ZIF-67-600°C; gráfica de CDG del ZIF-67-600°C; tendencia de la capacitancia del ZIF-67-600°C; estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia de ZIF-67-600°C ...97

Figura 4.11 Curva de VC del ZIF-67-700°C; gráfica de CDG del ZIF-67-700°C; tendencia de la capacitancia del ZIF-67-700°C; estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia de ZIF-67-700°C.98

Figura 4.12 Curva de VC del ZIF-67-800°C; gráfica de CDG del ZIF-67-800°C; tendencia de la capacitancia del ZIF-67-800°C; estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia de ZIF-67-800°C.99

Figura 4.13 Curva de VC del ZIF-67-800°C; gráfica de CDG del ZIF-67-800°C; tendencia de la capacitancia del ZIF-67-800°C; estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia de ZIF-67-800°C100

Figura 4.14 Voltamograma de comparación de muestras; tabla de capacitancia específica en VC; gráfica de CDG de la capacitancia específica del material a diferentes temperaturas; tabla de capacitancia específica con base en CDG.102

Figura 4.15 Tendencia de la capacitancia específica de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas ZIF-67-600°C, ZIF-67-700°C, ZIF-67-800°C y ZIF-67-900°C103

Figura 4.16 estabilidad electroquímica después de 5000 ciclos bajo la técnica de voltametría cíclica.104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Diagrama de Gantt.68

Tabla 3.2 Reactivos usados para la síntesis de ZIF-67 y tinta de ZIF-67 carbonizado y pruebas electroquímica.71

Tabla 3.3 Materiales y equipo para la elaboración de ZIF-67, tinta de ZIF-67 y sus respectivas pruebas electroquímicas.71

Tabla 4.1 Porcentaje atómico de ZIF-67.89

Tabla 4.2 Tabla de comparación del porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 600°C antes y después del tratamiento con HCl.90

Tabla 4.3 Comparación de porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 700°C antes y después del tratamiento con HCl.91

Tabla 4.4 Comparación de porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 800°C antes y después del tratamiento con HCl.93

Tabla 4.5 Comparación porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 900°C antes y después del tratamiento con HCl.94

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

Agradezco al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM por brindarme las instalaciones y el equipo necesario para poder llevar a cabo mi investigación. Así como al Dr. Jaime de Urquijo Carmona, director del Instituto de Ciencias Físicas. También mi agradecimiento al proyecto PAPIIT No. IA201321 por las facilidades para realizar este proyecto.

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Mohan Kumar Kesarla, líder del grupo de ciencia de materiales del Instituto de Ciencias Físicas, UNAM, por haberme permitido formar parte de su grupo y por confiar en mí para el desarrollo de este trabajo, así como el haberme transmitido sus conocimientos desde el comienzo de mi estancia y aceptar ser tutor del presente trabajo.

Al Dr. Tathagata Kar por haberme compartido sus conocimientos de la manera más comprometida, amable y paciente, así como su constante apoyo logrando ser un referente a nivel científico. A la Dra. Maura Casales Díaz por su entrega, disposición y motivación a lo largo de mi trabajo, y sobre todo el haberme apoyado y darme la confianza para continuar. Al Mtro. José Juan por su ayuda en las caracterizaciones de mis materiales, así como en la comprensión de las mismas con la mayor disposición y ser una calidad de persona, por estar dispuesto a ayudar siempre que lo requerí y por su interés en compartir sus conocimientos.

A mi familia, pero en especial a mi madre, María de Jesús, por confiar en mí en cualquier paso que doy, por su apoyo incondicional para seguir superándome como persona y siempre alentándome para continuar gracias a su cariño y sus palabras reconfortantes que me guían en momentos difíciles. A mi abuela, Celia, por su cariño infinito, por sus atenciones y por enseñarme de paciencia y bondad para ser mejor

persona. A mi tío Carlos Calderón, por ser un referente de vida, por sus consejos, sus lecciones y el cariño y apoyo que me da en todo lo que decido hacer.

Sin su compañía y su motivación nada sería posible, estoy eternamente agradecida.

Por último, a mis amigos y compañeros de laboratorio Cecilia González Escobar, María Esperanza Abarca, Daniel Garibay, Israel Martínez y René Eloísa. Sin ellos todo este proceso no hubiera sido el mismo, gracias por su ayuda, por la convivencia tan bonita y sobre todo por su amistad. Los llevo siempre en mi corazón.

RESUMEN

Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía con una capacidad superior a la de cualquier otro tipo de condensador. La capacidad de almacenamiento de energía de un supercapacitores suele depender del material del electrodo activo con el que se fabrica. Los marcos orgánicos metálicos, por ejemplo, los ZIF, han surgido recientemente como una nueva clase de materiales de almacenamiento de energía debido a su elevada superficie, su apreciable conductividad eléctrica y su estructura porosa. Sin embargo, la comprensión de las propiedades electroquímicas inherentes del carbono basado en ZIF para la aplicación de almacenamiento de energía ha sido una tarea difícil. En este estudio, el ZIF-67 (marco de imidazol zeolítico) se sintetiza siguiendo la técnica de química húmeda y se calcina a cuatro temperaturas diferentes (600, 700, 800 y 900°C).

El ZIF-67 sintetizado tiene una morfología poliédrica y es predominantemente cristalino. Sin embargo, tras la carbonización a alta temperatura, la fase cristalina se vuelve completamente amorfa. Los patrones de difracción de rayos x (DRX) del ZIF-67 carbonizado indican la presencia de cobalto metálico, que también se confirma a partir de los datos de espectroscopia de dispersión de electrones (EDS). El alto porcentaje de cobalto puede eliminarse significativamente mediante el lavado continuo con HCl concentrado y se observa un aumento apreciable del porcentaje en peso de carbono (a partir de la EDS) tras el tratamiento con ácido. Las mediciones electroquímicas realizadas con todos los carbones derivados del ZIF-67 tal y como han sido preparados indican su apreciable comportamiento capacitivo. Sin embargo, se estima una capacitancia máxima de 71.8 F/g con el carbono obtenido del tratamiento térmico del ZIF-67 a 800°C. Curiosamente, todos los ZIF-67 carbonizados son electroquímicamente estables y muestran una excelente retención de la capacitancia durante 5000 ciclos, lo que indica su aplicabilidad para la fabricación de dispositivos en tiempo real.

ABSTRACT

Supercapacitors are energy storage devices with a higher capacity than any other type of capacitor. The energy storage capacity of a supercapacitor usually depends on the active electrode material from which it is made. Metal organic frameworks, e.g., ZIFs, have recently emerged as a new class of energy storage materials due to their high surface area, appreciable electrical conductivity, and porous structure. However, understanding the inherent electrochemical properties of ZIF-based carbon for energy storage application has been a challenging task. In this study, ZIF-67 (zeolitic imidazole framework) is synthesized following wet chemical technique and calcinated at four different temperatures (600, 700, 800 and 900°C).

The synthesized ZIF-67 has a polyhedral morphology and is predominantly crystalline. However, after carbonization at high temperature, the crystalline phase becomes completely amorphous. XRD patterns of carbonized ZIF-67 indicate the presence of metallic cobalt, which is also confirmed from energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) data. The high percentage of cobalt can be significantly removed by continuous washing with concentrated HCl and an appreciable increase in the weight percentage (wt. %) of carbon (from EDS) is observed after acid treatment. Electrochemical measurements on all the as-prepared ZIF-67 derived carbons indicate their appreciable capacitive behavior. However, a maximum capacitance of 71.8 F/g is estimated with the carbon obtained from the heat treatment of ZIF-67 at 800°C. Interestingly, all carbonized ZIF-67s are electrochemically stable and show excellent capacitance retention for 5000 cycles, indicating their applicability for real-time device fabrication.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del Problema

La tecnología de punta ha revolucionado la industria energética a gran escala y ha propiciado numerosos descubrimientos desde entonces. Se ha conseguido mucho en este sentido, aunque lograr una mayor duración y una alta densidad energética en las alternativas energéticas sigue siendo un reto. El principal reto en esta era científica lo hemos impuesto nosotros (la población humana) debido al elevado consumo de energía y a la alta tasa de energía. Debido a la necesidad de reducir el consumo de energía, muchos investigadores se han centrado en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía eficiente, sostenible y renovable, como celdas fotovoltaicas, baterías, pilas de combustible y supercapacitores.

En la actualidad, los supercapacitores y las baterías son los sistemas químicos de almacenamiento de energía más fiables (Mai, 2016).

Los supercapacitores se utilizan en aplicaciones avanzadas, como dispositivos electrónicos portátiles, dispositivos de copia de seguridad de la memoria y vehículos eléctricos híbridos. Sin embargo, el alto costo de producción y la degradación del rendimiento con el paso del tiempo han sido las principales preocupaciones en la industria de los supercapacitores hasta la fecha. Para superar estos problemas mencionados, se han explorado varios enfoques críticos que se mencionan a continuación:

- (a) desarrollo de electrolitos acuosos para reducir el alto coste,
- (b) producción de supercapacitores híbridos, supercapacitores flexibles de estado sólido y materiales de electrodos nanoporosos para lograr un mejor rendimiento

(c) introducción de nuevos materiales de electrodos compuestos para superar el problema del ciclo de vida corto

Dado que la densidad energética es directamente proporcional a la capacidad de almacenamiento de carga de los materiales de los electrodos, el diseño de materiales de alto rendimiento es un requisito previo para resolver los problemas relacionados con el almacenamiento de energía (Sánchez González & Álvarez Centeno, 2011).

Los óxidos metálicos redox activos, como el MnO_2 , el RuO_2 , el NiO y el Co_3O_4 , son materiales deseables para los electrodos de los supercapacitores. Su elevado almacenamiento de energía se debe a su alta capacitancia específica teórica resultante de una baja resistencia, lo que facilita la construcción de dispositivos de alta energía y potencia (Garche, 2002).

Por otro lado, los marcos orgánicos metálicos (MOF) o polímeros de coordinación porosos son una clase emergente de materiales porosos que están formados por centros metálicos (también conocidos como unidades de construcción secundarias, o SBU) y enlazadores orgánicos (Celine Largeot, 2008). Además, los MOFs poseen una alta estabilidad química y mecánica, una buena conductividad eléctrica y una gran superficie. Aparte del almacenamiento de energía, este tipo de nanomateriales porosos son también candidatos prometedores para otras aplicaciones que van desde la electrocatálisis hasta el tratamiento de aguas, pasando por materiales de electrodos para baterías, pilas de combustible y portadores de fármacos (Dennis Sheberla, 2017).

Por lo tanto, la comprensión de la ciencia fundamental y básica, por ejemplo, la cristalinidad, la química de la superficie, las propiedades dieléctricas y la morfología, puede ayudar a superar los retos relacionados con las propiedades de los materiales y avanzar hacia la consecución de un bajo costo de producción, una alta densidad energética, un ciclo de vida más largo y una alta capacitancia.

1.2 Justificación

La investigación sobre el desarrollo de dispositivos de almacenamiento nos está ayudando a introducir alternativas energéticas que ayudan al medio ambiente y, por tanto, a la sociedad. Se ha informado de que el rendimiento de un supercapacitor depende del tipo de material del que esté hecho (Jilei Liu, 2017). Por este motivo, ha aumentado enormemente el interés por estudiar materiales con propiedades capacitivas y pseudocapacitivas que puedan aplicarse para fabricar el dispositivo supercapacitor. Los materiales ZIF (zeolitic imidazole framework) se han considerado muy favorables para el almacenamiento de carga debido a su buena conductividad, su superficie porosa y su gran superficie. Sin embargo, el comportamiento electroquímico de estos materiales de reciente aparición sigue siendo esquivo.

Cuando el ZIF-67 se calcina a diferentes temperaturas, se espera que la propiedad de almacenamiento de carga del carbono obtenido varíe en función de la conductividad, la porosidad y el grado de grafitización (Jingcheng Zhang a. Y., 2018).

Así, el objetivo principal de esta investigación es analizar críticamente las propiedades electroquímicas de un carbono derivado del ZIF-67 y explorar la tendencia de sus propiedades de almacenamiento de carga cuando se somete a condiciones electroquímicas a temperatura ambiente.

Este estudio proporcionará la información fundamental sobre la electroquímica general del ZIF-67 carbonizado y sugerirá la temperatura óptima para carbonizar el ZIF-67 con el fin de lograr el mejor rendimiento de almacenamiento de energía. Además, los estudios realizados también ayudarán a analizar la estabilidad del carbono derivado del ZIF-67 tras prolongados ciclos de carga y descarga.

1.3 Hipótesis

La calcinación de ZIF-67 nos permite obtener carbón de ZIF-67 que presenta propiedades capacitivas que varían según el cambio de temperatura de calcinación y que pueden ser aplicadas para sistemas de almacenamiento de energía.

Encontrar alternativas de almacenamiento de energía que contribuyan al medio ambiente y al rendimiento de aparatos electrónicos y eléctricos.

1.4 Objetivos

1.4.1 General

Encontrar a través de diferentes pruebas electroquímicas la temperatura de calcinación óptima del ZIF-67 donde se obtiene la mayor cantidad de corriente y, por lo tanto, la mayor capacitancia específica. Asimismo, estudiar el comportamiento del ZIF-67 cuando es expuesto a diferentes temperaturas y conocer así las condiciones necesarias y óptimas que se necesitan para obtener una mayor corriente y/o sacar una tendencia de su comportamiento a partir de aplicar esas condiciones.

1.4.2 Específicos

- Sintetizar ZIF-67 a partir de los reactivos 2-metilimidazol y nitrato de cobalto
- Calcinar ZIF-67 a 4 diferentes temperaturas: 600°C, 700°C, 800°C y 900°C
- El material obtenido se llevará a caracterizar con la técnica SEM (Scanning Electron Microscope) que nos ayudará a examinar y analizar la morfología de la estructura y la composición química de nuestro material y por la técnica DRX (Difracción de rayos x) que nos dirá qué tipo de material es el que estamos estudiando.
- Estudiar las propiedades capacitivas del material a través de las pruebas electroquímicas voltametría cíclica y carga-descarga galvanostática

CAPÍTULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Estado del arte

2.1.1 Historia y evolución de las fuentes de energía

Desde el comienzo del consumo de energía por parte de los seres humanos hasta la revolución industrial (siglo XVIII), el uso de la energía por parte de la humanidad se basó principalmente en fuentes de biomasa. Había otras fuentes de energía, como molinos de viento y de agua, pero su contribución global era marginal. Los romanos usaban ruedas hidráulicas alrededor del año 30 a. C. y los chinos las usaban para la fundición de hierro. En la edad media, los mineros comenzaron a usar ruedas hidráulicas para bombear agua de las minas, moler el mineral y operar martillos en la fragua del herrero. Los pueblos antiguos también usaban aceite, sin embargo, no exactamente en las formas y cantidades que se usan ahora. Antes del siglo XIX, la luz la proporcionaban antorchas, velas hechas de sebo y lámparas que quemaban aceites extraídos de grasa animal. El aceite de ballena se usaba en lámparas y como cera para velas. Debido a que ardía con menos olor y humo que la mayoría de los combustibles, el aceite de ballena, en particular el aceite de la nariz del cachalote, se hizo popular y se desarrolló una próspera industria ballenera para proporcionar aceite para alumbrado y lubricante para las piezas mecánicas de los trenes. En el apogeo de la industria en 1856, el aceite de esperma se vendía a 1.77 dólares el galón, y los Estados Unidos producían anualmente de 4 a 5 millones de galones de esperma de ballena y de 6 a 10 millones de galones de aceite de tren. Si los productos derivados del petróleo, como el queroseno y el aceite para máquinas, no hubiera aparecido en la

década de 1850 como alternativa al aceite de ballena, muchas especies de ballenas habrían desaparecido hace mucho tiempo.

A principios del siglo XX, la principal dependencia era el carbón, pero comenzó un cambio gradual hacia fuentes de mayor contenido energético como el petróleo. Este segundo gran cambio inauguró la era del motor de combustión interna y de los barcos impulsados por petróleo. La era de los combustibles fósiles había comenzado cuando el mundo se volvió dependiente del carbón, el petróleo y el gas natural para las necesidades diarias de cocina, transporte y electricidad.

2.1.2 Combustible fósil

El carbono, el petróleo y el gas natural se formaron hace muchos cientos de millones de años antes de la época de los dinosaurios; de ahí el nombre de combustibles fósiles. La época en la que se formaron la mayoría de ellos se denomina Período Carbonífero, que se produjo entre hace unos 360 y 286 millones de años. En ese momento, la tierra estaba cubierta de pantanos llenos de árboles enormes (30 metros de altura), helechos y otras plantas frondosas de gran tamaño. El Carbonífero es famoso por tener los niveles de oxígeno atmosférico más altos que la Tierra jamás haya experimentado y por la evolución de los primeros reptiles a medida que los árboles y las plantas morían, se hundían en el fondo de los pantanos de los océanos, formaron capas de un material esponjoso llamado turba. Durante muchos cientos de años, la turba fue cubierta por arena, arcilla y otros minerales, que se convirtieron en un tipo de roca llamada sedimentaria. Más y más roca apilada sobre más roca, y pesaba más y más empezó a presionar la turba. La turba se exprimía hasta que salía el agua y finalmente, durante millones de años, se convirtió en carbón, petróleo o petróleo y gas natural. Estrictamente hablando, el carbón, el gas y el petróleo son recursos renovables. Sin embargo, tardan millones de años en formarse. y los estamos consumiendo muy rápido. El consumo acelerado de los combustibles fósiles en los últimos 200 años también ha suscitado preocupaciones con respecto a las emisiones de gases de efecto

invernadero y existen temores de que cuando hayamos consumido todo el carbón y el petróleo, el clima de la Tierra pueda haber llegado a un estado verdaderamente amenazador para la vida.

2.1.3 Fuentes de energía renovable

El potencial de las fuentes de energía renovables es enorme, ya que en principio pueden cumplir muchas veces la demanda mundial de energía. Fuentes de energía renovables como biomasa, eólica, solar, hidroeléctrica y geotérmica pueden proporcionar servicios energéticos sostenibles, basados en el uso de recursos autóctonos habitualmente disponibles. Una transición a sistemas de energía basados en energías renovables parece cada vez mas probable a medida que los costos de los sistemas de energía solar y eólica han disminuido sustancialmente en los últimos 30 años, y continúan disminuyendo mientras que el precio del petróleo y el gas continúan fluctuando. Cada vez es más claro que el crecimiento futuro en el sector de la energía es principalmente en el nuevo régimen de renovables y en cierta medida a base de gas natural, y no en fuentes convencionales de petróleo y carbón.

Los mercados financieros están despertando al crecimiento futuro comercial de las tecnologías renovables y otras nuevas energías y esto es un presagio probable de la realidad económica de sistemas de energías renovables verdaderamente competitivos (Pathak, 2010).

2.1.4 Aplicación de energías renovables en sistemas de almacenamiento de energía

La generación de energía eléctrica a partir de plantas eólicas y solares ha aumentado considerablemente en recientes años. Sin embargo, la potencia de salida es intermitente dada la variabilidad del recurso eólico y solar. Dicha variabilidad puede

afectar negativamente la calidad de la potencia generada y la estabilidad en el punto de acople con la red. Esto conlleva a que sea importante analizar como mitigar la variación de la potencia de salida de generadores eólicos y solares.

La potencia de salida de las turbinas eólicas está relacionada directamente con la velocidad del viento. Debido a que el viento es un fenómeno estocástico que evoluciona con el tiempo y el espacio, la potencia de salida se considera fluctuante. La integración de sistemas de almacenamiento de energía (Energy Storage Systems) o ESS con plantas de generación eólica es una solución técnicamente viable para mitigar las variaciones de potencia (D.Zafirakis, 2007).

Los ESS surgen como una alternativa para compensar la variabilidad de la potencia generada a partir del viento y del sol. Esto no solo facilita la integración de renovables con la red eléctrica, sino que también facilita su participación en los mercados eléctricos las técnicas de almacenamiento de energía más usadas en plantas eólicas son las baterías (BESS), capacitores de doble capa (EDLCs), flywheel energy storage (FES), y superconducting magnetic energy storage (SMES). Si bien algunas de estas fueron inicialmente pensadas para sistemas a gran escala y para dar soporte a la generación, hoy en día están siendo aplicadas para mejorar la confiabilidad de la red eléctrica, ayudar a la transferencia de potencia, mejorar la calidad de la energía eléctrica y suplir energía en condiciones de alta demanda.

La selección del sistema de almacenamiento de energía depende no solamente de aspectos técnicos como topología de la red, sino que también de aspectos económicos. La creciente necesidad de aprovechar los recursos renovables, los incentivos económicos de diferentes gobiernos y la necesidad de disminuir gases de efecto invernadero han conllevado al avance de los ESS para ser integrados a la red. Los ultra-capacitores pueden ser utilizados con las baterías para mejorar la capacidad de respuesta de las plantas solares y eólicas. El primero proporciona alta respuesta durante la descarga mientras las baterías ayudan a mantener el intercambio de potencia durante más tiempo. Los ultra-capacitores permiten elevar la vida útil de las baterías ya que limita los ciclos de operación de las mismas. Los ESS no solamente

son útiles para compensar la potencia en plantas eólicas y solares, también son usados a nivel de distribución para mejorar la calidad de la energía, mejorar el consumo, aumentar la robustez en redes débiles y retardar la construcción de redes de transmisión.

2.1.5 Energías alternativas y la importancia de los acumuladores de energía eléctrica

No solo existe una creciente preocupación por el agotamiento de los combustibles fósiles, también existe una creciente preocupación por los efectos nocivos para el medio ambiente, derivados de la explotación y uso de estos combustibles. El agotamiento de los combustibles fósiles y la incidencia negativa para el medio ambiente derivada del uso desmedido de estos, ha impulsado la investigación y desarrollo, en la producción de energía a partir de fuentes que sean renovables y respetuosas con el medio ambiente (Ladányi, 2018).

La demanda energética de nuestra sociedad actual puede clasificarse en tres grandes áreas: (i) generación de energía eléctrica para uso residencial, (ii) transporte vehicular de personas y mercancías, y (iii) energía para la industria. En cuanto a la generación de energía eléctrica para uso residencial e industrial a partir de fuentes renovables, se destaca el uso de la energía solar y la energía eólica las cuales se vienen utilizando exitosamente desde hace varias décadas. La mayor desventaja de este tipo de energías es la discontinuidad de su generación, debido a la variabilidad día/noche, y/o factores climáticos como por ejemplo la intensidad del viento.

El uso de energías renovables en el transporte vehicular es otro de los grandes desafíos científicos y tecnológicos actuales. Los biocombustibles obtenidos a partir de biomasa (alcohol etílico, biodiesel y otros combustibles líquidos) son los que tienen un mayor desarrollo, ya sea para su uso directo, o mediante la mezcla con combustibles derivados del petróleo. En los últimos años, se ha avanzado mucho en

el desarrollo y el uso de motores eléctricos, ya sea en vehículos híbridos (funcionan con un motor de combustión interna combinado con un motor eléctrico) o en vehículos puramente eléctricos.

En relación con el empleo de fuentes renovables de energía, las pilas de combustibles (PC) tienen un futuro prometedor como sistemas de generación de energía eléctrica empleando hidrogeno, u otros compuestos capaces de generar hidrogeno (metanol, etanol, biogas, etc.). Entre las ventajas de las PC se pueden destacar la mayor eficiencia en el uso del combustible, el menor impacto ambiental debido a la baja emisión de productos contaminantes (CO y CO₂, NOX, hollín) (Ladányi, 2018).

Muchas de las soluciones energéticas analizadas, basadas en el uso de fuentes renovables, involucran necesariamente el uso de algún tipo de almacenamiento de energía eléctrica. En lo que tiene que ver exclusivamente con las pilas de combustible, dada sus características funcionales, se hace necesario el acople de algún tipo de acumulador de energía eléctrica para suplir requerimientos puntuales de mayor potencia y/o actuar como acumulador de energía cuando haya un excedente de generación de energía por parte de la pila. Por lo tanto, para estas aplicaciones, el uso adecuado de un sistema de almacenamiento de la energía eléctrica, permite a una planta de generación de energía renovable (aerogeneradores, pilas de combustible, paneles fotovoltaicos) funcionar como una planta generadora de potencia constante, durante períodos de tiempo establecidos y con un óptimo aprovechamiento del recurso renovable.

Por otro lado, el uso de vehículos eléctricos requiere sistemas de acumulación de energía eléctrica con el fin de proporcionar la potencia necesaria durante el funcionamiento del vehículo, así como también para la acumulación de la energía que se pueda regenerar durante el funcionamiento del vehículo (por ejemplo, durante el frenado).

2.1.6 Sistemas de almacenamiento en México

En México, cerca de 88% de la energía que se consume proviene del petróleo. Es la principal fuente de insumos que permite producir combustibles para el transporte y la industria, así como para generar energía eléctrica. Este tiene la ventaja de ser eficiente y sencilla, pero también la desventaja de ser extraído de combustibles fósiles (recursos naturales), lo cual indica que se agotará en un futuro y esto puede traer consigo que el adquirir éste recurso sea un lujo por los precios tan elevados, además que su refinamiento es peligroso y produce la mayoría de las emisiones de CO₂ y gases de efecto invernadero, lluvia ácida y amenazas para los ecosistemas.

Antes de 2013, el sector eléctrico en México había consistido históricamente en un mercado monopólico controlado por la Comisión Federal de Electricidad. Sin embargo, la Reforma Energética de 2013 abrió la puerta a la participación de los privados en el mercado eléctrico a través de una enmienda constitucional. Hoy en día, el Estado mantiene el control exclusivo de todas las actividades de transmisión y distribución, pero la inversión privada es posible de dos maneras: directamente, para las actividades de generación y comercialización de electricidad, que ahora operan bajo un régimen de libre competencia; e indirectamente, a través de contratos con el gobierno para las actividades de mantenimiento, gestión, operación o expansión requeridas para la transmisión y distribución.

En 2017, México contaba con una capacidad instalada total de 75.68 GW, de los cuales el 70,5% correspondía a energías convencionales y sólo el 29.5% a energías limpias. Si bien los combustibles fósiles siguen siendo dominantes, las energías limpias han ido ganando cada vez más terreno desde la Reforma Energética, y las previsiones del gobierno indican que el sector eléctrico seguirá apostando por las energías limpias en la siguiente década. En concreto, la SENER (Secretaría de Energía) ha proyectado la instalación de 66,91 GW entre 2018 y 2032, de los cuales el 55% serán tecnologías de energías limpias (Martínez, 2021).

Una de las soluciones que ha surgido en las últimas décadas es el almacenamiento de energía. Las tecnologías de almacenamiento de energía (EST) pueden mejorar la eficiencia, la fiabilidad y la seguridad de los sistemas de energía al actuar como un amortiguador para compensar la intermitencia de las energías renovables. Durante los periodos de baja demanda de energía, las tecnologías ecológicas permiten que las plantas de generación funcionen de forma eficiente almacenando los excedentes de energía y, en los periodos de alta demanda, la energía almacenada puede utilizarse en lugar de las tradicionales centrales eléctricas de pico basadas en combustibles fósiles. El almacenamiento de energía puede convertirse así en un instrumento esencial no sólo para garantizar la flexibilidad de la red, sino también para reducir las emisiones globales de efecto invernadero del sector eléctrico y cumplir los compromisos nacionales e internacionales de mitigación del cambio climático.

La cuestión de si los países en desarrollo, como México, han incorporado las tecnologías ecológicas a sus programas políticos, y cómo lo han hecho, sigue siendo un tema enormemente inexplorado. Además, la bibliografía existente presta poca atención a la cronología con la que se han introducido los reglamentos y las políticas en las distintas jurisdicciones y, por tanto, no logra crear una narrativa clara de cómo se han desarrollado gradualmente los mercados de almacenamiento de energía a lo largo del tiempo.

En México, el almacenamiento de energía ha sido escasamente desplegado en aplicaciones de pequeña escala y la única cifra oficial reportada hasta la fecha indica que hubo menos de 5 MW de almacenamiento en 2016.

Quedándose muy atrás con países como Estados Unidos y Alemania que rebasan los 20 GW (José Juan González Márquez, 2018).

El almacenamiento de energía apenas aparece en la legislación mexicana y las pocas regulaciones que lo mencionan dejan la puerta abierta a considerar potencialmente las tecnologías ecológicas como activos de generación o como activos de transmisión y distribución. Si las tecnologías ecológicas fueran reguladas como activos de generación, podrían operar bajo un régimen de libre competencia. Por otro lado, las

actividades de transmisión y distribución sólo pueden ser realizadas por el Estado o por partes privadas contratadas que actúen en nombre del gobierno (martínez, 2021).

No existe ninguna otra norma relativa a la participación del almacenamiento de energía en el mercado y, hasta 2018, no se había realizado ninguna solicitud de registro de unidades de almacenamiento de energía, por lo que tampoco hay evidencia de cómo podrían operar las tecnologías de almacenamiento de energía en el mercado mexicano.

La principal prioridad de los responsables políticos mexicanos debería ser crear una definición legal del almacenamiento de energía y diseñar una normativa de mercado clara. México también debería centrarse en la financiación de proyectos de demostración de tecnologías bien probadas y en la introducción de incentivos financieros para acelerar las inversiones en almacenamiento de energía.

Los objetivos de contratación son una política clave para crear mercados de almacenamiento a corto plazo

2.1.7 Historia de los supercapacitores

El primer supercapacitor fue patentado por el Ingeniero eléctrico H. E. Becker de General Electric, en el año 1957. Este dispositivo se basaba en un condensador electrolítico común, en donde se aumentó el área de las placas, sustituyendo la interfaz cerámica o polimérica, por un material de carbono poroso en presencia de una solución electrolítica de ácido sulfúrico. Comercialmente, el primer supercapacitor fue ofrecido en Japón en 1971 por la compañía NEC desarrollando electrolitos acuosos como tetralquilamonio y electrodos de carbono, bajo la licencia de la compañía de energía SOHIO para unidades de ahorro de energía en electrónica, y esta aplicación puede considerarse como el punto de partida para el uso de capacitores electroquímicos en aplicaciones de dispositivos comerciales. Nuevas aplicaciones en electrónica móvil, transporte (automóviles, camiones, tranvías, trenes y autobuses), producción de

energías renovables y los sistemas aeroespaciales impulsaron más investigaciones. (Bhatti, 2010)

A pesar de los enormes problemas derivados de la gran resistencia interna de los primeros supercapacitores, en los siguientes veinte años estos dispositivos fueron utilizados solamente como dispositivo electrónico en videocassetteras, respaldos de memoria para computadoras y cámaras de alta tecnología. A finales de la década de 1980, se desarrolló el primer supercapacitor con una capacidad de 1 Faradio, y compañías rusas a principios de los noventa, presentaron el primer supercapacitor que superaba los 100 Faradios.

Un avance importante para obtener supercapacitores rentables fue el uso de RuO_2 por Conway y sus colaboradores en 1991. Estos dispositivos presentaban una baja resistencia eléctrica interna, y despertaron un gran interés debido a su potencial aplicación a automóviles híbridos. (Bhatti, 2010)

En la actualidad, la empresa Maxwell Technologies es uno de los principales fabricantes de supercapacitores con capacidades superiores a los 1000 Faradios para aplicación en sistemas de potencia, transporte, sistemas de regeneración de energía, respaldo energético, y electrónica de potencia entre otras. (Vijaykumar V. Jadhav, 2020)

2.1.8 Supercapacitores: importancia, descripción y desafíos

Los supercapacitores (también conocidos como condensadores electroquímicos o ultracapacitores) son un tipo de condensador eléctrico con una capacidad eléctrica muy superior a cualquier otro tipo de condensador. En su constitución básica, están formados por dos electrodos (separados entre por un aislante eléctrico) y un electrolito iónico. Los electrodos están compuestos por el material activo (participa activamente en la acumulación de energía), una sustancia aglomerante (su agregado puede ser necesario para darle resistencia estructural al electrodo) y un mejorador de la

conductividad eléctrica (se agrega cuando el material activo presenta baja conductividad). (Bhatti, 2010)

Existen dos mecanismos de acumulación de energía eléctrica para un supercapacitor

Mecanismo de doble capa: los iones del electrolito se adsorben electrostática y reversiblemente sobre la superficie del material activo del electrodo, formándose una doble capa electroquímica en cada uno de los electrodos, como se muestra en la figura 2.1. Según el modelo de Helmholtz, esta doble capa electroquímica puede ser analizada como un condensador eléctrico simple, en donde la capacidad eléctrica viene definida por la ecuación 2.1:

$$C_{DL} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d}$$

Ec. 2.1

Donde ϵ_r la constante dieléctrica del electrolito, ϵ_0 constante dieléctrica del vacío, S la superficie total de la interface y d el espesor efectivo de la doble capa eléctrica (Miller, 2010).

Los supercapacitores basados en un mecanismo de este tipo se denominan Condensadores Electroquímicos de Doble Capa (EDLCs por sus siglas en ingles).

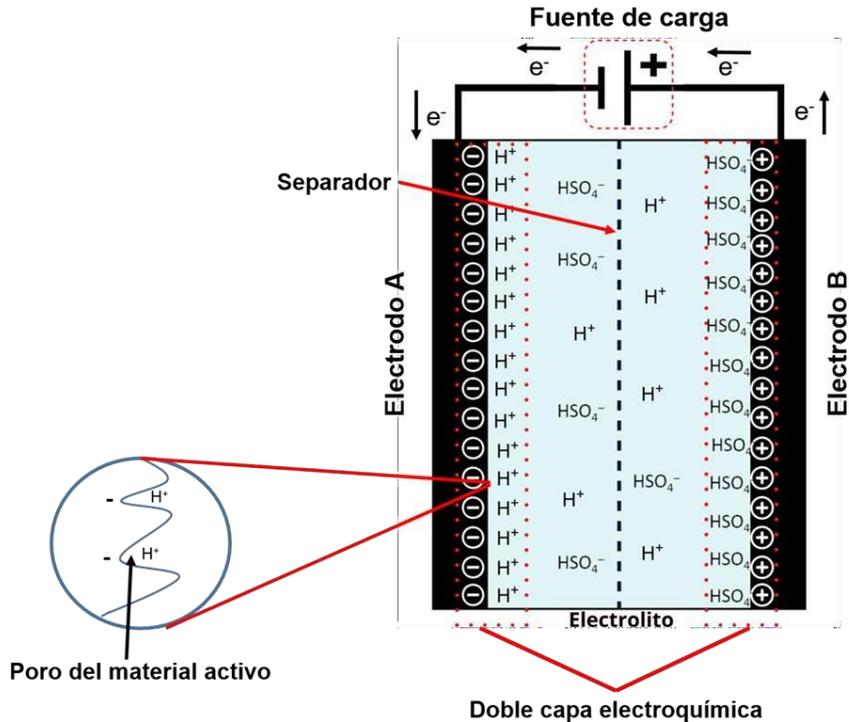


Figura 2.1 Esquema básico de un supercapacitor basado en el mecanismo de doble capa, utilizando una solución acuosa de ácido sulfúrico como electrolito y se muestra al dispositivo en la etapa de carga mediante una fuente de energía eléctrica

Mecanismo pseudocapacitivo: involucra la transferencia de electrones asociados a cambios reversibles en el estado de oxidación de alguno de los átomos o moléculas que constituyen el material activo del electrodo. Estas reacciones reversibles de óxido-reducción generan corrientes farádicas determinando la acumulación de carga eléctrica en forma semejante a como se produce en una batería. La diferencia con el mecanismo de acumulación de una batería donde las reacciones electroquímicas ocurren en un potencial definido, es que en el mecanismo pseudocapacitivo, las reacciones electroquímicas de óxido-reducción ocurren en forma sucesiva en un rango potencial, solapándose unas con otras determinando que la respuesta global del dispositivo sea análoga a la de un capacitor. Este tipo de transferencia de carga recibe el nombre de pseudocapacidad y los supercapacitores basados en este tipo de acumulación de carga se los denomina pseudocapacitores (Pawan Sharma, 2010)

Los condensadores híbridos son aquellos en el que, uno de los electrodos del supercapacitor se basa exclusivamente en el mecanismo de doble capa y el otro electrodo se basa en un mecanismo predominantemente pseudocapacitivo.

La energía almacenada (W) en un supercapacitor, al igual que un condensador convencional viene dada por la siguiente ecuación 2.2:

$$W = \frac{1}{2} C(E)^2$$

Ec. 2.2 (Miller, 2010)

Siendo C la capacidad eléctrica total del supercapacitor y E el voltaje máximo de trabajo del mismo. Según esta ecuación, para maximizar la energía almacenada se debe maximizar la capacidad eléctrica y el voltaje máximo de trabajo.

El voltaje máximo de trabajo de los supercapacitores está limitado por el potencial a partir del cual comienzan a ocurrir las reacciones electroquímicas de descomposición del electrolito. Generalmente se utilizan electrolitos acuosos u orgánicos para los supercapacitores. Los electrolitos acuosos pueden ser disoluciones concentradas de H_2SO_4 , $NaCl$, KOH o $NaOH$ entre otros. El potencial máximo de trabajo de los dispositivos que funcionan con estos electrolitos está limitado a un valor máximo de 1.23 V, potencial a partir del cual comienza la descomposición electroquímica del agua. La ventaja de estos electrolitos radica en su baja resistividad (1 - 2 Ω cm) y en el menor tamaño de los iones lo cual facilita su difusión en el interior del material activo del electrodo. Los electrolitos orgánicos están basados en sales de ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- , $CF_3SO_3^-$, PF_6^- , R_4N^+ y sales de fósforo cuaternarias disueltas en disolventes puros o mezclas de carbonato de etileno, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, dioxolano, tolueno y mesitileno. El potencial de descomposición de estos electrolitos es de 2.5 V, siendo ésta una importante ventaja con respecto a los electrolitos acuosos. Las principales desventajas son la elevada resistividad (20 - 60 Ω cm) y el mayor tamaño

de sus iones, lo cual dificulta el acceso de los iones del electrolito a los poros más pequeños del material activo del electrodo.

En lo que tiene que ver con la capacidad eléctrica de los supercapacitores, está fuertemente influenciada por la naturaleza y características del material activo de los electrodos.

La capacidad eléctrica de los supercapacitores depende en su gran mayoría por las características del material activo de los electrodos que los componen. Para los capacitores de doble capa eléctrica (EDLC) o supercapacitores según la ecuación 1.2 y para un mismo electrolito la capacidad eléctrica se puede maximizar aumentando el área superficial del material activo del electrodo, por lo tanto, es importante encontrar materiales de electrodo con la mayor área superficial posible, aunque también se pueden buscar electrolitos que puedan aumentar el potencial de trabajo del dispositivo.

La potencia de un supercapacitor se define con la siguiente ecuación 2.3:

$$P = \frac{W}{t_d}$$

Ec. 2.3 (Miller, 2010)

Donde 'W' es la energía total almacenada por el dispositivo y 't_d' es el tiempo de descarga del dispositivo.

De esta forma, la potencia eléctrica es una medida de la velocidad de con la que el supercapacitor almacena o suministra la energía. Esta velocidad depende de varios factores, siendo dos de los más importantes, la movilidad de los iones del electrolito y la facilidad con que llegan desde el seno de la solución electrolítica hasta la interfase electrolito-electrodo (en esta interfase se forma la doble capa electroquímica y se producen las reacciones pseudocapacitivas), y de la velocidad con la que se mueven los electrones a través del electrodo. Esta última característica depende de la conductividad eléctrica y de la conectividad entre partículas de los materiales que componen los electrodos del supercapacitor.

La conductividad eléctrica del material activo de electrodo puede afectar también la capacidad eléctrica total del material, ya que para que se produzcan las reacciones capacitivas y pseudocapacitivas, primero debe producirse una adecuada polarización de toda la superficie del material de electrodo. Si la conductividad eléctrica del material activo es demasiado baja, la polarización de la superficie podría ser deficiente, determinando esto que no se forme la doble capa electroquímica en toda la extensión superficial del electrodo o que no se den en su totalidad las posibles reacciones pseudocapacitivas.

2.1.9 Diferencia entre un capacitor vs supercapacitor

Los capacitores físicos representan la primera y más simple forma de un dispositivo de almacenamiento de energía. Suelen estar formados por dos placas paralelas separadas por un fino material aislante conocido como dieléctrico, una de las placas del condensador tiene una carga positiva, mientras que la otra mantiene una carga negativa. Así, en un condensador, la carga se almacena en forma de energía potencial eléctrica entre las dos placas. Los condensadores electrolíticos se consideran el último paso evolutivo de la tecnología de condensadores. En los condensadores electrolíticos el dieléctrico se sustituye por un medio conductor iónico (pero no electrónico). En un condensador electrolítico, los iones se mueven libremente en la masa del electrolito, lo que proporciona una densidad de carga mucho mayor en la interfaz electrodo/electrolito que en la interfaz electrodo/dieléctrico (Abolhassan Noori, 2019). Por otro lado, los supercapacitores o también conocidos como capacitores electroquímicos o ultracapacitores no usan dieléctricos convencionales entre las placas, consiste en dos electrodos separados por un separador permeable a los iones (como cartón, cerámica, vidrio plástico o papel) y un electrolito que conecta iónicamente los dos electrodos.

En un supercapacitor, la carga se almacena bien por separación de la carga en una doble capa de Helmholtz en la interfaz electrodo-electrolito (conocida como capacitancia de doble capa eléctrica o electroquímica, EDLC) o por transferencia de carga Farádica a través de reacciones redox (conocida como pseudocapacitancia).

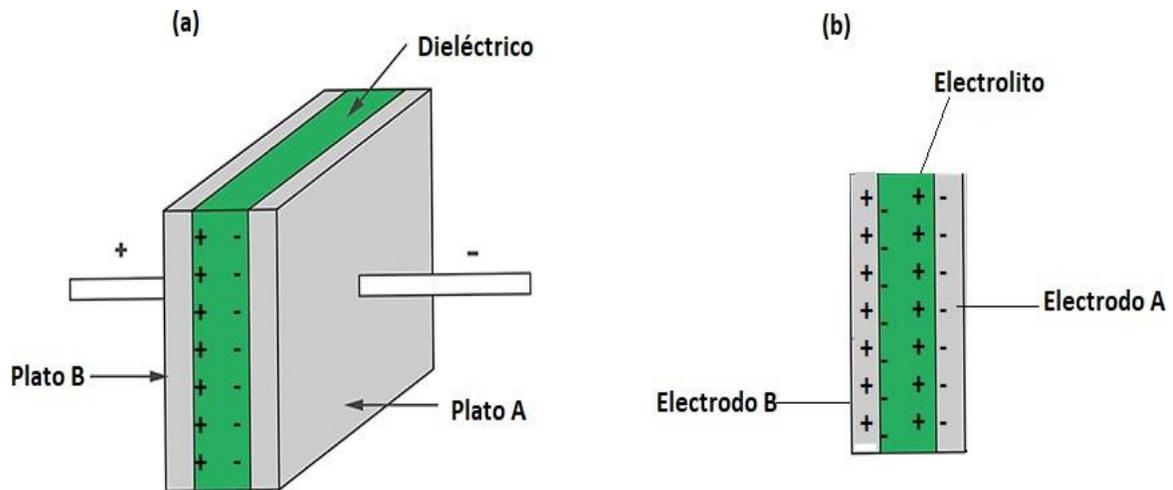


Figura 2.2 Esquema de las diferencias principales de un capacitor vs supercapacitor siendo (a) el capacitor convencional y (b) supercapacitor de doble capa.

En la figura 2.2 se puede observar la diferencia entre un capacitor convencional y un supercapacitor de doble capa (EDLC).

2.1.10 Baterías

Las baterías son otra clase interesante de dispositivos de almacenamiento de energía. Las baterías están formadas por dos electrodos separados por un electrolito, sin embargo, las baterías no almacenan realmente energía eléctrica. Si no que almacenan energía en forma de energía química dentro de los materiales activos de los electrodos a través de enlaces químicos, y convierten la energía química en electricidad de corriente continua mediante reacciones redox o por intercalación, como en las baterías de iones de litio. En una batería, la energía se almacena en un compuesto o

compuestos concretos que constituyen los polos negativo y positivo, así como el electrolito (Abolhassan Noori, 2019).

2.1.11 Ventaja de los supercapacitores contra las baterías

La ventaja fundamental de los supercapacitores con respecto a las baterías, es que los primeros pueden entregar y recargar energía a mayor velocidad (mayor potencia eléctrica de carga y descarga) y presentan una elevada ciclabilidad (mayor número de ciclos de carga y descarga del dispositivo a lo largo de su vida útil). Además, en algunos casos, los supercapacitores tienen un menor costo y efectos medioambientales negativos. Los desafíos actuales en el desarrollo de supercapacitores se focalizan en aumentar la densidad de energía del dispositivo, buscando alcanzar valores comparables o superiores a los de las baterías.

Un electrodo de un supercapacitor debe ser considerado como un electrodo de bloqueo desde un punto de vista electroquímico, lo cual no pasa con las baterías. Ese mecanismo de almacenamiento en superficie permite una rápida adsorción y entrega de energía, y por lo tanto, mejor rendimiento energético (Conway, 1999).

En los EDLC, el solvente del electrolito no está involucrado en el mecanismo de carga-descarga, a diferencia de las baterías de iones de litio donde contribuye en la interfase de electrolito sólido cuando los ánodos de grafito o cátodos de alto potencial se utilizan.

Sin embargo, como consecuencia del mecanismo de carga superficial electrostática, estos dispositivos sufren de una densidad de energía limitada. Esto explica por qué la investigación actual de EDLC se centra en gran medida en aumentar su energía rendimiento y la ampliación de los límites de temperatura en el rango donde las baterías no pueden funcionar.

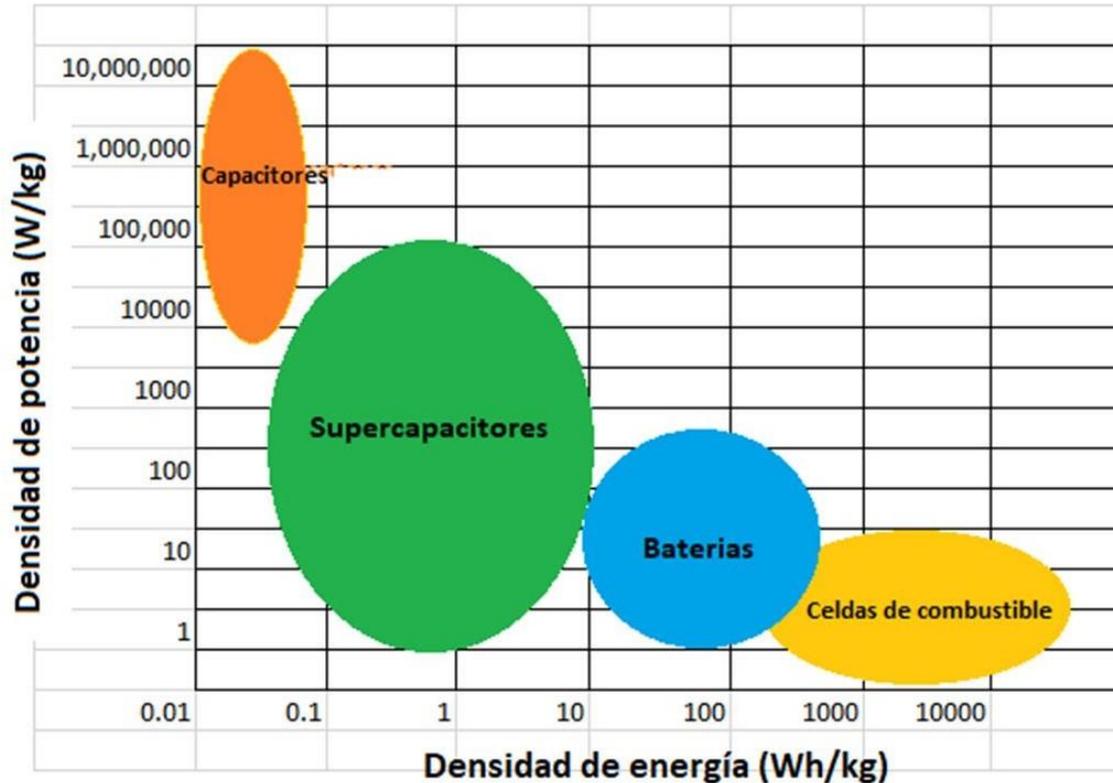


Figura 2.3 Diagrama tipo Ragone

En la figura 2.3 podemos observar la comparación de la densidad de potencia vs densidad de energía de diversos dispositivos para almacenamiento de energía eléctrica. Si un supercapacitor es usado en un vehículo eléctrico, la potencia específica muestra que tan rápido puede ir y la energía específica muestra qué tan lejos puede llegar en una sola carga (Gogotsi, 2008).

2.1.12 Sistemas híbridos de almacenamiento de energía

Junto con las dos áreas de investigación más populares centradas en baterías y supercapacitores, en los últimos años se han acoplado algunos materiales de electrodos de tipo condensador con materiales de tipo batería para producir sistemas híbridos de almacenamiento de energía, para los que se ha acuñado el término supercapateria (supercapacitor + batería). En los dispositivos híbridos de

almacenamiento de energía, dos electrodos con diferentes comportamientos de almacenamiento de carga, por ejemplo, uno capacitivo (supercapacitor) y otro farádico (batería), donde el primero sirve como fuente de potencia, mientras que el segundo sirve como fuente de energía (Pawan Sharma, 2010).

El comportamiento de un sistema híbrido se asemeja al de una batería recargable con una mayor potencia y/o vida útil, o un supercapacitor con mayor energía. Esta integración ofrece oportunidades para seguir avanzando en el ámbito del almacenamiento de energía, y el rendimiento de estos dispositivos suele estar entre de un supercapacitor y de una batería.

En general, la carga eléctrica puede almacenarse en la superficie (carga de doble capa) o en la masa de un material (reacciones farádicas). Por lo tanto, un material ideal para una EDLC debe tener un área de superficie efectiva. Por ejemplo, el almacenamiento de carga en materiales basados en el carbono se basa en la acumulación de carga eléctrica en la interfaz entre el material activo del material activo del electrodo y el electrolito, dando lugar a una EDLC. En este proceso, no se producen reacciones farádicas a través de la interfaz electrodo/electrolito y no se producen reacciones electroquímicas dentro del material activo del electrodo. En las baterías recargables, el almacenamiento de la carga se produce a través de reacciones farádicas reversibles en la mayor parte de los materiales de los electrodos en combinación con el electrolito.

Por lo tanto, el material debe estar diseñado para permitir la fácil inserción/desinserción de las especies reactivas en todo el material. El almacenamiento de carga en pseudocapacitores se basa en las reacciones redox Farádicas en la superficie o cerca de la superficie de los materiales activos del electrodo, sin difusión de iones dentro de la masa de los materiales activos del electrodo.

2.1.13 Materiales basados en carbón para almacenamiento de energía

Los materiales de carbono han sido muy estudiados y empleados como electrodos en superes. Estos materiales resultan muy atractivos para esta aplicación debido a sus buenas características. Desde que la capacidad de almacenamiento de energía bajo condiciones electroquímicas incluye principalmente la absorción de iones, materiales con una gran área superficial y numerosos sitios activos son recomendables.

En este sentido, una amplia gama de materiales que incluye estructuras de carbono multidimensionales (grafeno, nanotubos de carbono (CNT), nanofibra de carbono, carbono nanoporoso derivado de MOF (estructuras metálicas orgánicas), carbono derivado de ZIF-8 (estructura de imidazol zeolítico-8) nitruro de carbono grafitico ($g-C_3N_4$), aerogeles/hidrogeles), óxidos/hidróxidos fosfatos de metales de transición (MnO_2 , mesoporosos $RuOx_2$, V_2O_5 , SnO_2 , fosfato de níquel amorfo, $Ni(OH)_2$, etc..), dicalcogenuros de metales de transición (MoS_2) y MXenes se han investigado ampliamente para aplicaciones de supercapacitores (Tathagata Kar, 2021). Entre estos materiales, las estructuras en capas bien separadas se consideran más efectivos para el almacenamiento de carga debido a una mejor intercalación y adsorción de los iones electrolitos.

2.1.14 Grafeno

El grafeno es uno de los materiales más sorprendentes que se han investigado en la actualidad. Es un material 2D, ya que consiste en una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente empaquetados en una red de panal bidimensional que se compone de capas de átomos de carbono formando anillos de seis miembros.

Al grafeno se le llama la madre de todas las formas grafiticas, incluidos los fullerenos, de dimensión cero, nanotubos de carbono unidimensionales y grafito tridimensional por ser un bloque de construcción básico para dichos materiales grafiticos y ayudarlos

a conocer sus propiedades. El grafeno es también muy estudiado para conocer propiedades de almacenamiento de carga (Tathagata Kar, 2021).

2.1.15 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno se considera la forma oxidada del grafeno. El descubrimiento del óxido de grafeno es muy anterior al del grafeno. En 1957 el GO se sintetizó por primera vez mediante la oxidación y exfoliación del grafito por Offeman y Hummers (By William S. Hummers, 1957) . Sin embargo, hasta el descubrimiento del grafeno, el óxido de grafeno seguía siendo bastante insignificante. Fue tras el descubrimiento del grafeno cuando el óxido de grafeno también atrajo la atención como una forma viable de obtener grafeno. A partir de ese momento, los estudios sobre el óxido de grafeno han acelerado el ritmo y el propio GO ha encontrado diversas aplicaciones.

La oxidación de las capas de grafito aumenta el espacio interplanar de la estructura de grafeno. La posterior etapa de exfoliación separa las capas de óxido de grafito para obtener una solución de capas homogéneas de óxido de grafeno, como se muestra en la figura 2.4. Diferentes parámetros, como las condiciones iniciales de oxidación, el aporte energético, la fuente y el tamaño lateral del grafito utilizado como material de partida, tienen un fuerte impacto en la estructura de OG resultante y en el nivel de oxidación. Mediante la manipulación de estos parámetros, es posible obtener una variabilidad en las propiedades del GO (Daniel R. Dreyer a, 2010).

El GO es electroquímicamente aislante debido a la gran cantidad de enlaces de oxígeno con la estructura de carbono sp^2 de carbono hibridado.

Por el contrario, la eliminación del contenido de óxido del OG da lugar a un grafeno exfoliado de alta superficie que es altamente conductor.



Figura 2.4 Diferencia de enlaces entre el grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido (nanografi.com , s.f.).

El proceso de reducción provoca cambios drásticos en las propiedades estructurales, la resistencia mecánica, la estabilidad, la dispersabilidad y la reactividad del GO.. Estos cambios están directamente relacionados con la eliminación de los compuestos que contienen oxígeno en la estructura del GO y la restauración de la estructura sp^2 tras el proceso de reducción. Uno de los efectos más importantes del proceso de reducción del GO es el aumento de la conductividad eléctrica y de área superficial (Cheng, 2012). En la figura 2.5 podemos observar los espacios que se forman en el material, estos huecos ayudan a que existan más oportunidades para la adsorción de iones.

Las láminas de rGO muestran una fuerte resistencia mecánica y una resistencia a la rotura que es similar a la del grafeno. Aunque la estructura del grafeno no se recupera totalmente por la reducción del GO, el óxido de grafeno reducido sigue teniendo propiedades útiles como la funcionalidad controlable, la alta conductancia eléctrica y térmica, la disponibilidad de material inicial y el proceso de preparación barato y escalable.

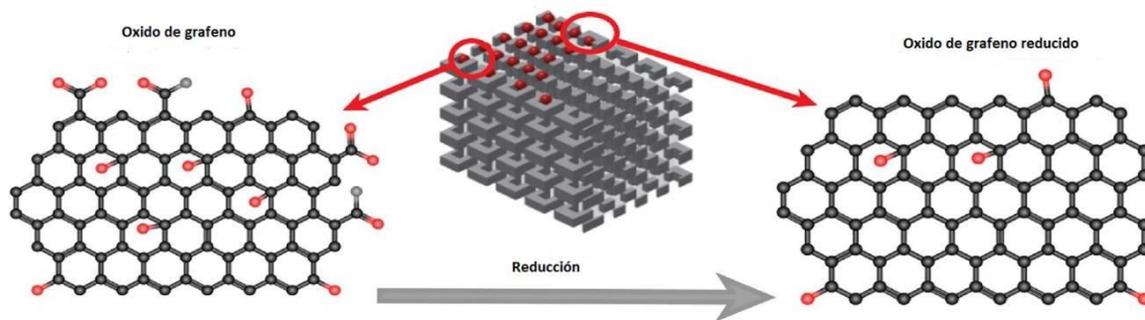


Figura 2.5 Imagen 3D de los huecos que se forman por la reducción de óxido de grafeno (Pedraz, 2020).

2.1.16 Carbonitruro grafítico

El nitruro de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), es un miembro de la familia de los nitruros de carbono, es un análogo estable del grafito, en cuanto a la estructura cristalina en capas con tres de carbono del anillo se sustituyen por átomos de nitrógeno. El comportamiento supercapacitivo del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ha sido comprobado que se potencia cuando se acopla con óxidos de metales de transición.

Se ha reportado que al realizar un compuesto ultrafino de grafeno (rOG) y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ utilizando urea y OG después de técnicas de pirólisis y reducción, la disposición ultrafina de rOG/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ estaba compuesta por capas de grafeno y $g\text{-C}_3\text{N}_4$, donde el primero ayudaba a la conducción de iones y la segunda actuaba como sitio de adsorción de iones.

2.1.17 MXenes

Los MXenos (carburos y nitruros metálicos) son el miembro relativamente nuevo de la familia de los materiales en capas 2D.

En general, los MXenos tienen la fórmula de $M_{n+1}X_nT_x$ donde, el metal de transición es 'M', el carbono/nitrógeno es la 'X', y el grupo funcional terminal unido (-O, -F o -OH) es

"T_x". Los MXenos son conductores eléctricos, electroquímicamente activos, de alta superficie activa y la funcionalización terminal los hace hidrofílicos. Entre los demás miembros de la familia de los MXenos, el Ti₃C₂T_x es el material más estudiado para aplicaciones de almacenamiento de energía y no es de extrañar que los investigadores de todo el mundo hayan aprovechado de este emergente y poco conocido material para aplicaciones de supercapacitores.

La estabilidad electroquímica de los MXenos depende de la propiedad estructural de las capas, al igual que otros materiales estratificados 2D, el rendimiento electroquímico y la estabilidad de los MXenos también es por el apilamiento de capas. La retención de capacitancia es muy buena con un 99%. La introducción de los materiales electroactivos pseudocapacitivos como el oxiclورو de bismuto (BiOCl) en el MXene también mejora el rendimiento de la estabilidad debido a la superficie y la conectividad entre capas.

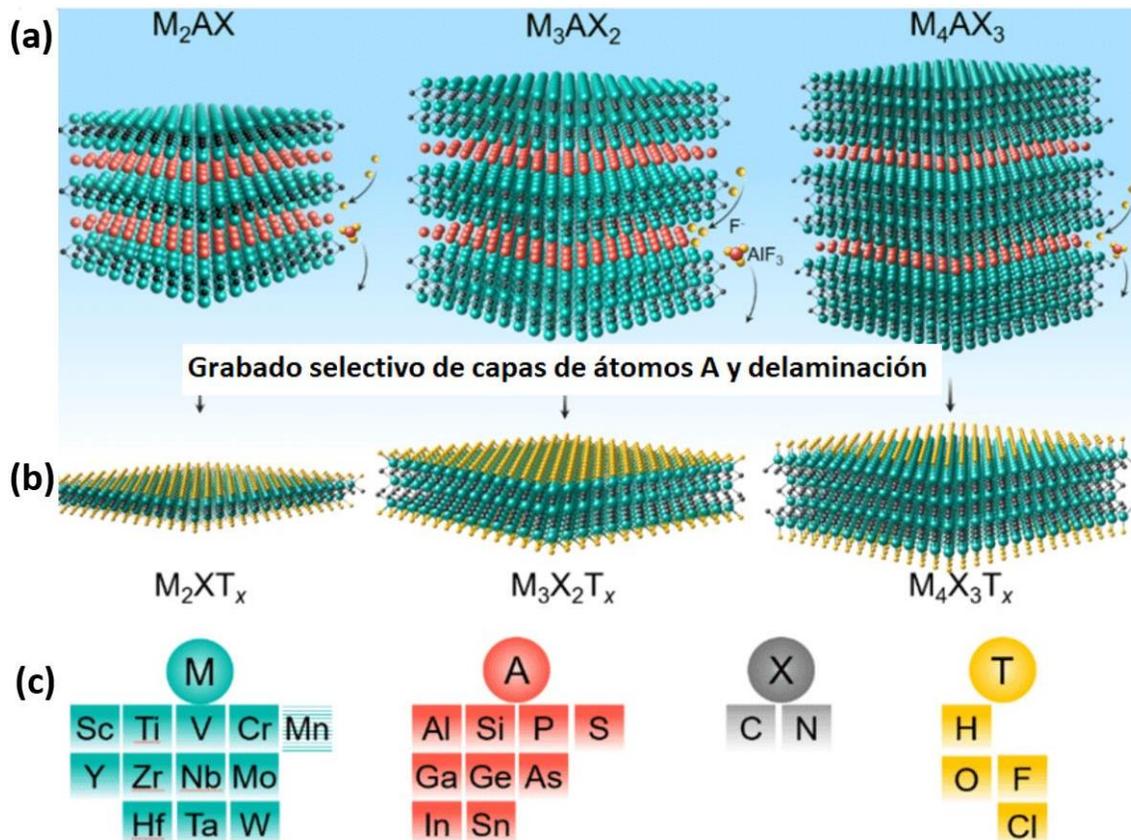


Figura 2.6 Precursores de MXenos y su síntesis (Welchen Hong, 2020).

Como se observa en la figura 2.6 los MXenos se pueden representar en (a) Tres tipos de fases mono-M MAX M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3 y el proceso de grabado selectivo de las capas del grupo A (átomos rojos). (b) Los MXenos se forman después del grabado selectivo y formación de terminaciones superficiales (átomos amarillos) etiquetados como T. (c) Posibles elementos para M, A, X y T en las fases MAX y MXene.

2.1.18 Óxidos y sulfidos de metales

Los supercapacitores electroquímicos basados en nanoestructuras de óxidos de metales de transición estratificados han despertado un gran interés debido a su capacidad para intercalar iones en una amplia gama de sitios.

MnO₂

El MnO₂ o Birnessita son las estructuras de capas 2D de MnO₆ octaédrico con bordes compartidos que tienen un espacio de 7 Å de los planos basales, lo que permite una apreciable intercalación de los iones del electrolito.

A lo largo del tiempo los investigadores han realizado importantes esfuerzos para afinar la estructura superficial (morfología) y la cristalinidad del MnO₂ para obtener la mejor capacitancia específica en unas condiciones electroquímicas. El MnO₂ existe en estructuras cristalinas predominantemente alfa (α), delta (δ) y gamma (γ) que son las formas polimórficas de la célula octaédrica del MnO₆ de la celda unitaria octaédrica del MnO₆. La capacitancia específica del MnO₂ es fuertemente dependiente de su estructura cristalina y la morfología. Debido a la orientación cristalográfica y al mejor paso para la intercalación/adsorción de iones, las estructuras alfa (α)-MnO₂ y delta (δ)-MnO₂ se han investigado relativamente para aplicaciones de supercapacitores electroquímicos entre los demás polimorfos. Las diferentes estructuras de cristal de MnO₂ son mostradas en la figura (Tathagata Kar, 2021).

MoS₂

Al ser un típico sulfuro metálico de transición en capas, está compuesto por tres capas atómicas (S-Mo-S) apiladas y unidas mediante interacciones de Van der Waals. Esta versatilidad se atribuye a su estructura 2D, que es análoga a la del grafeno. Se ha investigado mucho sobre la síntesis de capas finas de MoS₂, incluyendo la exfoliación mecánica, la exfoliación química, la deposición física de vapor, la evaporación-exfoliación térmica, la síntesis hidrotérmica y la síntesis en solución. Sin embargo, este material tiende a formar nanopartículas o estructuras de nanotubos similares a las del fullereno durante su procesamiento.

El MoS₂ puede potencialmente almacenar carga por medio de dobles capas entre láminas y dentro de las láminas sobre capas atómicas individuales de MoS₂ y procesos

de transferencia de carga farádica en el centro de Mo, ya que este átomo exhibe varios estados de oxidación. Recientemente se ha reportado existe un método sencillo y escalable para fabricar micro-supercapacitores basados en películas mediante el pintado por pulverización de nanoplanchas de MoS₂ y el posterior estampado por láser. Estos autores demostraron que el micro-supercapacitor óptimo basado en MoS₂ presenta un excelente rendimiento electroquímico para el almacenamiento de energía con electrolitos acuosos, con una elevada capacitancia de área de 8 mF cm⁻² (capacitancia volumétrica de 178 F cm⁻³) y un excelente rendimiento cíclico (Tathagata Kar, 2021).

2.1.19 MOF (Metal Organic Framework)

Son una clase emergente de materiales cristalinos porosos construidos a partir de átomos metálicos (nodos) y ligandos orgánicos (bordes), que forman una estructura pseudocristalina altamente porosa e interconectada (Yu, 2021), como se muestra en la (figura 2.7)

Las estructuras metal-orgánicas, o MOFs, han surgido como una extensa clase de materiales cristalinos con una porosidad ultra alta (hasta un 90% de volumen libre) y enormes áreas superficiales internas, que se extienden más allá de 6,000 m²/g. Esta superficie increíblemente alta es el resultado de la distribución ordenada de las cavidades de los poros a escala nanométrica, con la mayoría de los diámetros de los poros de menos de 1nm. A esta escala, podemos contar el número de átomos que caben dentro de estos poros (Yu, 2021).

Otro rasgo distintivo de los MOF es que tiene la capacidad de ajuste de propiedades (tamaño y distribución de los poros, tamaño de la cavidad, selectividad de la adsorción) ha permitido que su plantilla de síntesis sencilla se aplique a una amplia variedad de metales, como el circonio, el aluminio, el zinc, el cobre e incluso los MOF basados en varios metales (James, 2003).

Estas propiedades, junto con el extraordinario grado de variabilidad de los componentes orgánicos e inorgánicos de sus estructuras, hacen que los MOF sean interesantes para aplicaciones potenciales en energías limpias, sobre todo como medios de almacenamiento de gases como el hidrógeno y el metano, y como adsorbentes de alta capacidad para satisfacer diversas necesidades de separación.

Uno de los rasgos distintivos de los MOF es su diversidad topológica y sus estructuras estéticas, muchas de las cuales se derivan de minerales de la naturaleza. El diseño de una estructura objetivo con propiedades y funciones específicas representa una eterna aspiración para los científicos de materiales.

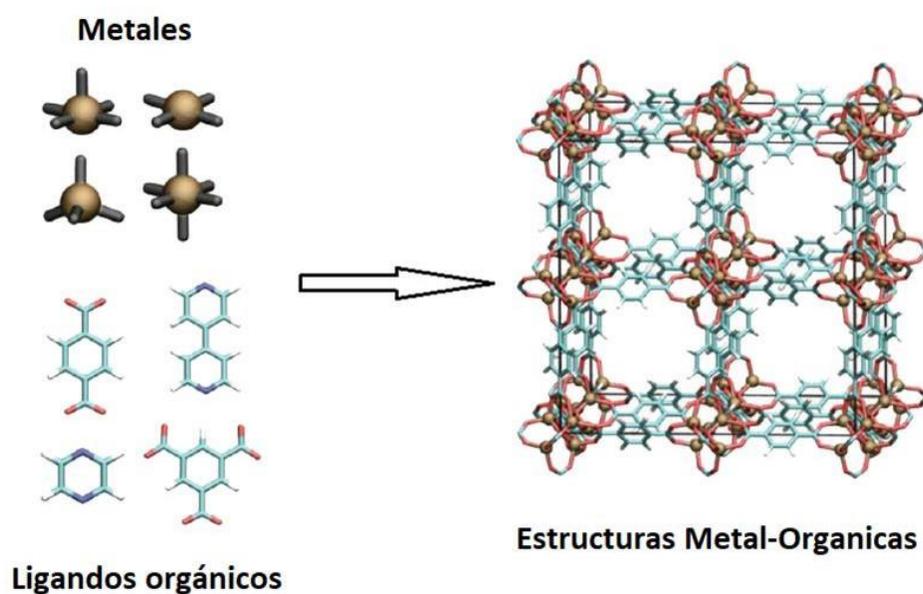


Figura 2.7 El esquema muestra cómo se une el compuesto orgánico con los metales formando estructuras metal orgánicas (reddit.com, s.f.).

Un impulso inicial para la investigación de los MOF reside en la búsqueda de materiales porosos híbridos inorgánicos-orgánicos análogos a las zeolitas. Algunos de los MOF descubiertos inicialmente se construyeron a partir de nodos de un solo metal. La incorporación de clusters metálicos en los MOFs ha permitido mejorar

significativamente la porosidad y la estabilidad. Como se puede observar en la figura 2.8 la cavidad porosa es muy grande y esta es la que los hace muy buenos materiales para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de carga. Sin embargo, las unidades de construcción que contienen metales y los enlaces de coordinación se forman normalmente in situ, casi exclusivamente a partir de un procedimiento de un solo paso. Los enlazadores, en cambio, están prediseñados y generalmente mantienen su integridad durante la formación del MOF.

Existen principalmente cuatro estrategias para regular los parámetros estructurales de los MOF y sus materiales funcionales derivados: (1) ajustar nodos metálicos y ligandos en los MOFs, (2) controlar la morfología de los MOFs, (3) la construcción de híbridos basados en MOFs, y (4) fabricación de materiales derivados de los MOFs.

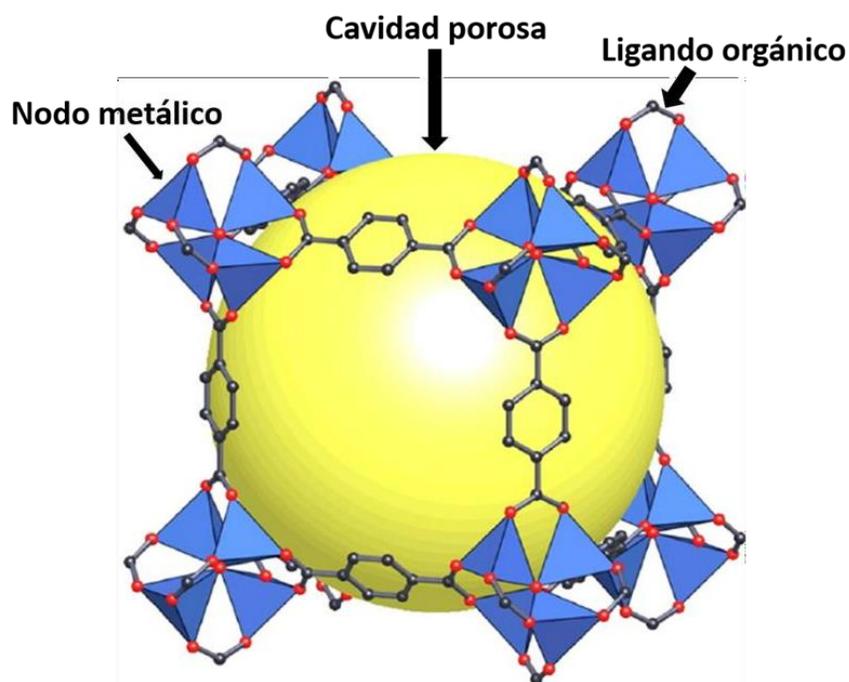


Figura 2.8 Representación 3D de un material MOF. Imagen de ChemTube.

2.1.20 ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework)

Las estructuras zeolíticas de imidazolato (ZIF) representan una clase nueva y especial de marcos orgánicos metálicos (MOF) compuestos por enlazadores de imidazolato e iones metálicos, que consisten en M-Im-M (donde M representa el catión Zn, Co e Im el enlazador imidazolato) formados por un enfoque de auto ensamblaje (Junfeng Qian, 2012). Las diversas estructuras de los ZIF son similares a las zeolitas de aluminosilicato convencionales, en las que normalmente los iones Zn^{2+} desempeñan el papel del silicio y los aniones imidazolato forman puentes que imitan el papel del oxígeno en las zeolitas, con el ángulo metal-imidazol-metal (es decir, M-Im-M) de 145° , como se muestra en la figura 2.9, sin embargo, estructuras que no son parecidas a las zeolitas tradicionales también pueden formar ZIF's, a pesar de ser parecidos en su estructura, los materiales ZIF son superiores; como ya vimos, el enlace es orgánico-inorgánico, a comparación de la zeolita que es solo inorgánico, su estabilidad termal supera los $500^\circ C$ y su estabilidad química en un medio acuoso u orgánico es alta, tiene mejor compatibilidad con polímeros orgánicos y un gran potencial para aplicaciones industriales (Binling Chen, 2014).

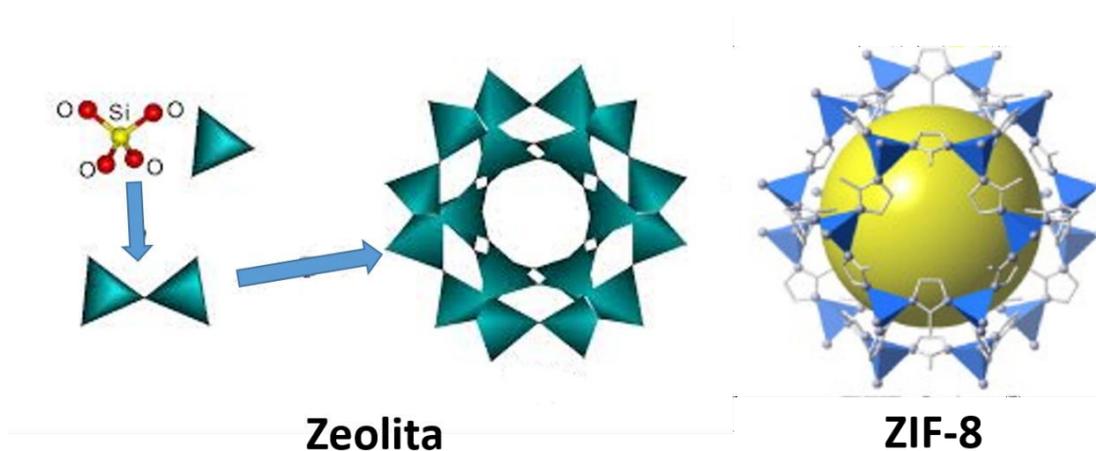


Figura 2.9 Esquema que muestra la similitud entre las estructuras de zeolita y la de ZIF, en este esquema se muestra el ZIF-8 que es compuesto por un nodo metálico de zinc (triángulos azules) y como ligando orgánico 2-metilimidazol.

Sus características intrínsecas de porosidad, sus abundantes funcionalidades y sus excepcionales estabilidades térmicas y químicas han dado lugar a una amplia gama de aplicaciones potenciales para diversos materiales ZIF.

Las propiedades más destacables e interesantes son las intrínsecas como las elevadas áreas superficiales, el gran volumen de poros y los tamaños de poros ajustables. Cabe destacar que los materiales porosos de tipo zeolita son, desde el punto de vista tecnológico, uno de los materiales inorgánicos nanoporosos más importantes, que se han utilizado ampliamente en un gran número de procesos industriales, como la separación, la catálisis y la detección (Jingcheng Zhang a. Y., 2018).

2.1.21 ZIF-67

Ahora bien, el ZIF-67 es un material ZIF, como su nombre lo indica pero que consiste en aniones de 2-metilimidazol (compuesto orgánico) y iones de cobalto (Co^{2+}), como se representa en la figura 2.10 su estructura tiene una simetría cristalina cúbica y los parámetros de la celda unitaria son $a=b=c=16.9589 \text{ \AA}$ que dan lugar a una topología de una topología de zeolita con un tamaño de poro de aproximadamente 0.34 nanómetros. Con una estructura altamente estable.

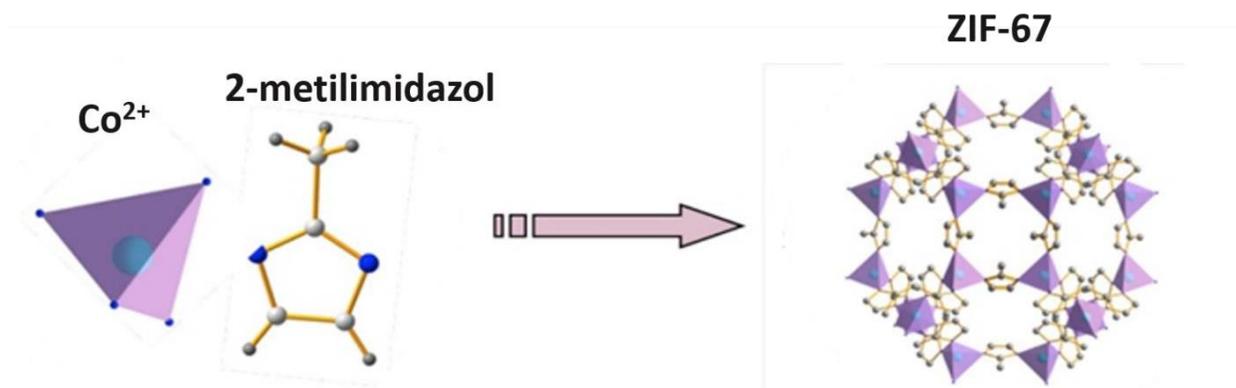


Figura 2.10 Esquema de la formación de la estructura de ZIF-67, el espacio en blanco del diagrama de ZIF-67 representa la cavidad porosa que posee.

La primera vez que fue sintetizada fue bajo un medio acuoso a temperatura ambiente, desde ahí se ha descubierto que el tamaño medio de las partículas de ZIF-67 pueden ajustarse controlando cuidadosamente las condiciones experimentales. El ZIF-67 resultante posee las características de una abertura de poro sintonizable, una estructura altamente estable, una actividad catalítica, etc. Además, al combinar las ventajas del ZIF-67 y varios componentes o estructuras, los compuestos resultantes tienen un rendimiento potencialmente mejor que el ZIF-67 puro (Yanna Guo Jing Tang, 2017). Por lo tanto, el ZIF-67 y sus derivados han despertado un gran interés entre los científicos y tienen el potencial de aplicarse a la adsorción de gases, la separación molecular, la electroquímica, la catálisis, etc.

2.1.22 Carbón de ZIF-67

Entre las muchas composiciones, los materiales de carbono nanoporoso (NPC) han suscitado recientemente un gran interés debido a sus propiedades físicas y propiedades físicas y químicas únicas, como una excelente estabilidad química y mecánica, una buena conductividad eléctrica y una elevada superficie específica (Nagy L. Torad, 2014).

Varios tipos de MOF se han utilizado como precursores para la preparación de NPCs actuando tanto como plantilla de sacrificio y precursor de carbono secundario.

El ZIF-67 contiene especies de Co que se convierten en Co metálico durante el proceso de carbonización. Estas nanopartículas de Co depositadas pueden actuar como catalizadores para la grafitización del carbono.

Por lo tanto, ajustando la temperatura de carbonización aplicada podemos controlar el grado de grafitización de los materiales, lo que finalmente determina las propiedades del material. Sin embargo, como se puede observar en la figura 2.11 la estructura del cristal no cambia a pesar de haber sido expuesto a altas temperaturas de calcinación.

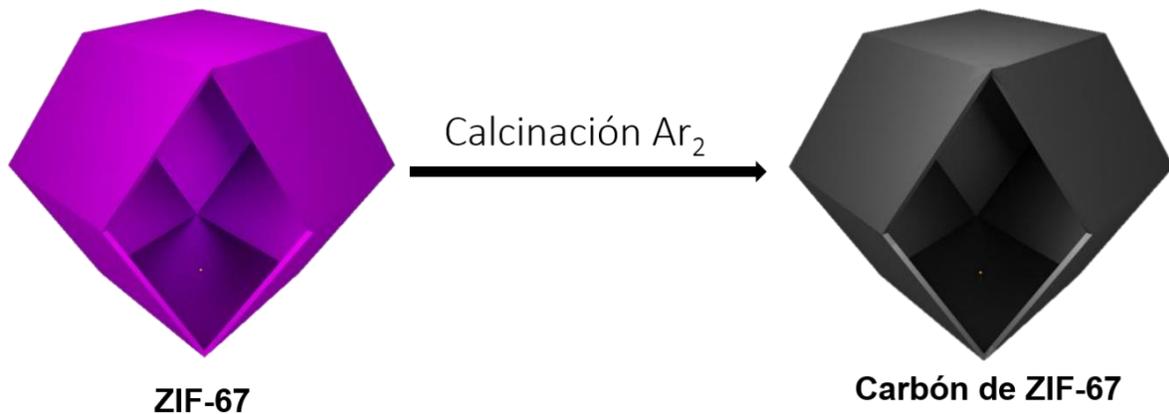


Figura 2.11 Diagrama de la forma estructural del ZIF-67 y cómo al ser calcinado conserva la misma estructura a pesar de tener diferentes propiedades.

2.2 Conceptos básicos

2.2.1 Carga

La carga es la propiedad eléctrica más fundamental, se deriva de la carga inherente a los electrones y protones que componen los átomos y moléculas de los metales, soluciones y gases de los que nos ocupamos. La unidad de carga es el Coulomb, llamado así por Charles Augustin de Coulomb, con el símbolo C. La carga del electrón es de $1,602176487 \cdot 10^{-19}$ C, por lo que un culombio corresponde a 6,24151 1018 electrones (estrictamente, la carga del electrón es negativa, y por tanto, debería ser realmente -1 C) (Donald T. Sawyer, 1995).

2.2.2 Corriente

La corriente es el flujo de carga y una corriente de un Ampere (llamada así por André Marie Ampère, y suele abreviarse como Amp) corresponde a 1 C que pasa por un punto determinado de un circuito eléctrico en 1 s. Las corrientes en los metales consisten invariablemente en el movimiento de los electrones de valencia móviles. Las corrientes en soluciones consisten en el flujo de iones, tanto de carga positivos y negativos, con iones positivos que se mueven en la dirección de la corriente convencional y los iones negativos en la dirección opuesta (Donald T. Sawyer, 1995).

2.2.3 Densidad de corriente

En los sistemas electroquímicos en los que las reacciones se producen a la misma velocidad en toda la superficie del electrodo, es útil normalizar las corrientes medidas dividiéndolas por el área para obtener la densidad de corriente (unidades $A\ m^{-2}$). Es decir, la densidad de corriente es la magnitud que mide el movimiento promedio de las cargas en un material y es análoga hasta cierto punto a la cantidad de movimiento: cuanto más carga haya, mayor es la densidad de corriente; cuanto más rápido se mueva, mayor es la densidad. Si no hay cargas (vacío) o no se mueven (electrostática) la densidad de corriente se anula (Donald T. Sawyer, 1995).

2.2.4 Potencial

El potencial en un punto se define como el trabajo realizado al mover una carga positiva unitaria a ese punto desde infinito. Es claramente un concepto teórico más que de algo realmente utilizable. La unidad de potencial es el voltio (llamado así por Alessandro Volta), abreviado como V, y el potencial en un punto es 1 V si se necesita 1 W para mover una carga positiva de 1 C a ese punto (Donald T. Sawyer, 1995).

2.2.5 Diferencia de potencial y voltaje

La diferencia de potencial o tensión entre dos puntos es la diferencia entre los potenciales en los dos puntos. Los principios básicos de la termodinámica implican que esto es idéntico al trabajo realizado al trasladar la carga unitaria de un punto a otro. Dicho de otra manera, es el impulso que una carga eléctrica necesita para que pueda fluir en un circuito eléctrico (Donald T. Sawyer, 1995).

2.2.6 Resistencia y resistividad

Se suele constatar que la tensión a través de un componente es proporcional a la corriente que pasa por el componente. Este comportamiento se conoce como Ley de Ohm (llamada así por Georg Simon Ohm), dada por la conocida fórmula $V = IR$, donde V es la tensión (V), I es la corriente (A) y R es el símbolo convencional de la resistencia del componente, con la unidad Ohm y el símbolo Ω .

Hay que tener en cuenta que, como muchas leyes, la Ley de Ohm es una aproximación a la realidad, y muchos componentes (incluidos los semiconductores y las interfaces metal-solución) no muestran una relación lineal entre corriente y potencial. Cuando la Ley de Ohm no se cumple, podemos hablar de la resistencia de un componente, definida como la pendiente de la curva de tensión versus corriente, pero el valor de la resistencia varía en función de la tensión o la corriente aplicada. La resistencia de un sólido conductor uniforme disminuye al aumentar el área de la sección transversal y a medida que disminuye la longitud. Podemos definir la resistividad del sólido como la resistencia a través de las caras opuestas de un cubo unitario del sólido. Entonces la resistencia de una sección de cable será $I\rho/A$, donde l es la longitud del cable (unidad m), A el área de la sección transversal (m^2), y ρ la resistividad (Ωm) (Berger, 1972).

2.2.7 Conductividad y conductancia

En algunas situaciones, es conveniente trabajar en términos de la conductancia de un componente o la conductividad de un metal o de una solución. Son simplemente la inversa de la resistencia y la resistividad respectivamente, La unidad de conductancia es Ω^{-1} también conocida como Siemens (en honor a Ernst Werner von Siemens), con el símbolo S, mientras que la conductividad tiene la unidad $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ o Sm^{-1} . Una aplicación particular de la conductancia se encuentra en la relación de la conductividad de una solución con la composición. En el caso de las soluciones diluidas, cada ion contribuye en una cantidad específica a la conductividad, y por lo tanto, la conductividad puede derivarse sumando las conductividades debidas a los iones individuales que componen la solución (Donald T. Sawyer, 1995).

2.2.8 Capacitancia

Para poder entender el término capacitancia se tiene que hablar de un dispositivo llamado capacitor, este se compone básicamente de 2 placas conductoras paralelas, separadas por un aislante denominado dieléctrico, si a las placas se le aplica una diferencia de potencial o voltaje por medio de unas pilas o una fuente, al incrementar en voltaje V la carga Q almacenada en las placas incrementa de forma directamente proporcional. Por consiguiente, la razón de la cantidad de carga Q al potencial V producido, será una constante para un material conductor dado, esta razón refleja la capacidad del capacitor para almacenar carga y a este fenómeno se le llama capacitancia y es comúnmente representada por la letra C. Cualquier capacitor tiene una capacitancia C para almacenar carga. Por lo tanto, la capacitancia de un dispositivo es la medida de su capacidad de almacenar carga y energía potencial eléctrica. La cantidad de carga que puede colocarse en un conductor está limitada por la rigidez dieléctrica del medio que se encuentra entre sus placas.

$$C = \frac{Q}{V}$$
$$\frac{C}{V} = F$$

Ec. 2.4

La unidad de capacitancia es el farad (F). Por tanto, si un capacitor tiene una capacitancia de un faradio, una transferencia de carga de un coulomb al capacitor elevará su potencial en un volt.

$$1 \text{ Farad (F)} = \frac{1 \text{ Coulomb (C)}}{1 \text{ Volt (V)}}$$

2.2.9 Electroquímica

La electroquímica es la parte de la química que trata del uso de las reacciones químicas para producir electricidad y el uso de la electricidad para producir cambios químicos. Es decir, estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox, en las cuales, la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o viceversa: la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea. La construcción de las baterías, la electrodeposición y la corrosión de metales son ejemplos que involucran procesos electroquímicos. En la mayoría de las aplicaciones, el sistema reaccionante está contenido en una celda electroquímica. Las celdas electroquímicas se clasifican en celdas electrolíticas y celdas galvánicas (Bagotsky, 2006).

Celdas electrolíticas: Cuando la energía eléctrica procedente de una fuente externa hace que tenga lugar una reacción química no espontánea.

Celdas galvánicas o voltaicas: En las que la energía que se libera en una reacción redox espontánea se puede usar, para realizar un trabajo eléctrico.

El tipo de celda utilizada en este trabajo es la celda electrolítica que consta de: un recipiente con el material de reacción y los electrodos, sumergidos en dicho material y conectados a una fuente de corriente continua. Los electrodos son superficies sobre las que tienen lugar las semi-reacciones de oxidación y de reducción. Pueden o no participar en las reacciones. Aquellos que no reaccionan se llaman electrodos inertes. Hay electrodos sólidos como Zn, Cu, Pt, Ag, líquidos como el Hg, y gaseosos como el electrodo de H₂. Independientemente del tipo de celda (electrolítica o galvánica) los electrodos se identifican de la manera siguiente. El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reducción. El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la oxidación. Las partes de una celda electrolítica y el comportamiento de cada uno de los componentes serán explicadas a detalle más adelante.

2.2.10 Reacciones óxido-reducción (REDOX)

Una reacción de óxido reducción es cuando existe una transferencia de electrones, la especie que pierde electrones se oxida y la especie que gana electrones se reduce. Un agente oxidante es aquel que acepta los electrones y un agente reductor es aquel que cede los electrones. Para que exista una oxidación debe de haber una reducción, no puede darse una sin la otra, así que los electrones que se pierden en la reacción de oxidación son los electrones ganados por la especie que se reduce (Bagotsky, 2006).

Por lo general las reacciones redox tienen lugar en una disolución, así que las sustancias se comportan como electrolitos y las reacciones se escriben de forma iónica.

Para que se logre entender mejor el mecanismo de estas reacciones, es necesario hablar del número de oxidación o estado de oxidación, este es la cantidad de electrones que donamos a otro átomo para poder cumplir con la ley del octeto, dicho de otra manera, es el grado de oxidación de un átomo que forma parte de un compuesto o una especie química, el número de oxidación puede ser positivo, negativo o cero. Por ejemplo, cuando un átomo A necesita, por ejemplo, 3 electrones para obedecer la regla del octeto, entonces dicho átomo tiende a tener un número de oxidación de -3 , cuando adquiere esos 3 electrones. Por otro lado, cuando un átomo B tiene los 3 electrones que deben ser cedidos para que el átomo A cumpla la ley del octeto, entonces este átomo tiende a tener un número de oxidación de 3^+ , cuando ceda esos 3 electrones.

Existen algunas reglas para la asignación de los estados de oxidación de los elementos, como, por ejemplo:

- El estado de oxidación de todos los elementos en estado libre, no combinados con otros, es de cero (p. ej., Na, Cu, Mg, H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2)
- El estado de oxidación del H es de $+1$, excepto en los hidruros metálicos, en los que es de -1 (p. ej., NaH, CaH_2)
- El estado de oxidación del O es de -2 , excepto en los alcalinos los compuestos con flúor, los peróxidos, en los que es de -1 , en los superóxidos que es $-1/2$ y en el fluoruro de oxígeno (OF_2), donde es de $+2$.
- El estado de oxidación del elemento metálico de un compuesto iónico es positivo
- En los compuestos covalentes, el número de oxidación negativo se asigna al átomo más electronegativo y todos los demás son positivos.
- La suma algebraica de los estados de oxidación de los elementos de un compuesto es cero.
- La suma algebraica de los estados de oxidación de los elementos de un ion poliatómico es igual a la carga del ion

2.2.11 Sistema de tres electrodos

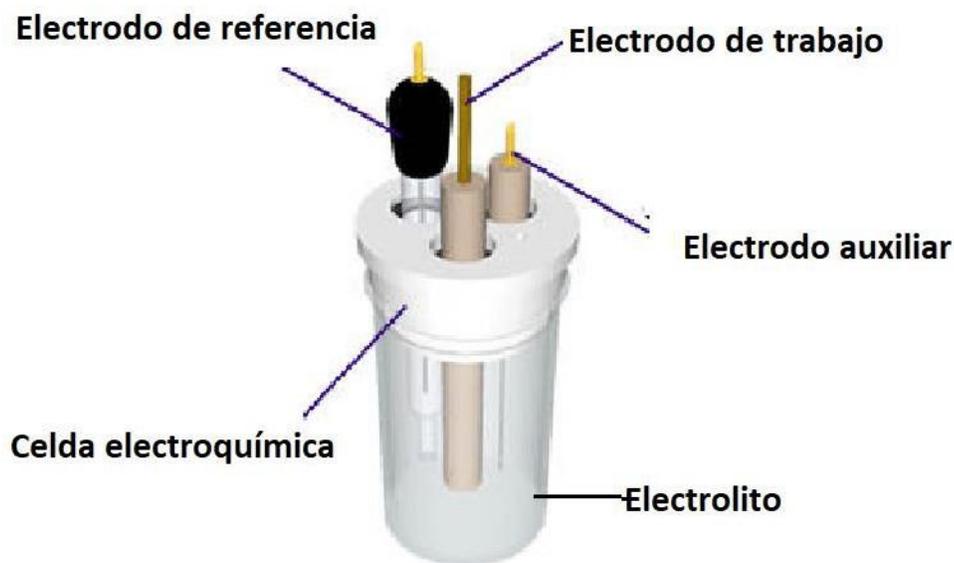


Figura 2.12 Esquema de una celda electroquímica con un sistema de tres electrodos.

En la figura 2.12 se muestra el sistema de tres electrodos que es la técnica electroquímica que nos ayudará a realizar las mediciones de nuestro material en cuestión, sus componentes principales son la celda electroquímica, los tres electrodos, electrolito y una fuente externa de carga, ahora bien, como todas las técnicas electroquímicas, este sistema es usado bajo una variedad de condiciones, no importa cuál sea el propósito del procedimiento, el diseño y la construcción de una celda adecuada debe tener ciertos requerimientos básicos relacionados con el nivel de precisión para las mediciones, una geometría óptima de los electrodos, la reactividad química del sistema, la temperatura y presión del sistema, la escala del sistema (micro o macro), la necesidad de excluir los contaminantes de la atmosfera del laboratorio, y una manera cómoda de cambiar las soluciones y limpiar la celda entre las mediciones.

El fundamento de este sistema es que los tres electrodos son llamados electrodo trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar o contra electrodo, la corriente de la celda pasa entre el electrodo trabajo inmerso en la solución de prueba y el electrodo auxiliar. Ahora bien, los materiales para cada uno de los componentes necesarios para este sistema se dan a continuación.

Celda electroquímica

Los materiales para la construcción de la celda deben ser aptos en una amplia gama de temperaturas, dimensionalmente estable, impermeable a solventes y reactivos acuosos y orgánicos, durable y fácil de manejar o fabricar, también es importante que debe ser transparente para que así los electrodos y la solución puedan ser observados (Donald T. Sawyer, 1995).

Los materiales más usados para la fabricación de celdas electroquímicas son: vidrio, teflón, Kel-F (polímero de clorotrifluoroetileno), nylon, acrilatos, resinas de époxi, PVC (cloruro de polivinil) y poliolefinas. Sin embargo, el vidrio es el material que se utilizó en este trabajo.

El vidrio es el que más se acerca a los requerimientos mencionados. Puede ser atacado por ácido fluorhídrico, álcalis concentrados y sales básicas pero tiene una resistencia química destacable a casi todos los otros reactivos químicos.

Hay evidencia de que la tasa de transferencia de electrones a través de una interfaz electrodo-solución es dependiente de las propiedades físicas y químicas del material del electrodo.

Los materiales más comunes para la elaboración de electrodos son mercurio, varias formas de carbón, oro, platino, metales nobles y películas conductoras delgadas de óxido sobre vidrio. Como su nombre lo indica, el sistema de tres electrodos utiliza tres electrodos para su procedimiento, llamados electrodo de trabajo, electrodo auxiliar o

contra electrodo y electrodo de referencia. A continuación, se describen los materiales de los electrodos que se utilizaron para este trabajo y algunas de sus características.

Separador

El separador impide que se produzca un contacto eléctrico entre los dos electrodos, pero es permeable a los iones, lo que permite que se produzca una transferencia de carga iónica. Los separadores de polímero o de papel pueden utilizarse con electrolitos orgánicos y los separadores de cerámica o de fibra de vidrio suelen utilizarse con electrolitos acuosos. Para obtener el mejor rendimiento de la EDLC, el separador debe tener una alta resistencia eléctrica, una alta conductancia iónica y un bajo espesor (Bagotsky, 2006).

Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo es aquel donde sucede la reacción y generalmente se elaboran de metales inertes como por ejemplo oro, plata, platino, carbón inerte o electrodos de gota de mercurio. Muchas formas diferentes de carbono se han utilizado satisfactoriamente para realizar electrodos, incluyendo grafito de grado espectroscópico, grafito pirolítico, pasta de carbono, grafito dispersado en resina de epoxi o goma de silicona y carbón vítreo o vitrioso (Donald T. Sawyer, 1995).

Este último es el utilizado para este trabajo, el carbón vítreo es un material para electrodo propuesto en 1962, es un material conductor eléctrico muy resistente a ataques químicos e impermeable al gas y se puede obtener en estado puro, algunas de sus ventajas son su mayor potencial para la producción de hidrógeno y oxígeno disuelto, mayor reversibilidad para varios pares redox, baja densidad, baja resistencia eléctrica, la baja fricción, baja resistencia térmica y reacciones que implican la posterior transferencia de protones y pretratamiento mediante pulido con papel metalográfico. El carbono vítreo tiene una ventaja única en la determinación de metales traza por voltametría de arrastre y puede fabricarse en diferentes formas, tamaños y secciones.

El electrodo trabajo usualmente es fabricado sellando un tapón o disco, pero de una gruesa lámina de carbono vítreo en un tubo de vidrio con cemento epoxi. A continuación, se pule la superficie del electrodo hasta que quede brillante y lisa.

Electrodo de referencia

Su finalidad es completar el circuito eléctrico necesario para una medición electroquímica permitiendo medir el potencial del electrodo de trabajo sin pasar corriente por él, consigue esto proporcionando un contacto con la muestra a través de su unión líquida (Donald T. Sawyer, 1995).

El electrodo de referencia tiene que mostrar las propiedades de permanecer estable con el tiempo, su potencial debe regresar al valor inicial después de que corrientes pequeñas pasen a través del electrodo, la fase sólida no debe ser soluble con el electrolito, debe mostrar una baja histéresis con el ciclo de temperatura.

Los electrodos de referencia pueden ser clasificados en tres tipos:

- Electrodos de primer tipo; una fase soluble o metálica en equilibrio con su ion
 $H_3O^+ | H_2(Pt)$; ferrocinio | ferroceno; $Ag(OH_2)_2^+ | Ag$;
Electrodos de amalgama del tipo $M (H_2O)_n^+ | M(Hg)$
- Electrodos de segundo tipo; una fase metálica en equilibrio con su sal metálica poco soluble
 $AgCl | Ag$; $Hg_2Cl_2 | Hg$; $Hg_2SO_4 | Hg$; $HgO | Hg$
- Electrodos varios; electrodos de vidrio, electrodos de ion específico, electrodos del tercer tipo

El electrodo de referencia utilizado en el sistema de tres electrodos de este trabajo es de segundo tipo; electrodo de plata-cloruro de plata ($Ag/AgCl$), este electrodo de referencia es muy utilizado porque es simple, barato, no tóxico y muy estable, se utiliza principalmente con electrolito de cloruro de potasio (KCl) saturado, pero puede

utilizarse con concentraciones más bajas, como 1 M de KCl, e incluso directamente en agua de mar. Estos cambios en las concentraciones iónicas también modifican el potencial de referencia, ya sea cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio o alguna otra sal de cloruro, y permanece constante mientras la concentración de cloruro permanezca constante (Donald T. Sawyer, 1995).

Electrodo auxiliar o contra electrodo

El contra electrodo o electrodo auxiliar proporciona un medio para aplicar el potencial de entrada al electrodo de trabajo. El propósito de estos electrodos es completar el circuito y permitir que la carga fluya. Por lo tanto, deben fabricarse con material inerte, como el carbono o el platino, y su tamaño debe ser mucho mayor que el del electrodo de trabajo para garantizar que no surjan limitaciones de corriente (Donald T. Sawyer, 1995).

El término "contra electrodo" se utiliza mejor en relación con los experimentos de dos electrodos y el electrodo auxiliar se invierte para los experimentos de tres electrodos (Kissinger y Heineman, 1984).

El electrodo auxiliar debe cumplir con las siguientes características:

- Debe tener una resistencia de polarización relativamente baja para que la caída de potencial entre el electrodo y la solución no limite la polarización que se puede aplicar.
- No debe contaminar la solución. En la práctica, siempre habrá alguna reacción electroquímica en el electrodo auxiliar, y lo que realmente necesitamos es que los productos de esa reacción sean inofensivos o se eliminen fácilmente. Los electrodos inertes, como el platino o el grafito, en cuyo caso los productos de la reacción suelen ser gases que pueden eliminarse haciendo pasar aire o nitrógeno por el contra electrodo

- El área del contra electrodo debe ser grande en comparación con el electrodo de trabajo y que proporcione la distribución de la densidad de corriente requerida.

El electrodo auxiliar utilizado en este trabajo es de platino, el cual es muy común ya que se obtienen fácilmente en alta pureza, son fáciles de manejar y pueden ser fabricados fácilmente en una variedad de configuraciones geométricas como cables, varillas, hojas planas y gasas tejidas. Además, son resistentes a la oxidación en condiciones electroquímica aplicado.

Mantenimiento de una atmósfera inerte

El oxígeno es químicamente reactivo con muchas sustancias y electroquímicamente reducible, por eso el trabajo electroquímico requiere de la exclusión de oxígeno. Esto se logra aplicando al sistema gas inerte (nitrógeno, argón, helio, etc..) por una guantera de atmosfera inerte, una línea de vacío o también burbujeando la solución acuosa.

Para un trabajo de voltametría donde la presencia de oxígeno interfiere simplemente por su reducibilidad electroquímica, la acción de purgar la solución y la celda con gas inerte es satisfactoria y capaz de reducir la concentración de oxígeno en la atmosfera de la celda entre 20 y 200 ppm. Sin embargo, las especies que pueden reaccionar rápidamente con oxígeno y un gas inerte que contiene 20 ppm de oxígeno puede ser intolerable (Donald T. Sawyer, 1995).

La elección del gas inerte depende de los costos y disponibilidad, ya que además del costo del gas se consideran gastos como el transporte y la demora de los cilindros de gas que puede ser considerable.

Cabe recalcar que el gas nitrógeno puede reaccionar con litio a una temperatura ambiente formando complejos moleculares con ciertos metales de transición y puede ser reactivo con sistemas de sales fundidas a altas temperaturas, en estos casos el uso de argón o helio serían los adecuados.

El uso de un gas que es más denso que el aire, como el argón, es preferible, así la solución será cubierta por una manta de gas inerte. Para este trabajo se utilizó nitrógeno como gas inerte con el método de burbujeo de solución.

2.2.12 Técnicas electroquímicas

Ahora bien, se han desarrollado y aplicado varios instrumentos o modos de prueba para caracterizar el rendimiento electroquímico de los supercapacitores, por ejemplo, la voltametría cíclica y la carga descarga galvanostática. Estas dos técnicas pueden medir los tres parámetros fundamentales: tensión, corriente y tiempo; otros parámetros como la capacitancia, la resistencia en serie equivalente, la tensión de funcionamiento y, posteriormente, la constante de tiempo, la energía y la potencia de los supercapacitores pueden derivarse de ellos (Sanliang Zhang, 2015). Sin embargo, cada uno de estos instrumentos tiene un enfoque y parámetros objetivo-distintos, así como su diseño, sus aplicaciones y sus límites.

Las dos técnicas mencionadas son explicadas a continuación.

2.2.13 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) es una técnica electroanalítica para el estudio de especies electroactivas. La voltametría cíclica suele ser el primer experimento realizado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico o una superficie de electrodo. Su eficacia resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox en un amplio rango de potencial (Peter T. Kissinger, 1983). La prueba de VC aplica un potencial eléctrico que cambia linealmente entre electrodos positivos y negativos para sistemas de dos electrodos, o entre los electrodos de referencia y de trabajo para configuraciones de tres electrodos. La velocidad del cambio de potencial en mVs^{-1} se designa como velocidad de barrido o velocidad de

escaneo, v , y el rango de cambio de potencial se denomina ventana de potencial o potencial de funcionamiento. La corriente instantánea durante los barridos catódicos y barrido catódico y anódico se registra para caracterizar las reacciones electroquímicas implicadas (Sanliang Zhang, 2015).

Los datos se representan como corriente (A) frente a potencial (V) o a veces, como corriente (A) o potencial (V) frente a tiempo (s). Para examinar los mecanismos de almacenamiento de carga de los materiales supercapacitores en los que los tipos de almacenamiento de carga de los materiales supercapacitores en los que los tipos de EDLC y pseudocapacitores están separados, las pruebas de VC con sistema de tres electrodos se considera el enfoque más adecuado (Abolhassan Noori, 2019).

Los resultados de las pruebas pueden analizarse primero examinando la forma de las curvas CV, ya que para el EDLC y la mayoría de los materiales de capacitancia la forma de las curvas resultantes es más bien rectangular, mientras que en algunos materiales de capacitancia pueden producirse picos redox de forma altamente reversible.

La prueba VC también es adecuada en la práctica para determinar el funcionamiento o ventana de potencial para los materiales supercapacitores mediante el ajuste sucesivo del potencial de inversión en un sistema de tres electrodos y la reversibilidad de los procesos de carga y descarga que también se pueden estudiar simultáneamente. Además, la capacidad específica y el rendimiento energético de los materiales de supercapacitores pueden obtenerse mediante la integración de las curvas CV y la carga acumulada en función del potencial, con la fórmula que se muestra a continuación:

$$C_p = \frac{A}{2(k)(m)(\Delta V)}$$

Ec. 2.5

Donde:

A= la integral del área bajo la curva

k = velocidad de escaneo

m = masa del material activo

ΔV = ventana de potencial

El voltamograma transmite información en función de un barrido de energía y consiste en ciclar el potencial de un electrodo, que es sumergido en una solución electrolita con el fin de medir la corriente resultante, gracias a la fuente externa que es el potencióstato, como se muestra en la figura 2.13 dicha corriente se puede considerar como la señal de respuesta a la señal de excitación (Jose, 2021).

El potencial de este electrodo de trabajo es controlado frente a un electrodo de referencia. El potencial de control que se aplica a través de estos dos electrodos puede considerarse una señal de excitación. Como el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal también puede considerarse como un eje temporal. Esto es útil para entender los fundamentos de la técnica, todas las reacciones ocurren en la superficie del electrodo trabajo a la velocidad de escaneo indicada.

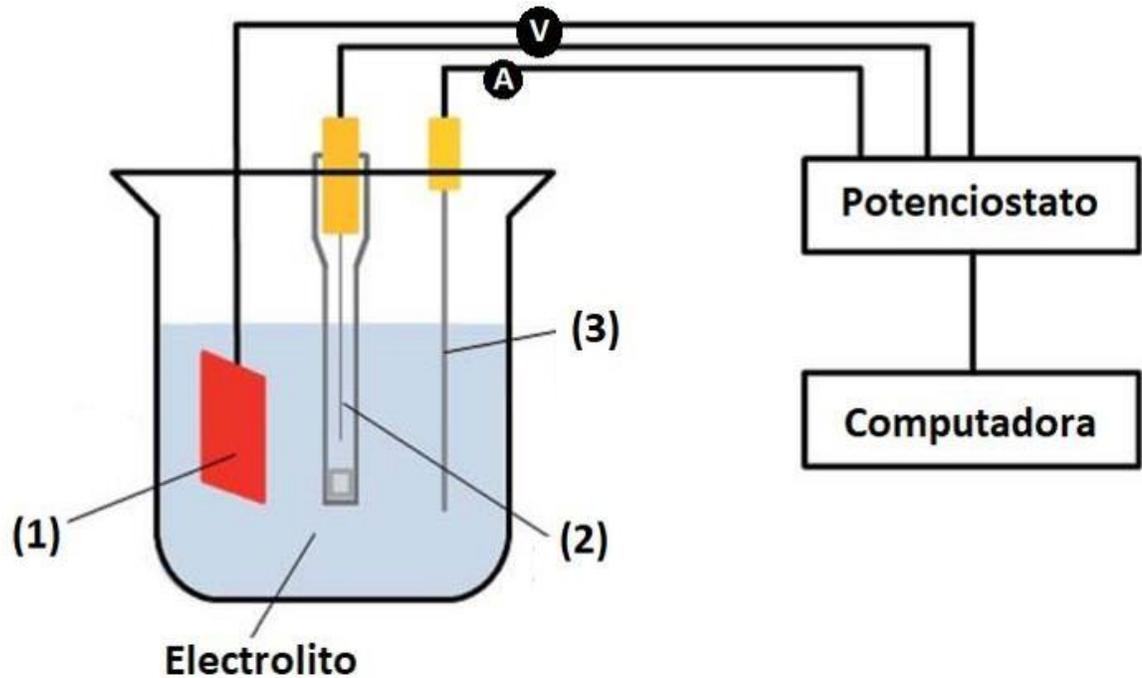


Figura 2.13 Conexiones de los electrodos en un sistema de tres electrodos, siendo (1) el electrodo trabajo, (2) electrodo de referencia y (3) electrodo auxiliar o contra electrodo.

La señal de excitación para VC es un barrido de potencial lineal con una forma que dependerá del tipo de material que se esté utilizando, la gráfica que se muestra en el estudio de la VC se le llama voltamograma y es una palabra compuesta; vol por voltaje, amo por Amperes y grama por gráfica. De acuerdo al comportamiento de los iones en el electrolito con el material del electrodo cambiará la forma de dicho voltamograma, pero siempre dando la corriente resultante como principal objetivo. Pueden ser de tres tipos:

Voltamograma farádico: existe una reacción oxido-reducción

Voltamograma capacitivo: existe una adsorción de la superficie de cargas

Voltamograma pseudocapacitivo: Combinación de comportamiento farádico y capacitivo.

(Abolhassan Noori, 2019).

2.2.14 Carga descarga galvanostática

El ensayo de CDG es el método más utilizado para la caracterización de los supercapacitores bajo corriente continua. Se lleva a cabo mediante carga y descarga repetitiva del dispositivo supercapacitor o del electrodo de trabajo a un nivel de corriente constante con o sin un periodo de permanencia (un periodo de tiempo entre la carga y la descarga mientras el pico de tensión V_0 permanece constante), y normalmente se obtiene un gráfico del potencial (V) frente al tiempo (s) (Abolhassan Noori, 2019).

La elección de un nivel adecuado de la corriente constante es fundamental para producir datos consistentes y comparables de una prueba CDG.

La prueba CDG se considera el enfoque más versátil y preciso para caracterizar los dispositivos supercapacitores. A partir de los parámetros principales de esta técnica podemos derivar la mayoría de las demás propiedades como la constante de tiempo, las densidades de potencia y energía, la corriente de fuga y de pico y la capacitancia específica del material del electrodo que se da con la siguiente formula:

$$C_p = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$$

Ec. 2.6

Donde:

I= es la densidad de corriente que se le aplica

Δt = es el tiempo de descarga

ΔV = es la ventana de potencial

m =es la masa del material activo en el electrodo.

También puede utilizarse convenientemente para estudiar la estabilidad cíclica de los dispositivos supercapacitores (Jose, 2021). Además, al utilizar el sistema de tres

electrodos podemos conocer la reversibilidad y la ventana de potencial de los materiales.

Por otro lado, esta técnica suele tener también tres tipos de descarga que se suelen clasificar como capacitiva, pseudocapacitiva y de tipo batería evaluando la carga prácticamente almacenable, la diferencia de potencial y la resistencia eléctrica total del electrodo. De forma similar al comportamiento CV, un aumento lineal de la carga (voltaje) lineal (es decir, carga) y decaimiento (es decir, descarga) con respecto al tiempo es característico del mecanismo de almacenamiento de carga de tipo EDLC.

Por otro lado, el comportamiento pseudocapacitivo suele mostrarse a través de un decaimiento exponencial y el comportamiento de tipo batería se muestra a través de un tiempo de carga descarga más largo sin ningún descenso de potencial (meceta) (Sanliang Zhang, 2015).

3.2 Materiales y equipos

En la tabla 3.2 se presenta la lista de reactivos utilizados para la síntesis de ZIF-67 y la tinta de carbón de ZIF-67 para pruebas electroquímicas

Tabla 3.2 Reactivos usados para la síntesis de ZIF-67 y tinta de ZIF-67 carbonizado y pruebas electroquímica.

Nombre del reactivo	Formula química	Peso molecular	Marca
2-N-metilimidazol	$C_4H_6N_2$	82.11 g/mol	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cobalto	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	182.943 g/mol	
Agua destilada	H ₂ O	18.02 g/mol	Theissier
Agua desionizada	H ₂ O	18.02	Sigma-Aldrich
Fluoruro de polivinilideno (PVDF)	$-(C_2H_2F_2)_n-$	64.035 g/mol	Sigma-Aldrich
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	C_5H_9NO	99.13 g/mol	Sigma-Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	36.45 g/mol	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.079 gmol	Hysel
Alcohol metílico	CH_3OH	32.04 g/mol	Meyer

En la tabla 3.3 se presentan los materiales y equipos utilizados para la elaboración de la síntesis ZIF-67, tinta de ZIF-67 carbonizado y pruebas electroquímicas

Tabla 3.3 Materiales y equipo para la elaboración de ZIF-67, tinta de ZIF-67 y sus respectivas pruebas electroquímicas.

Materiales	Equipo
Vaso de precipitado	Horno tubular
Espátula	Limpiador ultrasónico
Micropipeta	Parrilla eléctrica de calentamiento

Crisol de alúmina con tapa	Estufa
Mortero y pistilo de Ágata	Potenciostato
Celda electroquímica	Multímetro
Burbujeador	Centrifuga
Embudo	Balanza analítica
Micro filtrador	Incubadora shaker
Membrana de celulosa	Tanque de gas Argón
Matraces volumétricos	Tanque de gas Nitrógeno
Puntas de micropipeta	Centrifuga

3.3 Herramientas computacionales

Gamry Instruments: Gamry Instruments proporciona una amplia gama de software electroquímico que controla los potenciostatos de Gamry para realizar una variedad de experimentos electroquímicos.

Origin 8: Software que ayuda a graficar, analizar, administrar y hacer presentaciones profesionales de datos mediante una interfaz intuitiva y flexible.

MS Excel: Hoja de cálculo capaz de realizar tareas contables y financieras, gráficas, tablas y múltiples manejos de datos.

Canva: software y sitio web de herramientas de diseño gráfico simplificado, fundado en 2012. Utiliza un formato de arrastrar y soltar e incluso permite de manera proporcionada hacer grandes y pequeñas las figuras y proporciona acceso a más de 60 millones de fotografías y 5 millones de vectores, gráficos y fuentes.

Blender: programa informático multiplataforma, dedicado especialmente al modelado, iluminación, renderizado, la animación y creación de gráficos tridimensionales.

3.4 Metodología experimental

3.4.1 Síntesis de ZIF-67

La síntesis de ZIF-67 se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1.- Se preparó una solución con 450 mg. de $\text{Co}(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobalto hexahidratado) en 3 ml. de agua destilada, manteniéndola en agitación, la cual denominaremos solución (A). Además, se preparó una solución con 5.5 gramos de 2-metilimidazol en 20 ml. de agua que llamaremos solución (B).

2.- Se agregó poco a poco la solución (B) en (A) manteniendo en agitación constante durante 6 horas. Se observó un cambio en la coloración de la solución a un morado intenso como se observa en la figura 3.1



Figura 3.1 Imagen de los reactivos nitrato de cobalto y 2-metilimidazol en agitación.

3.- Posteriormente se decantó la solución (AB) a un tubo falcón para poder ser lavada con agua destilada y metanol para su secado en la estufa toda la noche a 60°C, teniendo como resultado un polvo morado intenso como en la figura 3.2.

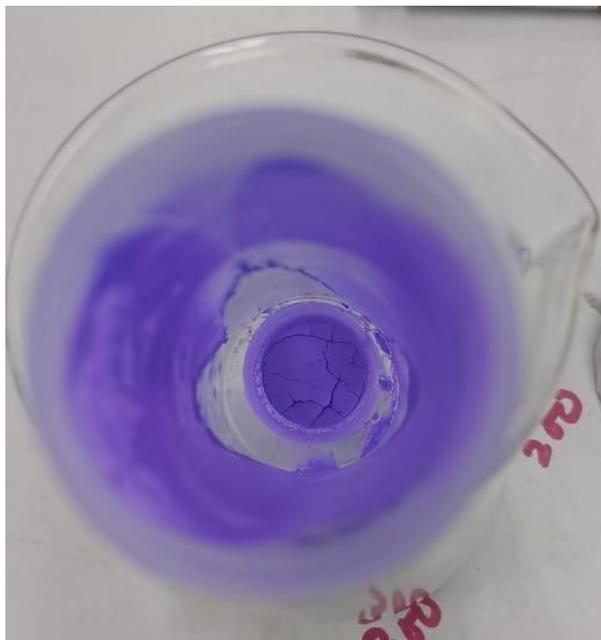


Figura 3.2 Resultado de la síntesis de ZIF-67 antes de ser calcinada.

3.4.2 Calcinación del ZIF-67

1.- El polvo de ZIF-67 se colocó en un barco de alúmina de manera uniforme para posteriormente ser introducido al horno tubular marca *GSL-1500X-50-UL* bajo un flujo de nitrógeno. Para ser calcinado a la temperatura correspondiente, como se muestra en la figura 3.3, obteniendo así el carbón de ZIF-67.

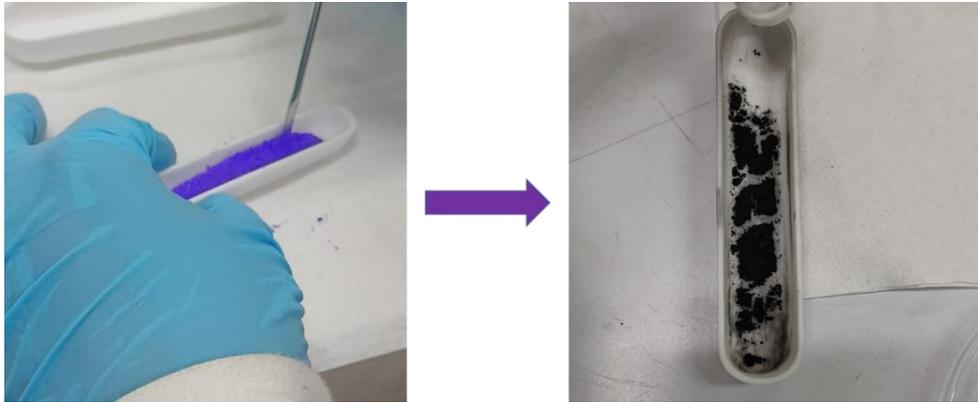


Figura 3.3 Colocación de ZIF-67 en barco de alúmina para su calcinación y el producto de la calcinación (carbón de ZIF-67).

3.4.3 Remoción de cobalto

1.- La muestra calcinada se lavó agregando 10 ml de HCl concentrado y manteniéndolo en agitación constante durante más de 24 horas, observando cómo el HCl viraba a un color lila, lo cual nos afirmó la presencia y remoción de cobalto, como se muestra en la figura 3.4



Figura 3.4 Viraje de color del carbón de ZIF-67 al agregarle HCl para la remoción de cobalto.

2.- Al finalizar el lavado con HCl se realizó una microfiltración (figura 3.5) para remover los restos del ácido y obtener el polvo de ZIF-67 carbonizado que se pasó a un mortero de ágata para volverse un polvo más fino.



Figura 3.5 Polvo de carbón de ZIF-67 lavado con HCl después de la microfiltración.

3.4.4 Preparación de electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo se prepara utilizando el material deseado de la siguiente manera:

1.- Se agregó PVDF (fluoruro de polivinilideno) como aglutinante, NMP (N-metil-2-pirrolidona) como solvente y carbón de ZIF-67 como material activo en un vial para poder unificarlos en un limpiador ultrasónico con agua fría por 45 min. Una vez lista la tinta homogénea de flujo libre se aplicaron 6 μL con una masa de 500 μg de tinta en el electrodo trabajo de carbón vítreo con ayuda de una micropipeta como se observa en la figura 3.6.

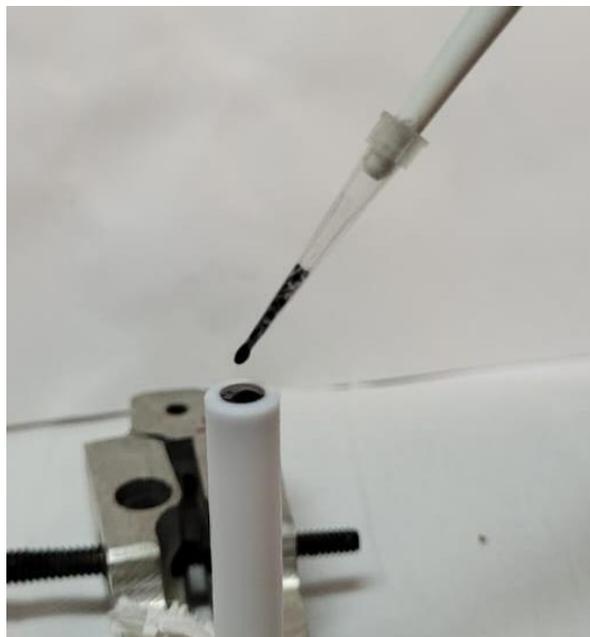


Figura 3.6 Colocación de la tinta en el electrodo de trabajo para posteriores pruebas electroquímicas.

2.- Se incorporó el electrodo a una estufa a 80°C toda la noche para el secado de la tinta y poder realizar las pruebas electroquímicas correspondientes.

3.4.5 Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas consistieron en dos técnicas, las cuales fueron voltametría cíclica y carga-descarga galvanostática a través de un sistema de tres electrodos (figura 3.7) con un potenciostato *Gamry Instruments interface 1000E* y como electrolito H_2SO_4 que se hizo de la siguiente manera:

1.- Se realizó una solución de H_2SO_4 0.5 M en un matraz aforado agregando 7.2 gramos de H_2SO_4 en 50 ml de agua des ionizada.



Figura 3.7 instalación de la celda electroquímica con el sistema de tres electrodos.

3.5 Técnicas de caracterización

3.5.1 DRX

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta que se ha utilizado durante el último siglo para el estudio de minerales, compuestos y materiales. En la figura 3.8 observamos el difractor de rayos X que se utiliza en el laboratorio.

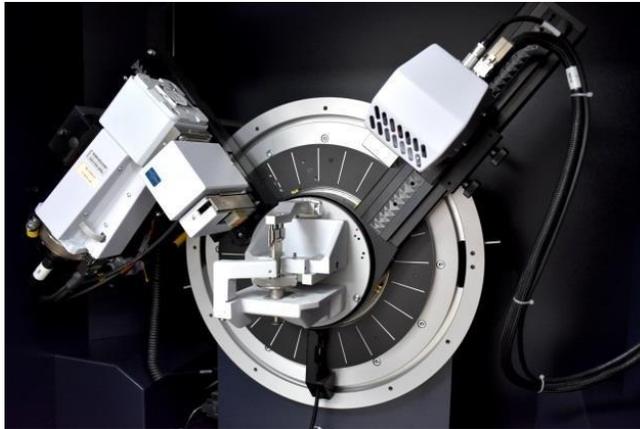


Figura 3.8 Difractómetro de rayos X Bruker© D8 ADVANCE ECO.

Permite el análisis estructural de materiales cristalinos, incluido el arreglo atómico, el tamaño de los cristales, su orientación preferencial, etc. Las principales determinaciones son las siguientes:

- Identificación y cuantificación de fases cristalinas presentes.
- Medición del tamaño promedio de cristalitas.
- Orientación preferencial de cristalitas.
- Determinación de los parámetros de red

La difracción de rayos x con la materia ocurren mediante dos procesos, ya sea que algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción), o los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán

completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda. Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción, como lo indica la fórmula:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

Ec. 3.1

- N es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

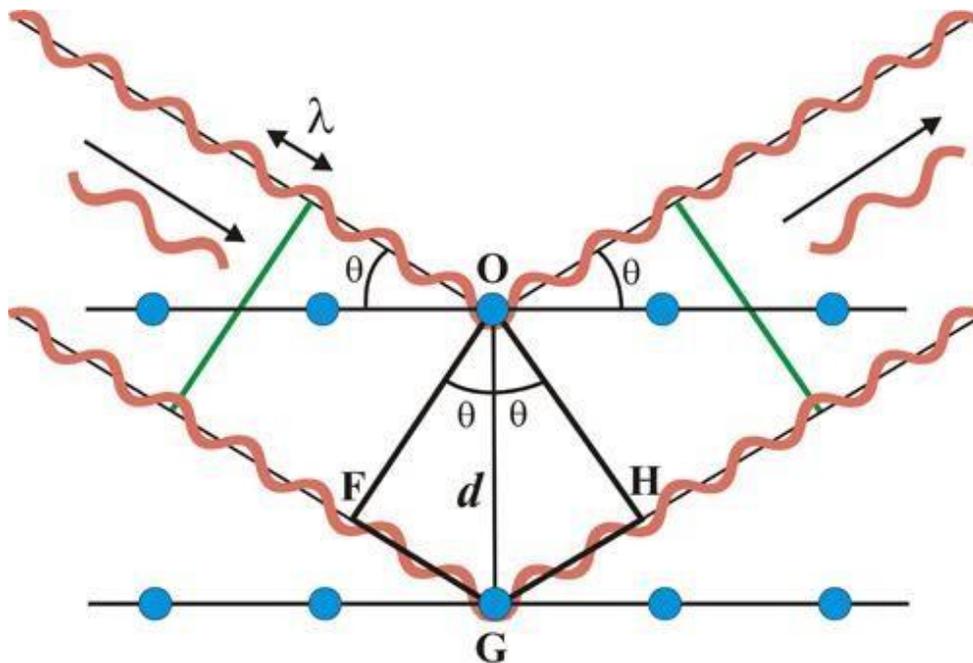


Figura 3.9 Diagrama representativo comportamiento de los haces de rayos X en la ley de Bragg.

En la figura 3.9 los dos haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre sendos "espejos" imaginarios (línea negras horizontales y paralelas), con un ángulo de incidencia θ , y formando un frente de ondas (línea verde de la izquierda).

Para que exista reflexión cooperativa es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase (línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH (frentes de onda, antes y después de la reflexión) corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente.

Esta condición equivale a decir que la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ):

$$FG + GH = n \cdot \lambda, \text{ pero } FG = GH, \text{ y } \sin \theta = FG/d$$

Es decir, $FG = d \sin \theta$, por lo tanto nos da la Ec. 3.1

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

La razón por la cual se da la identificación de fases es porque una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase.

3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDS

El microscopio electrónico de barrido o SEM (scanning electron microscopy) por sus siglas en inglés, permite la observación y caracterización de superficies sólidas,

partículas y fibras (orgánicas e inorgánicas) con una gran profundidad de campo logrando enfocar gran parte de una muestra, teniendo como resultado imágenes a diversas magnificaciones de muy alta resolución. En la figura 3.10 se muestra cómo es el microscopio electrónico de barrido que se utiliza en el laboratorio. La calidad y el detalle fino de los resultados lo hace una herramienta de investigación esencial en diversos campos como la metalurgia, corrosión, nanotecnología, diseño de materiales, etc.



Figura 3.10 Microscopio Electrónico de Barrido Jeol© jsm-it500 durante un mapeo de elementos eds con el detector Bruker© Xflash 6|30.

El microscopio electrónico de barrido consiste en una fuente generadora de electrones de alta energía que es llamada cañón de electrones, una columna abajo para el desplazamiento de los electrones a través de dos o más lentes electromagnéticas y el sistema consiste en bobinas de escaneo, un detector de electrones para la electrificación secundaria y de retro dispersión y una cámara para la muestra. El sistema de computación consiste en una pantalla para observar las imágenes escaneadas y un teclado para controlar el haz de electrones.

El análisis se realizará mediante la aplicación de un haz de electrones (de alta energía). Normalmente se utiliza una fuente térmica para la emisión de electrones.

La imagen de la muestra se forma punto por punto en función del movimiento de las bobinas de exploración, que hacen que el haz de electrones se desplace a lugares discretos en forma de líneas rectas hasta que se produce una trama rectangular en la superficie de la muestra. Todo el proceso depende del aumento requerido.

Las señales se muestran entonces en la pantalla de visualización y el operador controlará el brillo y la intensidad hasta obtener una imagen razonablemente clara.

Además, el equipo utilizado para este trabajo tiene acoplado un detector auxiliar de energía dispersiva o EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) por sus siglas en inglés de marca (**Bruker®XFlash 6|30**) que colecta los rayos X generados por la muestra con lo cual es posible realizar diversos análisis químicos semi cuantitativos y de distribución elemental.

El detector EDS se encarga de separar la característica de los rayos X de varios elementos de la muestra en el espectro de energía. A continuación, el espectro será analizado por software del sistema EDS para determinar la amplitud de un elemento específico (la energía de los fotones es convertida en señales eléctricas). Finalmente, los mapas de composición química de los elementos pueden ser determinados tanto cualitativa como cuantitativamente.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Resultados y discusión

4.1.1 Caracterización DRX

Las estructuras cristalinas de ZIF-67 y ZIF-67 calcinado a 800°C, fueron examinadas por mediciones de difracción de rayos X (XRD) (**Fig. 4.1**). La intensidad relativa y posiciones de los picos en los patrones de DRX del ZIF-67 coincidió con los patrones simulados publicados en la literatura, lo que confirma la síntesis exitosa de ZIF-67 (a) mostrando picos característicos en (2θ) 7.2° (011), 10.4° (002), 12.7° (112), 14.7° (022), 16.4° (013), y 18° (222).

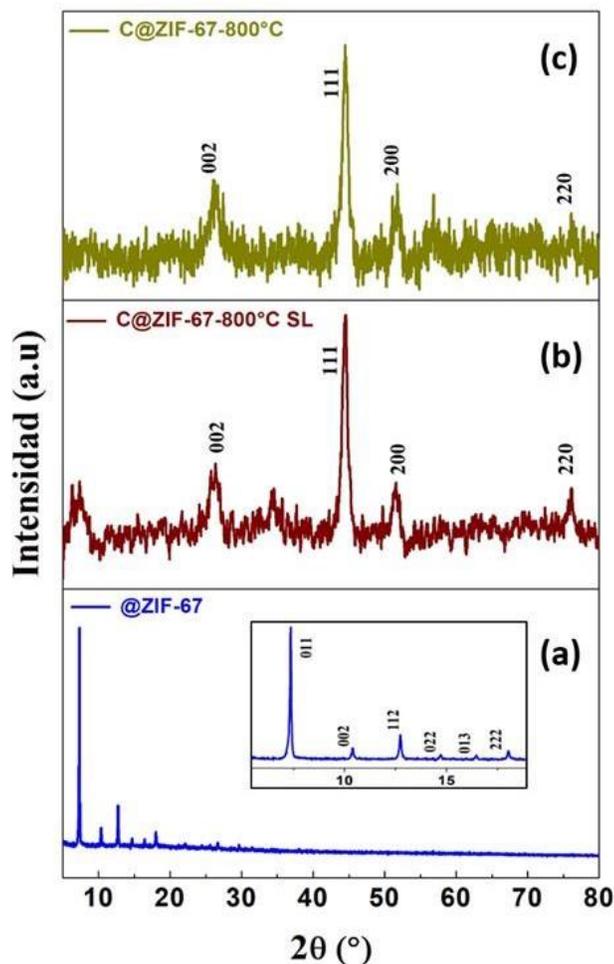


Figura 4.1 (a) DRX de @ZIF-67; (b) DRX de C@ZIF-67-800°C antes del lavado con HCl; (c) DRX de C@ZIF-67-800°C después del lavado con HCl.

Cuando el ZIF-67 es calcinado (b) a una temperatura de 800°C podemos notar una transición por el pico ubicado en el ángulo 28° (002) que es un pico muy marcado el cual es característico del carbón, asimismo los picos en 45°, 51.5° y 75.9° (2θ), que se atribuyen a los reflejos (111), (200) y (220) que pertenecen al Co metálico en (JCPDS no. 89-4307). Cuando el C@ZIF-67-800°C-SL pasa por el tratamiento de HCl (c) seguimos viendo el pico en 28°, sin embargo, un poco más marcado e intenso, lo cual nos indica un grado más alto de grafitización del carbón y seguimos viendo los picos 45°, 51.5° y 75.9° (2θ) ya que el Co sigue estando presente a pesar del tratamiento con ácido.

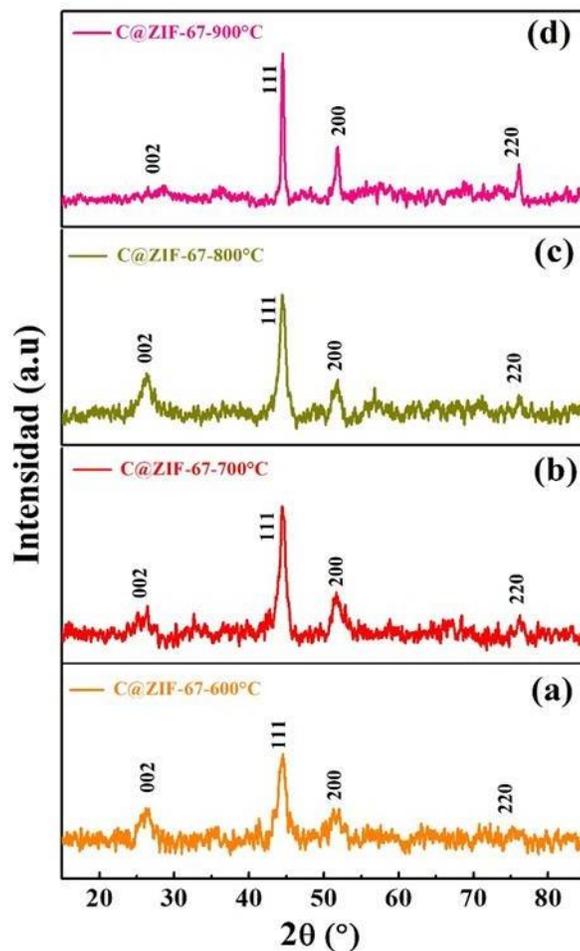


Figura 4.2 DRX de C@ZIF-67-600°C; (b) DRX de C@ZIF-67-700°C; (c) DRX de C@ZIF-67-800°C; (d) DRX de C@ZIF-67-900°C

Como se muestra en la **figura 4.2** todas las muestras son sometidas a cambios estructurales después de la carbonización. Al aumentar la temperatura hasta 900°C el pico de difracción que está alrededor de los 28° (2θ) se va volviendo un poco más intensa, lo que es representativo de la característica de carbono (002) y por lo tanto implica la formación de carbono con un mayor grado de grafitización, con excepción de C@ZIF67-900°C que no siguió dicha tendencia. Las difracciones (111) y (200) del cristal ubicado en los ángulos 44° y 51.6°, respectivamente, pertenecen a Co que todavía está presente a pesar de haberse sometido al tratamiento de lavado con HCl, sin embargo, los picos se vuelven más débiles a medida que la temperatura va aumentando a excepción de C@ZIF67-900°C°. El pico en 75.9° (220) se va haciendo

cada vez más débil a medida que aumentamos de 600°C a 800°C, siendo C@ZIF67-800°C la muestra que menos picos de Co presenta, sin embargo, al llegar a la muestra C-900°C el Co sigue estando en gran cantidad.

4.1.2 Interpretación SEM

Las características morfológicas de las partículas ZIF-67 (**figura 4.3**) fueron obtenidas por la técnica SEM (scanning electron microscope) que nos muestra una buena dispersión de los cristales del ZIF-67 con una morfología típica dodecaédrica rómbica uniforme y representativa de la síntesis exitosa del ZIF-67.

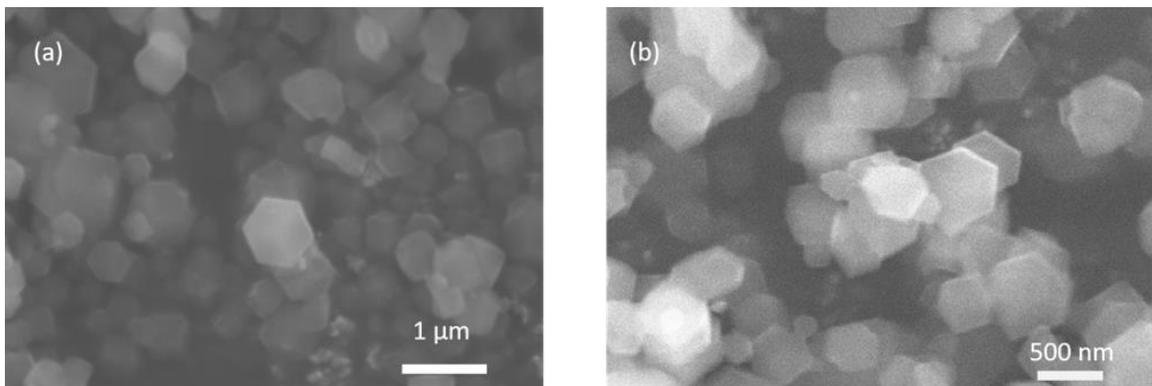


Figura 4.3 (a) Micrografía de @ ZIF67 a una aproximación de 20000X; (b) micrografía de @ ZIF67 a una aproximación de 5000X.

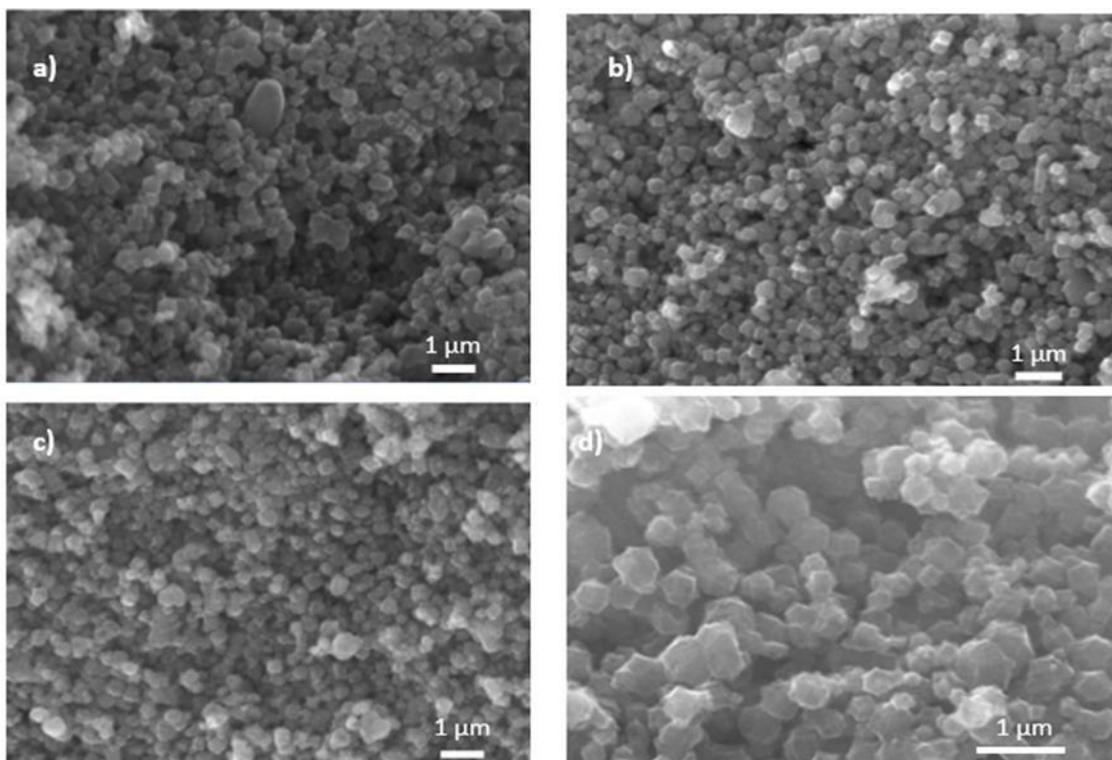


Figura 4.4 (a) Micrografías de $c@ZIF-67-600^{\circ}C$; (b) micrografías $c@ZIF-67-700^{\circ}C$; (c) micrografías $c@ZIF-67-800^{\circ}C$; (d) micrografías $c@ZIF-67-900^{\circ}C$.

La **figura 4.4** muestra los cristales de ZIF-67 carbonizado a diferentes temperaturas a) $600^{\circ}C$, b) $700^{\circ}C$, c) $800^{\circ}C$, d) $900^{\circ}C$ y la exitosa formación de NPC's (carbonos nanoporosos). Estos partículas de carbono derivado de ZIF-67 se manteniendo su forma dodecaédrica rómbica original después del tratamiento de temperatura y de rigurosas lavadas con HCl. Al mismo tiempo, los partículas están mostrando una superficie más rugosa y una ligera desigualdad, sin embargo, los tamaños de las partículas se mantienen igual. Por otro lado, las especies de Co tienden a agregarse formando así nano partículas metálicas pero mientras aumentamos la temperatura, hay una remoción de nanopartículas de Co más eficiente desde la matriz del carbón.

4.1.3 Interpretación EDS

Se obtuvieron los porcentajes de cada elemento presente en la síntesis de ZIF-67 (*figura 4.5*) y el resultado fue un porcentaje atómico de carbón de 55.53% y un porcentaje de Co del 14.92%, como se muestra en la tabla 4.1

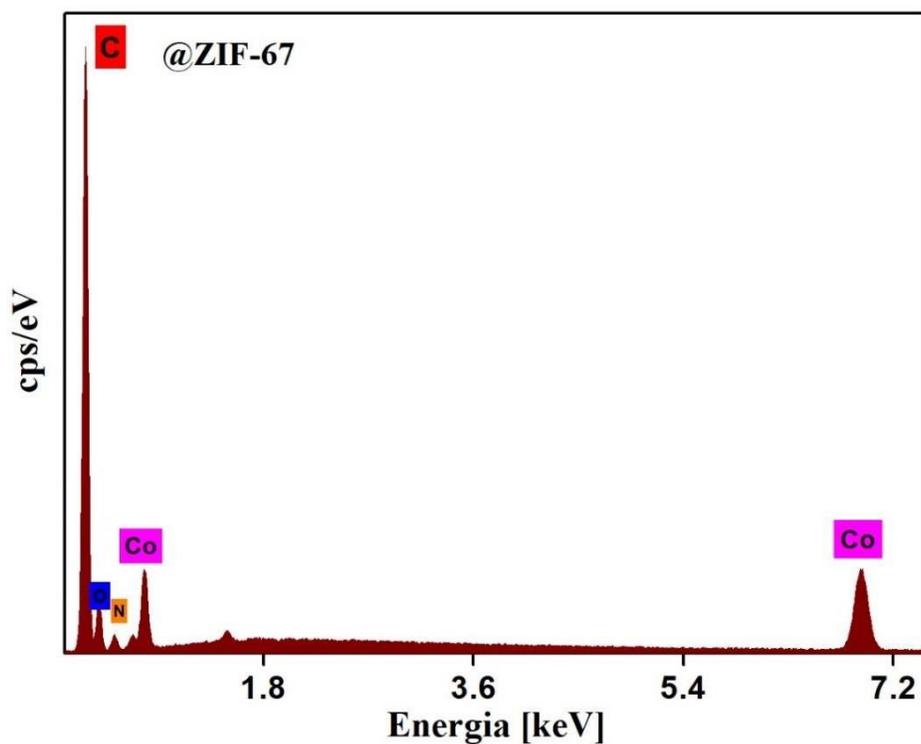


Figura 4.5. EDS de ZIF-67

@ZIF-67		
Elemento	Masa normal [%]	atom [%]
Carbón	55.53	66.55
Nitrógeno	25.09	25.78
Oxígeno	4.47	4.02
Cobalto	14.92	3.64
	100	100

Tabla 4.4 Porcentaje atómico de ZIF-67.

En la **figura 4.6** (a) observamos los componentes de C@ZIF-67-600°C-SL teniendo ahora un porcentaje de carbón del 50.6 % en masa normal y un porcentaje de Co del 33.54% en masa normal como podemos ver al carbonizar a 600°C el porcentaje de carbón disminuyó y el porcentaje de cobalto aumentó, lo cual nos habla de una temperatura de calcinación muy poco idónea para el objetivo que se tiene, sin embargo, al pasar por el tratamiento de HCl (b) se observa que hay una disminución significativa de Co con ahora un 13.57% y por lo tanto un aumento de carbón subiendo hasta 64.34% así como un muy bajo porcentaje de cloro (tabla 4.2).

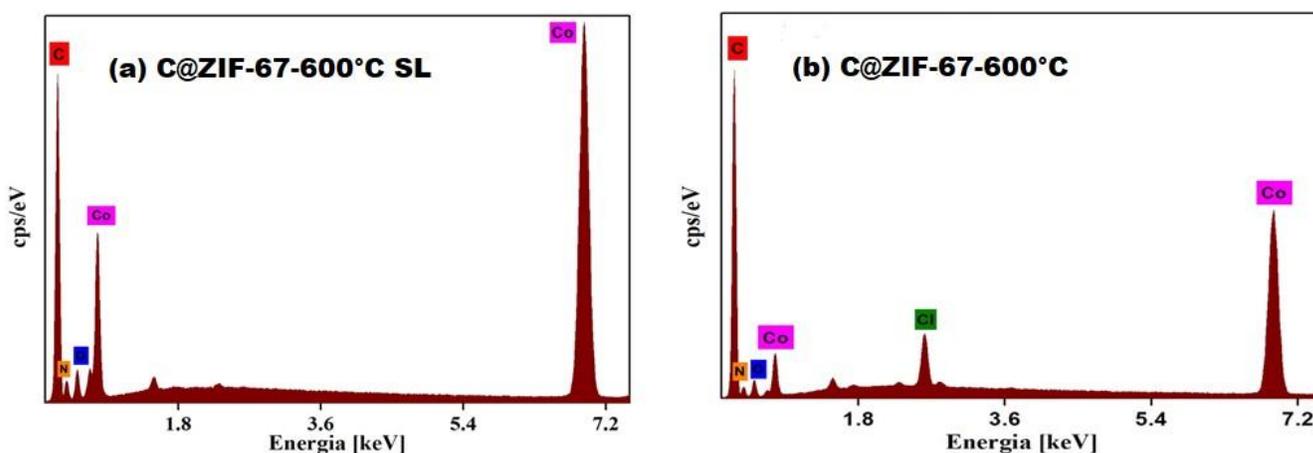


Figura 4.6 (a) EDS de ZIF-67 carbonizado a 600°C (b) EDS de ZIF-67 carbonizado a 600°C con tratamiento de HCl

Tabla 4.5 Tabla de comparación del porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 600°C antes y después del tratamiento con HCl.

Elemento	C@ZIF-67 C-600°C SL		C@ZIF-67-C-600°C	
	Masa normal [%]	atom [%]	Masa normal [%]	atom [%]
Carbón	50.6	71.96	64.34	76.37
Nitrógeno	9.14	11.15	8.79	8.95
Oxígeno	6.71	7.17	12.79	11.03
Cobalto	33.54	9.72	13.57	3.28
Cloro	-	-	0.51	0.27
	100	100	100	100

En la **figura 4.7** (a) se observan los componentes de C@ZIF-67-700°C-SL con un porcentaje de carbón del 51.58 % de masa normal y un porcentaje de Co de 39.56% de masa normal, se observa que al aumentar la temperatura de calcinación a 700°C se obtiene mayor porcentaje de carbón que la muestra anterior pero aún con un porcentaje significativo de Co, al pasar por el tratamiento de HCl (b), observamos que hay una disminución significativa de Co teniendo ahora un 18.14% y se obtiene un porcentaje de carbón con un 68.27% de masa normal con un porcentaje muy pequeño de cloro consecuencia de rigurosos lavados, la cantidad de porcentajes las podemos observar en la tabla 4.3.

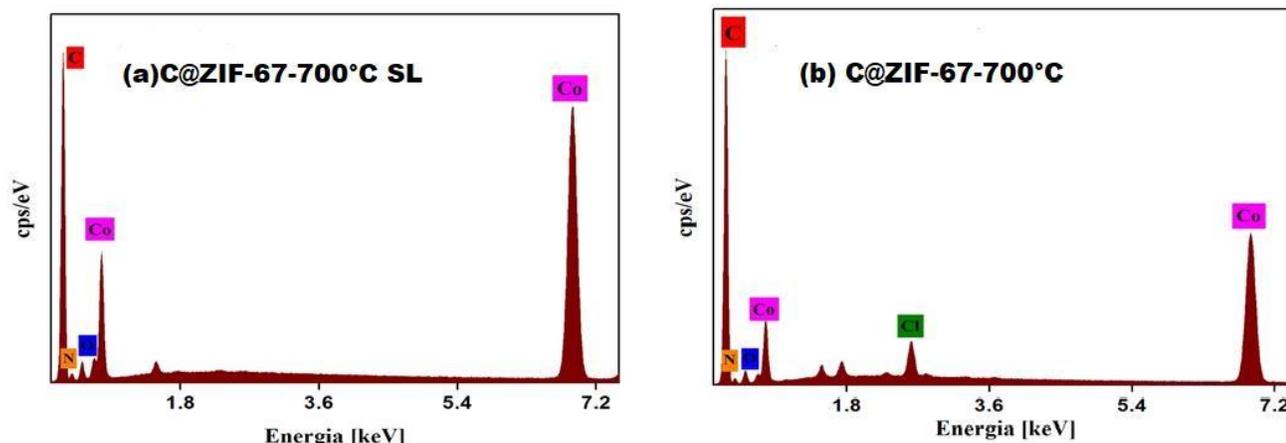


Figura 4.7 (a) EDS de ZIF-67 carbonizado a 700°C (b) EDS de ZIF-67 carbonizado a 700°C con tratamiento de HCl

Tabla 4.6 Comparación de porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 700°C antes y después del tratamiento con HCl

	C@ZIF-67-700°C-SL	C@ZIF-67-700°C
--	-------------------	----------------

Elemento	Masa normal [%]	atom [%]	Masa normal [%]	atom [%]
Carbón	51.58	77.19	68.27	82.8
Nitrógeno	4.95	6.35	6.68	6.94
Oxígeno	3.91	4.39	5.88	5.35
Cobalto	39.56	12.07	18.14	4.48
Cloro	-	-	1.03	0.42
	100	100	100	100

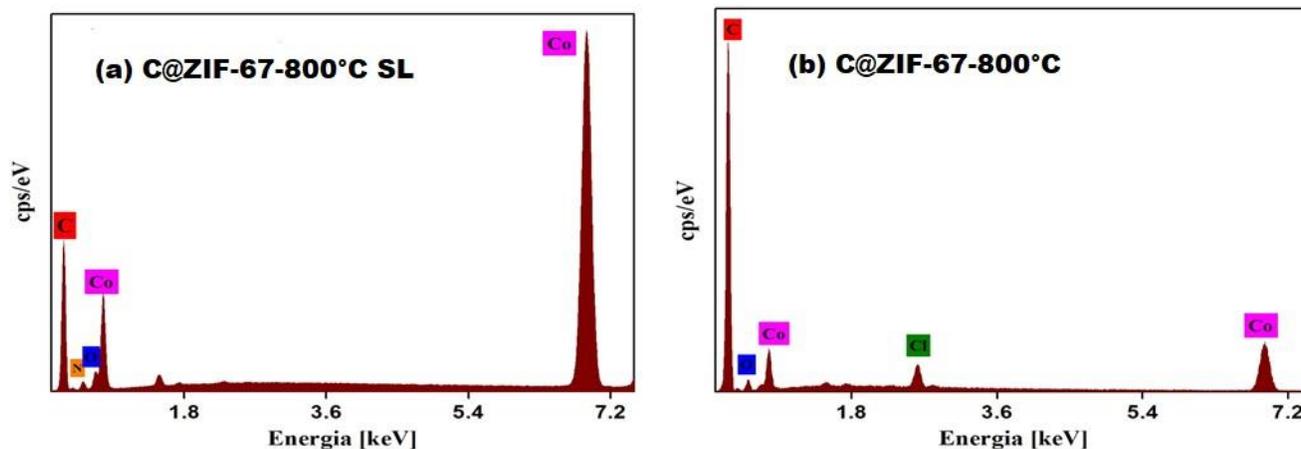


Figura 4.8 (a) EDS de ZIF-67 carbonizado a 800°C (b) EDS de ZIF-67 carbonizado a 800°C con tratamiento de HCl

En la *figura 4.8* (a) observamos los componentes del C@ZIF-67-800°C-SL obteniendo así un porcentaje de carbón de un 58.5% de masa normal, el porcentaje más alto hasta ahora de carbón luego de su calcinación, superando las temperaturas de 600°C y 700°C y con un porcentaje de Co de un 30.31% de masa normal, al pasar por el tratamiento de HCl (b) observamos que hay una disminución importante y notable de

Co teniendo ahora 1.23% y un aumento de carbón a 77.11% (tabla 4.4) afirmando que en la muestra C@ZIF-67-800°C el lavado con HCl tuvo mejores resultados y del mismo modo que las muestras anteriores hay restos de cloro provenientes del lavado con HCl.

Tabla 4.7 Comparación de porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 800°C antes y después del tratamiento con HCl

Elemento	C@ZIF-67-800°C-SL		C@ZIF-67C-800°C	
	Masa normal [%]	atom [%]	Masa normal [%]	atom [%]
Carbón	58.5	79.39	77.11	91.03
Nitrógeno	5.6	6.52		
Oxígeno	5.59	5.7	5.05	4.48
Cobalto	30.31	8.38	1.23	0.49
Cloro	-	-	16.61	4
	100	100	100	100

En la **figura 4.9** (a) observamos los componentes C@ZIF-67-900°C-SL carbonizado a 900°C con un porcentaje de carbón del 71.84%, como se muestra en el cual es un porcentaje superior a las tres muestras anteriores, lo cual nos indica que el porcentaje de carbón es directamente proporcional a la temperatura de calcinación y que mientras mayor temperatura aplicada al @ZIF-67 se obtiene mayor porcentaje de carbón luego de su calcinación. Después del tratamiento con HCl se obtiene un porcentaje de Co de 2.89% y un porcentaje de carbón de un 84.68% (tabla 4.5) y el porcentaje de cloro sigue estando presente en un pequeño porcentaje.

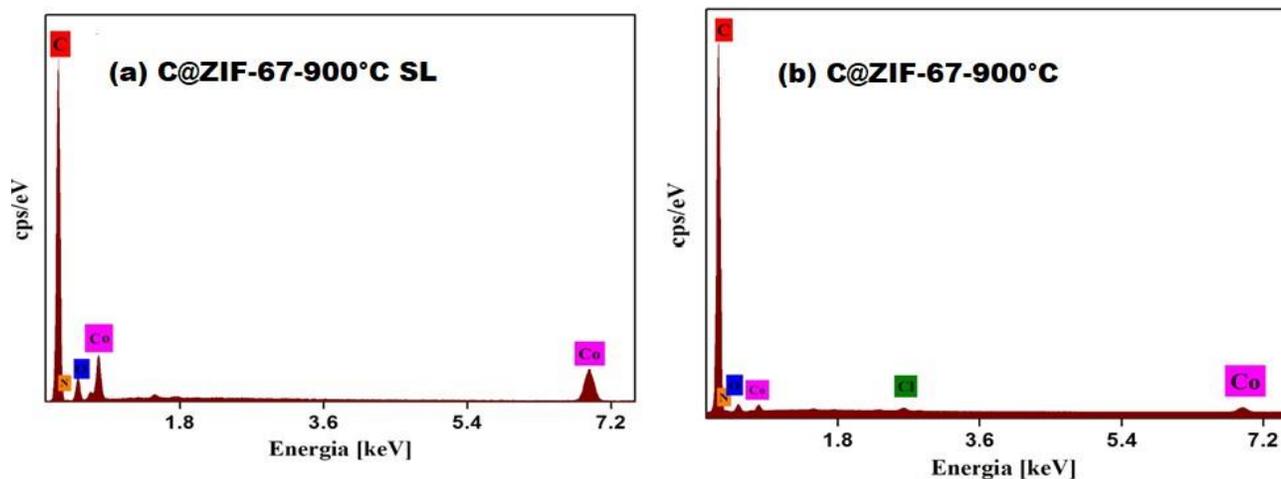


Figura 4.9 (a) EDS de ZIF-67 carbonizado a 900°C (b) EDS de ZIF-67 carbonizado a 900°C con tratamiento de HCl

Tabla 4.8 Comparación porcentaje atómico de ZIF-67 carbonizado a 900°C antes y después del tratamiento con HCl

Elemento	C@ZIF-67-900°C-SL		C@ZIF-67-900°C	
	Masa normal [%]	atom [%]	Masa normal [%]	atom [%]
Carbón	71.84	83.78	84.68	89.19
Nitrógeno	2.38	2.38	4.5	4.06
Oxígeno	12.09	10.59	7.61	6.02
Cobalto	13.68	3.25	2.89	0.62
Cloro	-	-	0.32	0.11
	100	100	100	100

A partir del análisis de las cuatro muestras se realizaron cálculos para determinar qué tanto porcentaje de Co se removió después del lavado con HCl en cada muestra y qué porcentaje de carbón aumentó después del lavado con HCl, en la **tabla 4.6** se muestra dicha comparación para mejor visualización de la tendencia que las cuatro muestras presentaron. El mayor aumento de carbón se vio en la muestra C@ZIF-67-800°C así como la mayor remoción de Co.

Muestra	Aumento de carbón [%]	Reducción de cobalto [%]
C@ZIF-67-600°C	13.74	19.97
C@ZIF-67-700°C	16.69	21.42
C@ZIF-67-800°C	18.61	29.08
C@ZIF-67-900°C	12.84	10.79

Tabla 4.6

Cantidad en porcentaje de aumento y reducción de las muestras C@ZIF-67-600°C, C@ZIF-67-700°C, C@ZIF-67-800°C y C@ZIF-67-900°C.

4.1.4 Caracterizaciones electroquímicas

A través de las pruebas electroquímicas obtenemos el voltamograma de la muestra C@ZIF67-600C **figura 4.10** que nos da una forma muy ovalada muy cerrada lo cual nos indica que sí tiene la propiedad capacitiva pero no es tan favorable como lo que buscamos en este trabajo, se aplicaron velocidades de escaneo de 5 mVs^{-1} , 20 mVs^{-1} , 40 mVs^{-1} , 60 mVs^{-1} , 80 mVs^{-1} y 100 mVs^{-1} con capacitancias específicas de 32.15 , 16.88 , 12.81 , 11.039 , 9.843 y 8.972 F g^{-1} respectivamente, observamos que la velocidad de escaneo que nos da mayor capacitancia es 5 mVs^{-1} con una ventana de potencial de 0 a 0.8 V, la tendencia en VC de esta muestra es que mientras mayor sea la velocidad de escaneo mayor es la capacitancia (a) para obtener más información del rendimiento electroquímico la carga descarga galvanostática del C@ZIF67-600C nos indica el tiempo de descarga cuando aplicamos las densidades de corriente 0.25 A g^{-1} , 0.5 A g^{-1} , 1 A g^{-1} , 2 A g^{-1} y 4 A g^{-1} obteniendo mayor tiempo de descarga con la densidad de corriente 0.25 A g^{-1} (b) la tendencia de la capacitancia específica del C@ZIF67-600C nos indica que la densidad de corriente 0.25 A g^{-1} es la indicada para obtener la capacitancia más alta con un 41.4 F g^{-1} (c). En la prueba de estabilidad hecha por CDG a 5000 ciclos con una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} nos indica que la muestra C@ZIF67-600C es favorablemente estable.

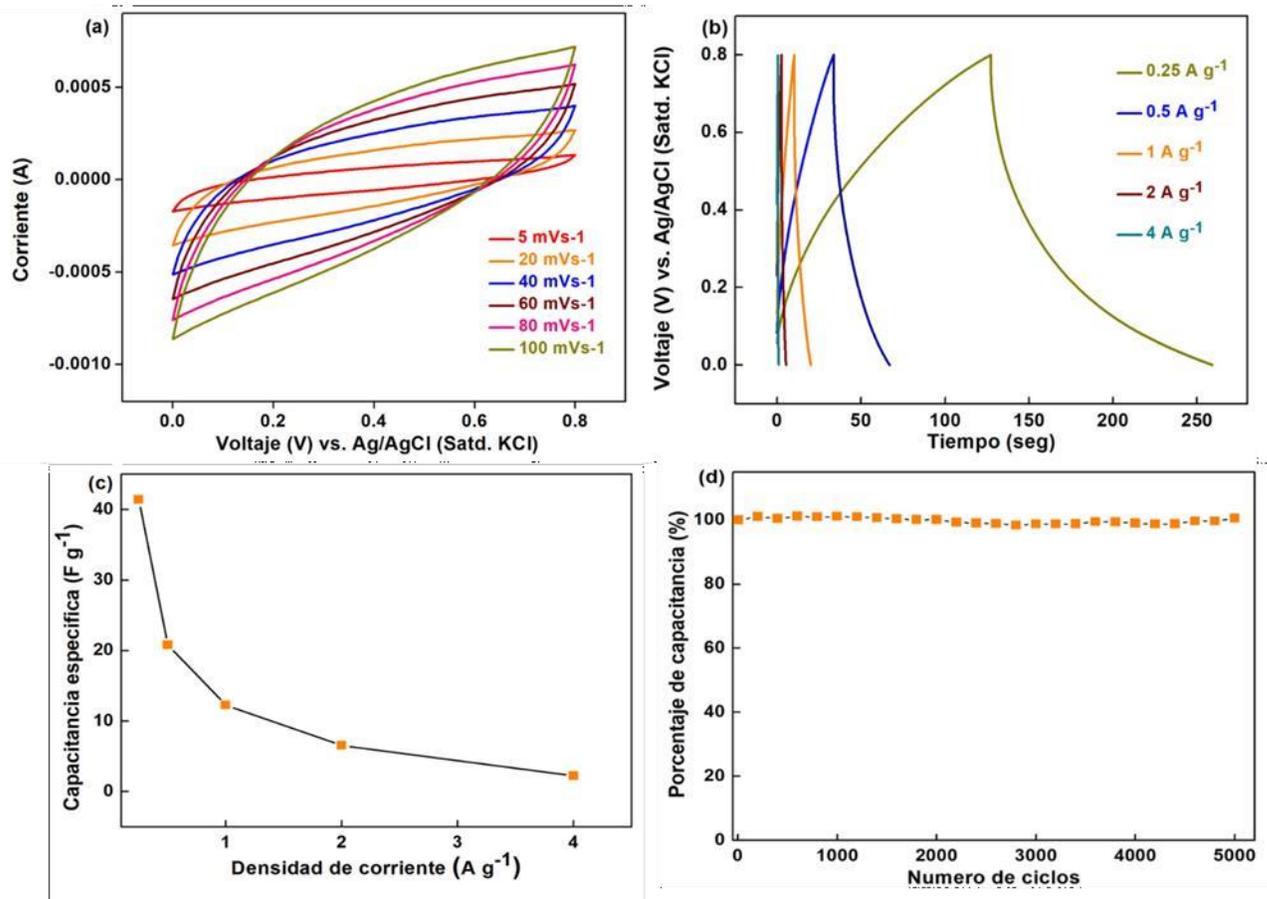


Figura 4.10 Curva de VC del C@ZIF-67-600°C (a); gráfica de CDG del C@ZIF67-600C (b); tendencia de la capacitancia del C@ZIF67-600C (c); estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia del C@ZIF67-600 (d).

Se obtuvo por medio de la técnica VC un voltamograma de la muestra C@ZIF67-700C (**figura 4.11**) con una forma ligeramente pseudocapacitiva aplicando velocidades de escaneo de 5 mVs⁻¹ a 100 mVs⁻¹, siendo 40 mVs⁻¹ la velocidad de escaneo que nos da mayor capacitancia con 44.66 F g⁻¹ (a) Se realizó la técnica carga descarga galvanostática del C@ZIF67-700C la cual nos indicó el tiempo de descarga aplicando diferentes densidades de corriente 0.25 A g⁻¹, 0.5 A g⁻¹, 1 A g⁻¹, 2 A g⁻¹ y 4 A g⁻¹ obteniendo mayor tiempo de descarga con la densidad de corriente 0.25 A g⁻¹ al igual que la mayor capacitancia con 57.643 F g⁻¹ con una ventana de potencial de 0 a 0.8 V (b) la gráfica de la tendencia de la capacitancia específica del C@ZIF67-700C nos afirma que al igual que C@ZIF-67-600C la densidad de corriente 0.25 A g⁻¹ nos da mejores resultados (c). En la prueba de estabilidad hecha por CDG a 5000 ciclos con

una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} nos indica que la muestra C@ZIF67-700C cuenta con buena estabilidad.

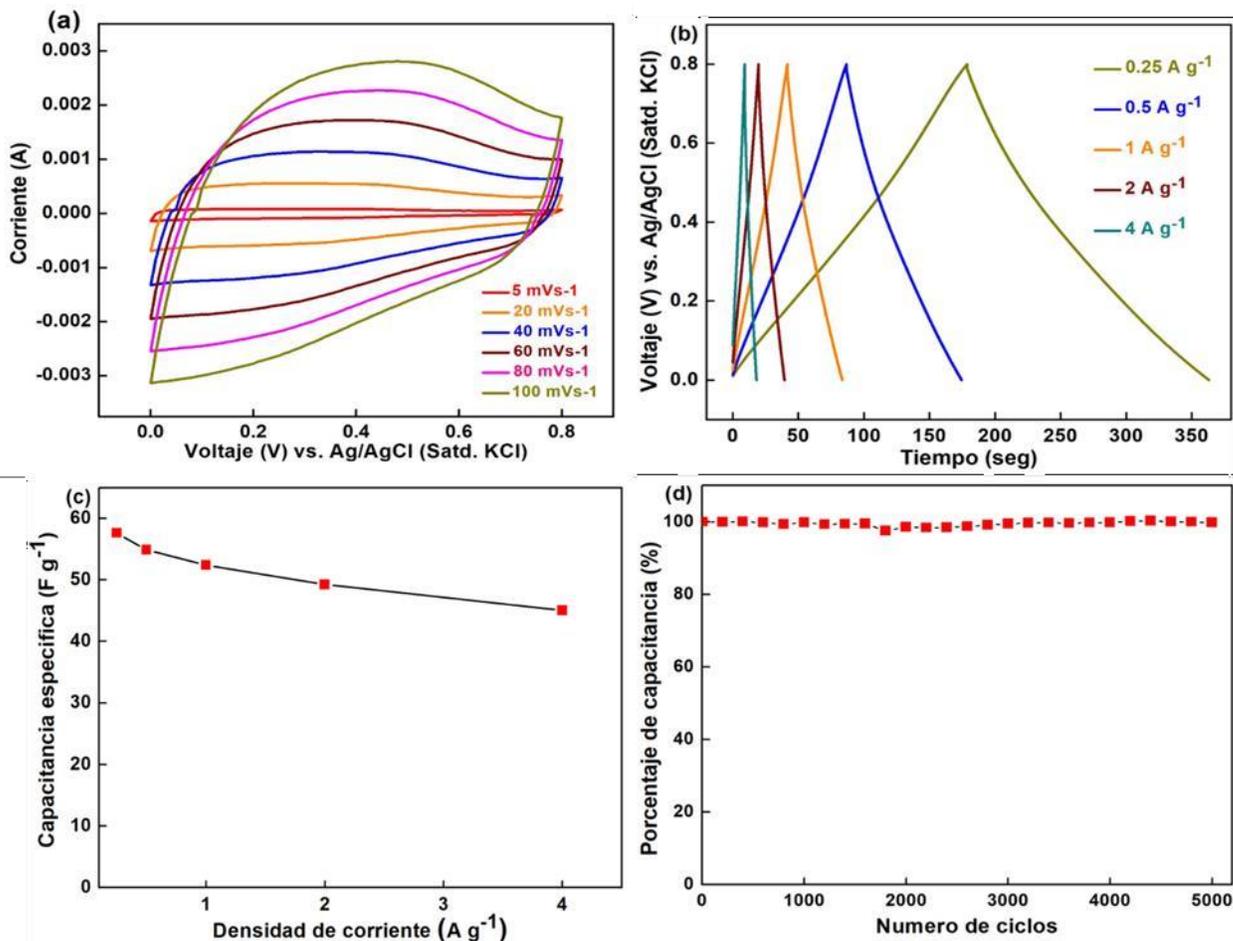


Figura 4.11 Curva de VC del C@ZIF-67-700C (a); gráfica de CDG del C@ZIF67-700C (b); tendencia de la capacitancia del C@ZIF67-700C (c); estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia del C@ZIF67-700C (d).

El voltamograma de la muestra C@ZIF67-800C (**figura 4.12**) continúa mostrando una ligera forma que pertenece a pseudocapacitancia y fue medida aplicando también velocidades de escaneo de 5 mVs^{-1} a 100 mVs^{-1} , siendo 100 mVs^{-1} la velocidad de escaneo que nos da mayor capacitancia con 71.25 F g^{-1} , mostrando una tendencia distinta a las anteriores y una capacitancia específica mucho más favorecedora (a) Cuando se utilizó la técnica carga descarga galvanostática del C@ZIF67-800C obtuvimos el tiempo de descarga aplicando las densidades de corriente 0.25 A g^{-1} , 0.5

A g^{-1} , 1 A g^{-1} , 2 A g^{-1} y 4 A g^{-1} siendo 0.25 A g^{-1} la densidad de corriente que nos da mayor tiempo de descarga (b) la capacitancia específica, como se observa, del C@ZIF67-800C es mayor con la densidad de corriente 0.25 A g^{-1} dándonos 79.299 F g^{-1} (c). Se realizó una prueba de estabilidad con la técnica CDG a 5000 ciclos con una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} la cual nos da una tendencia lineal lo que nos indica que la muestra C@ZIF67-800C es estable a través del tiempo.

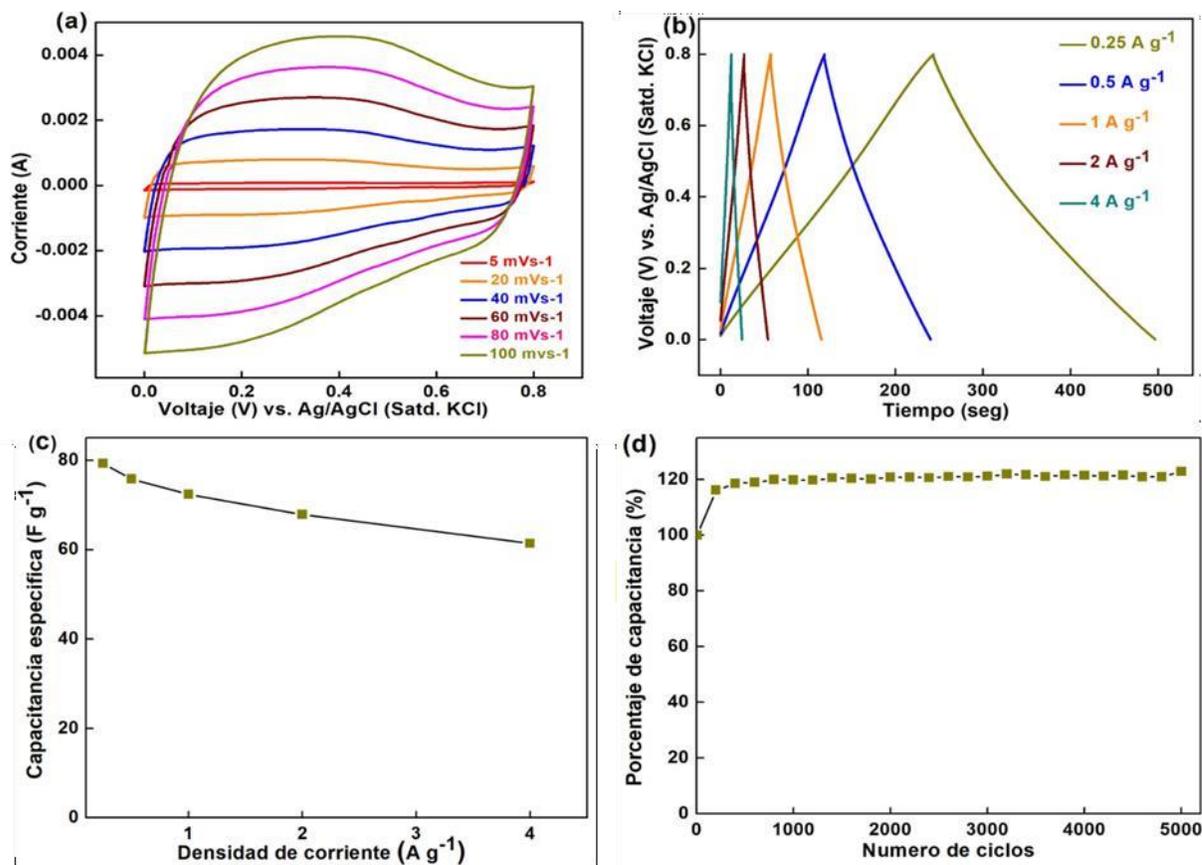


Figura 4.12 Curva de VC del C@ZIF67-800C (a); gráfica de CDG del C@ZIF67-800C (b); tendencia de la capacitancia del C@ZIF67-800C (c); estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia del C@ZIF67-800C (d).

Al realizar la técnica de VC podemos obtener la forma del voltamograma de la muestra C@ZIF67-900C (**figura 4.13**) con una forma que se sigue viendo pseudocapacitiva como las muestras anteriores, se aplicaron las mismas velocidades de escaneo de 5 mVs^{-1} a 100 mVs^{-1} , siendo 40 mVs^{-1} la velocidad de escaneo que nos da mayor capacitancia (a) al realizar carga descarga galvanostática del C@ZIF67-900C se

aplicaron las densidades de corriente 0.25 A g^{-1} , 0.5 A g^{-1} , 1 A g^{-1} , 2 A g^{-1} y 4 A g^{-1} obteniendo mayor tiempo de descarga con la densidad de corriente 0.25 A g^{-1} (b) la tendencia de la capacitancia específica del C@ZIF67-900C nos indica que la densidad de corriente 0.25 A g^{-1} nos da la capacitancia más alta con un 33.75 F g^{-1} y a medida que aumentamos la densidad de corriente esta disminuye hasta 21.366 F g^{-1} (c). Al realizar prueba de estabilidad hecha por CDG a 5000 ciclos con una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} nos dice que la muestra C@ZIF67-900C se mantiene favorablemente estable.

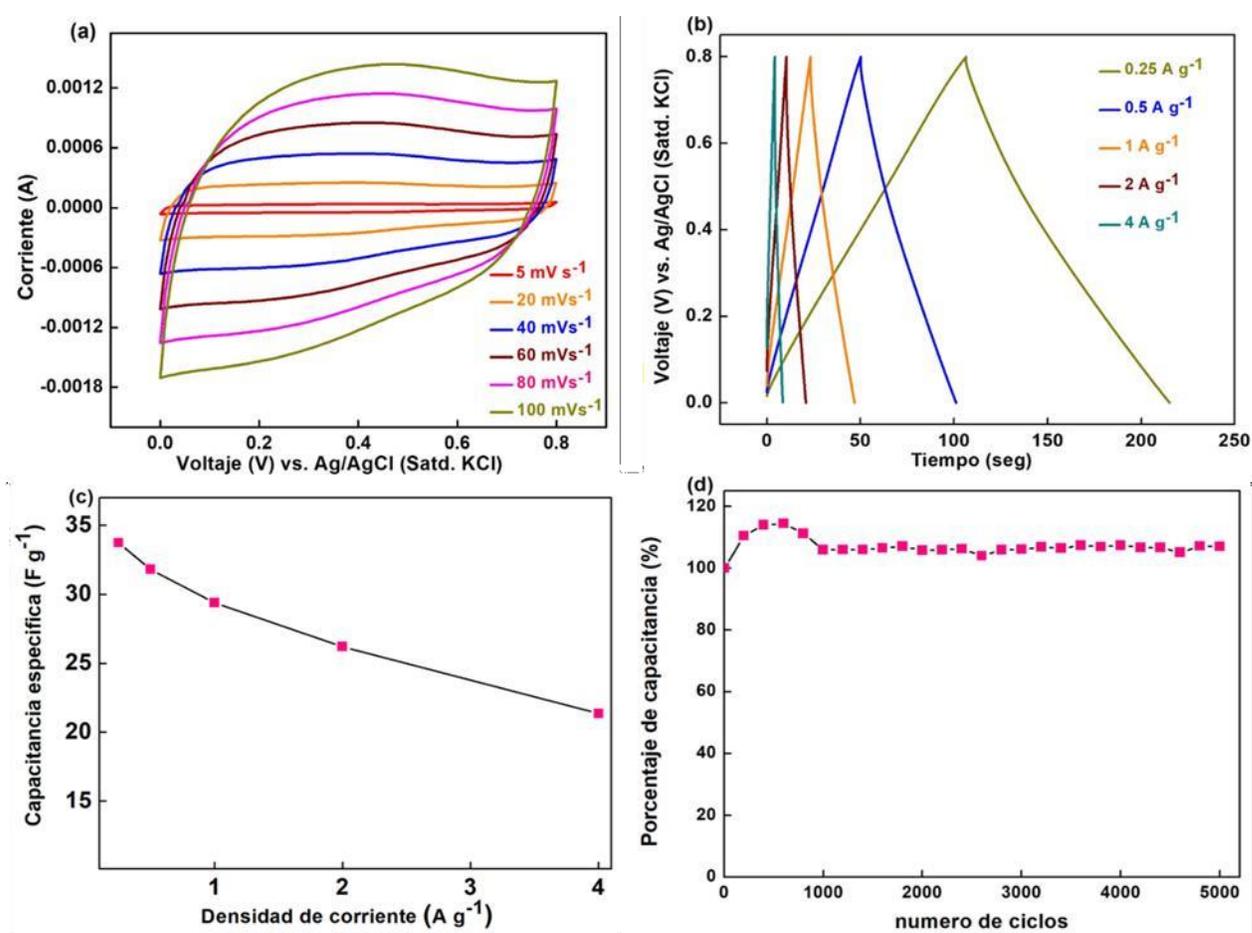


Figura 4.13 Curva de VC del C@ZIF67-900C (a); gráfica de CDG del C@ZIF67-900C (b); tendencia de la capacitancia del C@ZIF-67-900C (c); estabilidad cíclica del porcentaje de capacitancia del C@ZIF67-900C (d).

Se realizó una comparación de las cuatro muestras con voltametría cíclica eligiendo una velocidad de escaneo de 40 mVs^{-1} con los mismos parámetros, una ventana de

potencial de 0 a 0.8 V contra un electrodo Ag/AgCl (KCl saturado) y 1M H₂SO₄ (a), donde se llega a la conclusión que la muestra C@ZIF67-800C da la capacitancia específica mayor con 70.6 F g⁻¹ (b) asimismo, la comparación de las cuatro muestras con carga descarga galvanostática a una densidad de corriente de 0.25 A g⁻¹ (c) nos indica que la muestra con mayor tiempo de descarga es C@ZIF67-800C con una capacitancia específica de 79.299 F g⁻¹ (d) la cual es superior a la capacitancia específica de las otras muestras. **(figura 4.14)**

Las muestras estudiadas no siguieron una misma tendencia de capacitancia específica a pesar de haberse tratado con los mismos parámetros, saber la razón de por qué no cumplen con la tendencia que deberían todavía está en estudio y aún no se han presentado en la literatura las razones por las cuales el ZIF-67 actúa de esta manera, sin embargo, en este trabajo se puede concluir que la temperatura óptima de calcinación para el ZIF-67 puesto que nos da la máxima capacitancia es de 800°C.

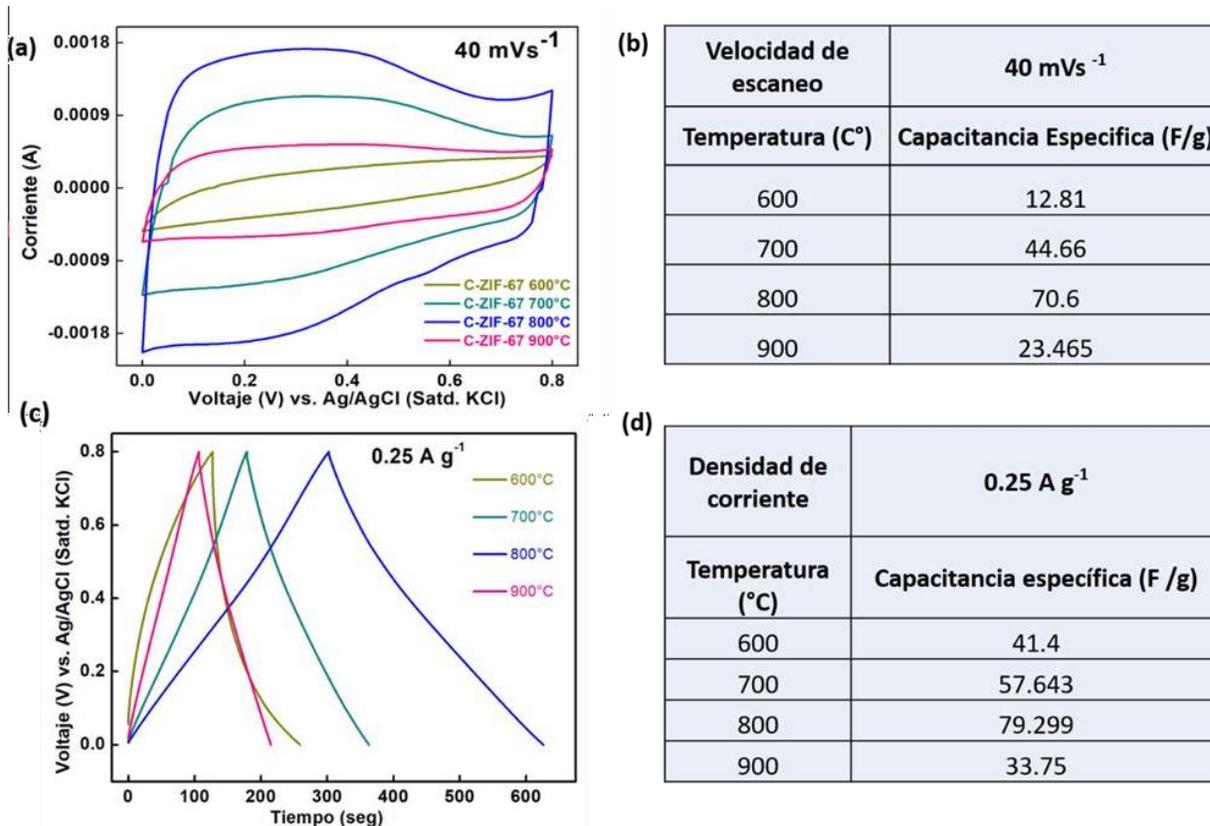


Figura 4.14 Voltamograma de comparación de muestras (a); tabla de capacitancia específica en VC (b); gráfica de CDG de la capacitancia específica del material a diferentes temperaturas (c); tabla de capacitancia específica con base en CDG (d).

La **figura 4.15** (a) nos da una mejor visualización de cómo es que se comportan las muestras calcinadas a diferentes temperaturas bajo la técnica de CDG, a medida que aumentamos la densidad de corriente hay una disminución de capacitancia, sin embargo, en la muestra C@ZIF67-C800°C es muy poca la disminución lo cual nos habla de una buena retención de la capacitancia y eso es muy favorable para los sistemas de almacenamiento que requieren aplicar densidades de corriente variables.

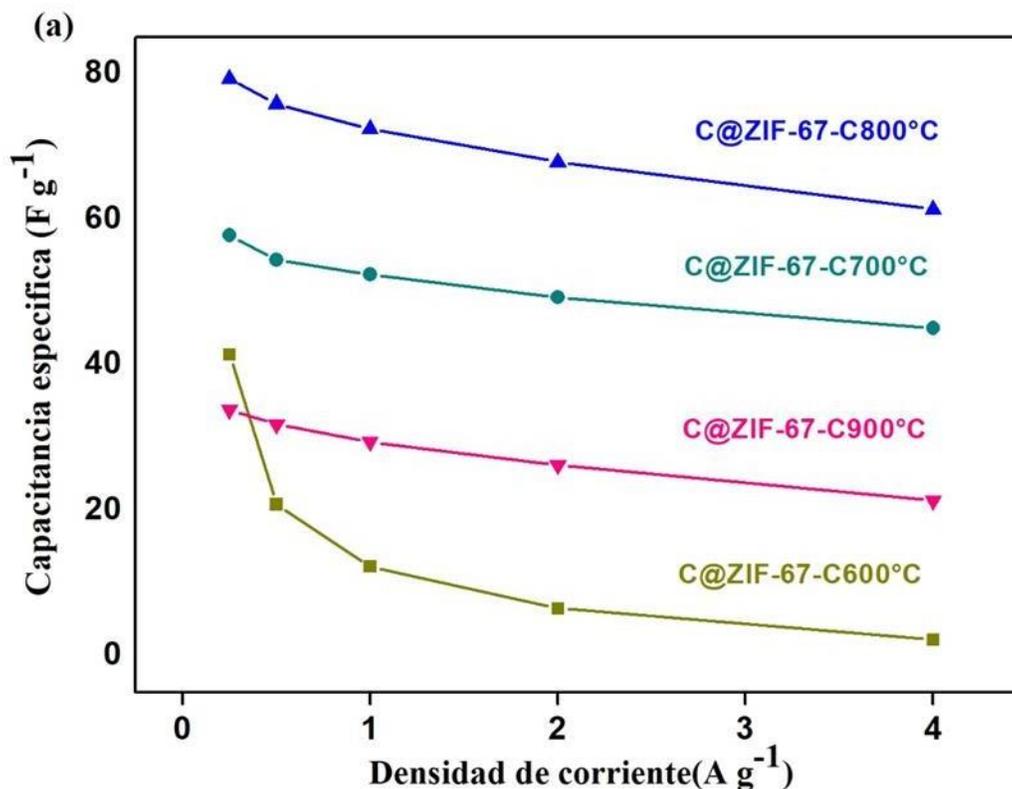


Figura 4.15 (a) Tendencia de la capacitancia específica de las muestras C@ZIF67-600C, C@ZIF67-700C, C@ZIF67-800C y C@ZIF67-900C en la técnica CDG.

Para poder determinar qué tan estables son las muestras después de varias descargas se estudiaron a través de la técnica voltametría cíclica, en ella se obtuvieron los gráficos (a,b,c,d) en la figura (**figura 4.16**) donde se muestran los voltamogramas bajo una velocidad de escaneo de 40 mVs^{-1} para antes y después de los 5000 ciclos y con una ventana de potencial de 0 a 0.8 V. Para la muestra (a) la capacitancia antes de los 5000 ciclos fue de 12.47 F g^{-1} y después de 5000 ciclos de 12.81 F g^{-1} , para la muestra (b) la C_p fue de 40.62 F g^{-1} antes y 44.66 F g^{-1} después. La muestra (c) fue 56.25 F g^{-1} de C_p antes y 68.75 F g^{-1} después, la muestra (d) presentó una C_p de 22.23 F g^{-1} antes y después 23.465 F g^{-1} , lo cual nos indica que existe un buen rendimiento electroquímico y buena retención de capacitancia de la muestra y que, incluso, mejora a través de las descargas, asimismo se puede observar cómo la forma del voltamograma tiene una diferencia muy pequeña.

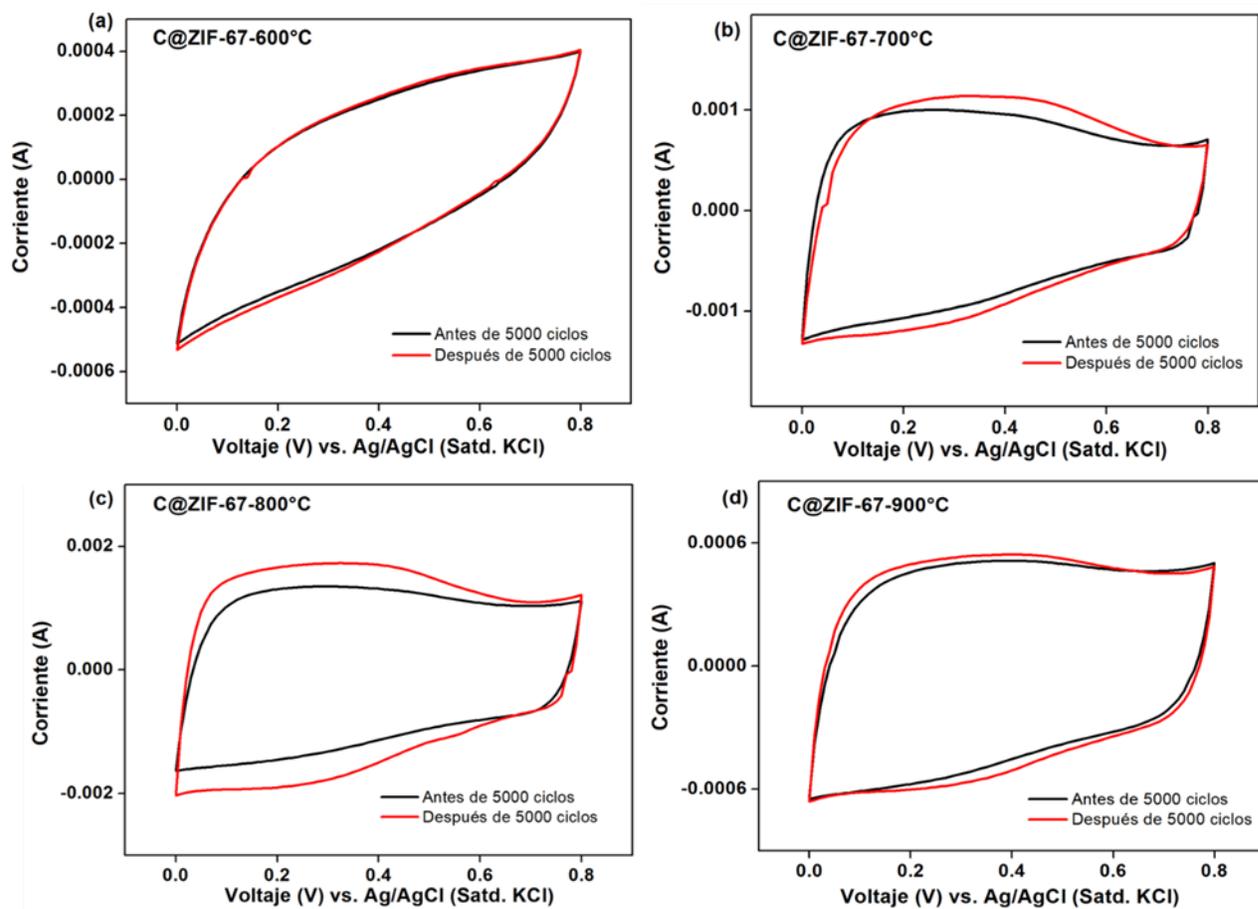


Figura 4.16 estabilidad electroquímica después de 5000 ciclos bajo la técnica de voltametría cíclica.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

El ZIF-67 fue sintetizado exitosamente obteniendo unos cristales con la forma dodecaédrica rómbica uniforme esperada la cual confirmamos a través de la técnica de caracterización SEM (scanning electron microscope) y DRX (difracción de rayos x).

El contenido de cobalto en el ZIF-67 es un factor que disminuye la cantidad de iones con los que nuestro material puede interactuar, por lo tanto, fue necesario una remoción de cobalto exitosa con una solución ácida.

La remoción de cobalto que se logró remover fue suficiente para tener una mayor capacitancia a pesar de no haber sido una remoción completa.

El carbón derivado de ZIF-67 obtenido presenta propiedades adecuadas para su desarrollo en sistemas de almacenamiento de carga, mostrando una superficie porosa, baja resistividad eléctrica, buena conductividad eléctrica y gran área superficial, siendo 800°C la temperatura óptima de calcinación ya que el carbón obtenido bajo este parámetro presentó una capacitancia superior. Sin embargo, la tendencia de la capacitancia específica de carbón derivado del ZIF-67 no es aun clara, por eso requieren más estudios con respecto a las propiedades que presenta este tipo de materiales.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda utilizar ácido fluorhídrico en la remoción de cobalto para un proceso más rápido.

Se requiere realizar más pruebas electroquímicas para un mejor estudio de la tendencia del material ZIF-67, ya que a pesar de lograr una capacitancia mayor en el ZIF-67 calcinado a 800°C, no muestra una tendencia que sea proporcional a los parámetros utilizados con todas las muestras.

Para un mejor estudio de las características del material ZIF-67 se recomienda la técnica de BET para conocer sus respectivas áreas superficiales.

Este tipo de materiales basados en carbón se pueden utilizar para fabricar un dispositivo en tiempo real.

REFERENCIAS

- Abolhassan Noori, M. F.-K. (2019). Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Chemical Society Reviews*, 1272-1341 .
- Bagotsky, V. (2006). *Fundamentals of electrochemistry*. New Jersey : Wiley and sons.
- Berger, H. H. (1972). Contact Resistance and Contact Resistivity. *The electrochemical society*, 119.
- Bhatti, P. T. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors . *Energy conservation and managment* , 2901-2912.
- Binling Chen, Z. Y. (2014). Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of materials chemistry*.
- By William S. Hummers, J. a. (1957). Preparation of Graphitic Oxide . *the Baroid Division, National Lead Company* , 1339 .
- Celine Largeot, C. P.-L. (2008). Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor . *ACS publications* , 2730-2731.
- Cheng, S. P.-M. (2012). The reduction of graphene oxide . *ScienceDirect* , 3210-3228.
- Conway, B. E. (1999). Electrochemical supercapacitors . En B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors* (págs. 11-15). New York: Plenum Publishers.
- D.Zafirakis, J. K. (2007). Optimum energy storage techniques for the improvement of renewable energy sources-based electricity generation economic efficiency. *Energy* , 2295-2305.
- Daniel R. Dreyer a, S. P. (2010). The Chemistry of graphene oxide . *Royal Society of chemistry* , 228-240 .
- Dennis Sheberla, J. C.-J.-H. (2017). Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *nature materials* , 220-224.
- Donald T. Sawyer, A. S. (1995). *Electrochemistry for Chemists* . Wiley .
- Garche, M.-M. J. (2002). New materials for supercapacitors. *power sources* , 182-188
- .

- Gogotsi, P. S. (2008). Materials for electrochemical capacitor. *Nature materials* , 845-851.
- James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks . *Royal Society of Chemistry* , 276-288
- Jilei Liu, J. W. (2017). Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. *Advance Science* .
- Jingcheng Zhang, a. Y. (2018). N-Doped hierarchically porous carbon derived from heterogeneous core-shell ZIF-L(Zn)@ZIF-67 . *Royal Society of Chemistry* , 6719-6722 .
- Jingcheng Zhang, a. Y. (2018). N-Doped hierarchically porous carbon derived from heterogeneous core-shell ZIF-L(Zn)@ZIF-67. 6719-6724.
- José Juan González Márquez, M. G. (2018). 10 Regulation of Electricity Storage, Intelligent Grids, and Clean Energies in an Open Market in Mexico. *Innovation in energy law and technology: Dynamic solutions for energy transitions* , 172–190 .
- Jose, B. P.-C. (2021). Understanding electrochemical capacitors with in-situ techniques. *Renewable and sustainable energy reviews* .
- Junfeng Qian, F. S. (2012). Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*, 220-222.
- Ladányi, Z. D. (2018). Demands on energy storage for renewable power sources. *Journal of energy storage* , 250-255.
- Mai, P. Y. (2016). Electrochromic energy storage devices . *Materials Today*, 394-402 .
- martínez, C. D. (2021). Clean energy transition in Mexico: Policy recommendations for the deployment of energy storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* .
- Miller, A. B. (2010). Testing of electrochemical capacitors: Capacitance, resistance, energy density, and power capability. *Electrochimica Acta* , 7538-7548 .
- Nagy L. Torad, [. b. (2014). Electric Double-Layer Capacitors Based on Highly Graphitized. *Mesoporous Materials*, 1-7.
- Pathak, R. K. (2010). Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* .

- Pawan Sharma, T. B. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and management* , 2902-2910.
- Pedraz, A. R. (2020). Graphene oxide and reduced graphene oxide-based scaffolds in regenerative medicine . *Science Direct* .
- Peter T. Kissinger, W. R. (1983). Cyclic Voltammetry . *Journal of Chemical education*.
reddit.com. (s.f.). Obtenido de https://www.reddit.com/r/chemhelp/comments/s0gjfo/how_do_metal_organic_framework_mofs_work_what_are/
- S/A. (s.f.). *nanografi.com* . Obtenido de *nanografi.com* : <https://nanografi.com/blog/what-is-the-difference-between-graphene-oxide-and-reduced-graphene-oxide/>
- Sánchez González, J. S., & Álvarez Centeno, T. (2011). The role of the electric conductivity of carbons in the electrochemical capacitor performance. *DIGITAL.CSIC*, 176-180.
- Sanliang Zhang, N. P. (2015). Supercapacitors Performance Evaluation. En N. P. Sanliang Zhang, *Advance energy materials* .
- Tathagata Kar, S. G.-G. (2021). Layered Materials and their heterojunctions for supercapacitor applications: a review . *Critical Reviewers in solid state and materials sciences* , 357-388 .
- Vijaykumar V. Jadhav, R. S. (2020). Electrochemical Supercapacitors: History, Types, Designing Processes, Operation Mechanisms, and Advantages and Disadvantages. *Bismuth-Ferrite-Based Electrochemical Supercapacitors* , 11-36.
- Welchen Hong, B. C. (2020). Double transition-metal MXenes: atomistic design of two-dimensional carbides and nitrides. *Research Gate*.
- Yanna Guo Jing Tang, R. R. (2017). Effect of Various Carbonization Temperatures on ZIF-67 Derived. *The Chemical Society of Japan*, 939–942.
- Yu, C. L. (2021). MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications . *Science Direct*.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

DRA. MARIA DE JESÚS CRUZ CARRILLO
DR. MOHAN KUMAN KESARLA
DR. FABIÁN JESÚS RENDÓN HERNÁNDEZ
MTRA. MARÍA DEL CARMEN PÉREZ REDONDO
Q.I. JESÚS DÍAZ HUERTA
P R E S E N T E

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEI y CONACYT
SGI certificado en la norma ISO 9001:2015 e ISO 21001:2018

FORMA T-4A
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR

Cuernavaca, Mor., a **21 de junio de 2023**

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de **TESIS**

Titulado:

ESTUDIO DE CAPACITANCIA ELECTROQUÍMICA DE ZIF67 CARBONIZADO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Que presenta la **C. KARLA ITZEL CALDERÓN NAVA**

Del programa educativo de: **QUÍMICO INDUSTRIAL** de la **FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

Para obtener el grado académico de: **LICENCIATURA EN QUÍMICO INDUSTRIAL**

Dirigido por: **DR. MOHAN KUMAN KESARLA**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Firmado electrónicamente

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	FIRMA
	DRA. MARIA DE JESÚS CRUZ CARRILLO	
	DR. MOHAN KUMAN KESARLA	
	DR. FABIÁN JESÚS RENDÓN HERNÁNDEZ	
	MTRA. MARÍA DEL CARMEN PÉREZ REDONDO	
	Q.I. JESÚS DÍAZ HUERTA	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/dco
Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209,
Tel. (777) 329 7000, Ext. 7039, fcqei@uaem.mx



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023



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:2023-06-21 16:58:10 | Firmante

Nc9og37OoqZr95cg67IIOmENDNLN2JI8T7kZKI795taU8hKfnj31ZTqDdzwrkqfoPN4qmMh3J8PH+k7IWtpPMuo4p2L1J+i64CmX8kmLfaGCg18ZsvPJ3+HkW7WJdTU0AG+nL19en2waBBti7iuY599p5HB2ZjOdXTi17Bucrt6Upt++j25722KP1G3x1GDEIj2HC29J100cTV3teXgHxEnn076pCEO92G/Wt89fC8MSyv7KzxAhKmgVd6eTSHp3a+7T6W7MlnDDBty2pSI017VKeDZQIQE84TQfDQ5IAgqC2RAqTixcA2Ss0IS8FJtoLMeJ/1cP7PmssNlrOTBQ==

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



[RvcIWmfgi](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/K33kPucxHW3HRRFDxATzaoB3ljirQbmX>





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

MARIA DEL CARMEN PEREZ REDONDO | Fecha:2023-06-23 14:24:00 | Firmante

IIRA0C5IoVPHXEE8Q+5x89cacuuDjadBgbUUCNYpPVOUqUARpaifJYR/nv706gn+o5qw9R3OXzivviCwPrNjY0m5ShG+sC4dTuoFicKaolcGximhncK95hnLirRjKHtYFav9H7oKelMO4R1tjzU3DPH7p9W7mmgtWuqLxX4vXDN/Dj3/QQgKhlxsjHlabsIU+ckhbzOOJhbFkOn/gAfx9ABv4FEjPfeVvjCOCFcoKRANzmVWOkNYMrcfZXIRgmafiHB4egbaGbWTu2UpXlb0eVirKAn7Lx8yVURQDvOifBgyBiEcbL7MaQIMF700oRnAZakNPE8OHqjH+57Yn9dw==

MOHAN KUMAR KESARLA . | Fecha:2023-06-27 07:14:12 | Firmante

su4CRwGav3u917C67irZNC2OvRGFzcvGdTO7P8HSrGtVLTNnRn4ZVUf53OcnlxEHgtqsAOcddBxlkWSEBCCmt7DOZmqTAAx+szlfqJQ8m1LKFJkWEgGeBCKSJQKYaDsTqz8gZC9laG8FD51LYQ7DMbhmhDV0A/9FRgA9ccelBe6/6Aem3fUVIIIN9vvs0tLrsgf74WUdK/QLpIXWGHoCR0emRBs2laQ/jouAu4FxoSD9Z/5W0tcDsDBTKnK4SBRvK+q26G51Xv+CC69XqPw1ik2+XNe39GfRoaAfHDBPX+CrDc3YD1Wrer+RyE7NhCq39wGq1+4EQaxBiP/kl7z6g==

FABIAN JESUS RENDON HERNANDEZ | Fecha:2023-08-15 00:51:58 | Firmante

LT3M9mNQTNsEusvWVD47GJ7vQIT02DPPxLo3AGkvsVE5p0Zl/al3jRc90dp94mDJe0N3ekzByl5ZQ4A8QF1cufVnixqVLDb2XUuTOR7skXvHp+dake4dcYaT2n2C99XRnYBqXraq9zxKlm+TzYrLTGug0Cd0STOC3ISSvkJbkt4MtWjkjgB7U9gg8aEXPZjqOzU6Elo9TGSgCkT7YwmpdQl6imYMIKl142sfWf54LQwYUT5glsMmltVaOxicF1OZf7F5GPn0jh6+aKloqsSB8MUhorqY06cUc/2y7OKFk7O8vXkywoHdJkzcc1nFAn6/6lGoQjvfyQSWu1u0Dc0A==

MARIA DE JESUS CRUZ CARRILLO | Fecha:2023-08-16 16:36:48 | Firmante

V8qFCV6PWWhdgpCuoC0QEKEUADLLQTLNJOu3Yi9RWAEQYEAZO56Ps7++upb7d2+0JrFO/LbyzTx1u/wNAvWklY2uWPhXCshCMZ+O5etXBWacBUN29tZ3JYC5gs+qjuY58ywjjaKt/3rKU3g8MyBdB0rIEKG1G6lcaUACcltP8x+mmXtzfu23kOur1iJ7S+rwryZkqeS6LXaTenMoLzTBx7Ts6p4wWyVwomTsKeyM/VGBH/8tCtBaG38KgUMFV2l+8jULdyCvIT33Y6X7z0xJp1/vSNwibw3zMKETawwRRUwmBocfXfhVQIWorifVRHxp/fv127cqc1gZMJ4Ug==

JESUS DIAZ HUERTA | Fecha:2023-08-16 16:52:06 | Firmante

PjugWUMUCFVx2+fSPY+Mm+HgkiED4SQYUpMaUTDBYteqmMjN9TA80l3hYVnePDK+UVdpv9hPue3lKeGk/rklkaQJEGvaJcZOMJ+dLU7MmwLebs7MxgY8LDp5Scuuv4rvdfa+O8ObCkx/vm/oOETb8CZ9FUo13ITXbZ8BdtU2S72qZhMRX6wrje7R2tyJ2AiOZVJvl4QuqQ8ldjib29vSn91M8j+q974+OUMWxoyZVhIXM5p4/clclaFaElpwFxFieMZp/OkgF/tglOG0pp6zKUosXsXhsOixEJPwhU2+KJuQMNTiAHV91b/7OZv10dbflgQgNpWtGfQyWF+f7Mu0Shg==

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



xvP7ai6SJ

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/5m8a7GKrl3fivLnRaEOaCHyeHt5eIR3>

