

Modificación de sustratos tridimensionales a base de carbono con materiales enrejados metal-orgánicos para su aplicación en almacenamiento de energía

Natalia Patricia Páez Sánchez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Ingeniería de Materiales

Directores

Elcy María Córdoba Tuta

Dra. En Ciencia y Tecnología de Materiales

Juvencio Vazquez Samperio

Dr. En Tecnología Avanzada

Codirector

Próspero Acevedo Peña

Dr. En Ciencias

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Maestría en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga, Colombia

2023

Dedicatoria

El presente trabajo es enteramente para mi familia, cada uno de ellos aportó en gran medida a la realización de este estudio de posgrado, y, por ende, a la escritura de este libro de tesis. Es también mérito de quienes ahora me acompañan en el plano espiritual, quienes me enseñaron que dentro de la pérdida hay mucho de ganancia y que no todo lo que se ama se ve.

Para mis abuelos quienes, a pesar de no estar presentes de forma física, me acompañaran eternamente con sus enseñanzas que se repiten constantemente en mi mente. Para la tía y tío que ya no se encuentran, pero me dieron las herramientas para forjar mi carácter, y la motivación para seguir estudiando. Para las tías y tíos que siguen a mi lado y no permiten que nunca nada me falte. Para mis padres que perseveran día a día para demostrarme que estarán presentes en cada escalón que decida afrontar. Para mis primos que son la alegría de mis días, y mis referentes de vida. Y para mi hermana que sigue siendo indudablemente el motor de mi existencia.

Este trabajo también es para las amistades inquebrantables que me han acompañado a lo largo del camino, las viejas y las nuevas, en especial, a las amigas que a pesar de las distancias no dejan de ser una red de apoyo en todos los aspectos de la vida. Por ustedes también se logran grandes hazañas.

Agradecimientos

Este proyecto no habría sido posible sin la colaboración de mi directora de tesis Elcy Córdoba, mi director Juvencio Vázquez y mi codirector Próspero Acevedo. Ellos apoyaron todas las etapas atravesadas con su conocimiento y paciencia, siempre prestos a aportar en mi formación integral. No me queda sino desearles que su buena disposición les sea retribuida con éxitos y prosperidad.

Se extienden los agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander (UIS), Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales (IMET) por el crédito condonable otorgado, que hizo posible la realización de los estudios de Maestría. Así mismo se agradece a la IMET-UIS y a la Vicerrectoría de Investigación (VIE-UIS) por la financiación de una estancia de investigación de corta duración en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, CICATA – Legaria, ubicado en el Laboratorio Nacional de Almacenamiento y Conversión de Energía, LNCAE, en la Ciudad de México, México.

Se agradece también el acceso a las instalaciones y recursos de investigación disponibles en el LNCAE, patrocinados por el proyecto 279953, al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT – UIS) y al Grupo de Investigaciones en Minerales, BioHidrometalurgia y Ambiente (GIMBA – UIS). Esta investigación recibió apoyo económico del CONACYT a través del proyecto A1-S-9877, SECTEI a través del proyecto SECTEI/185/2021, y del SIP-IPN a través del proyecto 20221620. Así también se agradece al Profesor Miguel Ángel Aguilar Frutis, quien facilitó las instalaciones y equipos experimentales para la caracterización eléctrica.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Fundamentación teórica: Antecedentes y Justificación	16
1.1 Configuración de los EESDs	17
1.2. Sustratos a base de carbono	19
1.3 Enrejados metal-orgánicos (MOF) y Enrejados de imidazol zeolíticos (ZIF).....	22
1.4 Efecto sinérgico entre materiales para EESDs.....	25
1.5. Hipótesis de la investigación	28
2. Objetivos	29
2.1 Objetivo General.....	29
2.2 Objetivos Específicos.....	29
3. Metodología	30
3.1 Síntesis de la espuma porosa tridimensional a base de carbono (CPF 3D)	30
3.2. Síntesis de los MOF/ZIF y recubrimiento de la CPF 3D.....	31
3.2.1 Síntesis solvotermal	31
3.2.2 Síntesis por deposición electroquímica.....	32
3.2.3 Síntesis por precipitación química	32
3.3 Caracterización fisicoquímica.....	33
3.4 Caracterización electroquímica.....	34
3.5 Ensamblaje del EESD:	36
4. Discusión de resultados.....	40
4.1 Evaluación de la influencia de la temperatura de calcinación en la obtención de CPF 3D	40

4.2 Selección de la temperatura de calcinación para obtención de la CPF 3D.....	58
4.3 Evaluación de procesos de recubrimiento de la CPF 3D con ZIF: Ensamble y evaluación de EESDs simétricos.....	60
4.4 Ensamble y evaluación de EESDs asimétricos CPF 3D//CPMF Ni-ZIFx5.....	64
4.5 Selección del dispositivo de comportamiento sinérgico e híbrido tipo HSCs	79
5. Conclusiones	83
Recomendaciones	85
Referencias Bibliográficas	86
Apéndices.....	99

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Diámetro promedio de poro y espesor de ligamento estimado a partir de la Microscopía 3D</i>	45
Tabla 2 <i>Contenido relativo de los principales elementos presentes en las MS calcinadas a diferentes temperaturas, obtenidos por XPS</i>	47
Tabla 3 <i>Propiedades electroquímicas exhibidas por los dispositivos representativos de la investigación, con electrodos de CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5].</i>	80

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Esquema de procesos de carga (A) y descarga (B) de una celda electroquímica.</i>	17
Figura 2 <i>Diagrama de Ragone para distintos EESDs</i>	18
Figura 3 <i>Variaciones de masa y volumen exhibidas por las plantillas de MS al ser calcinadas a diferentes T°C.</i>	41
Figura 4 <i>Diagrama TGA de la MS y Estructura teórica propuesta para su transformación al ser calcinada.</i>	43
Figura 5 <i>Micrografías tomadas mediante microscopía óptica 3D de la MS a distintas T°C de calcinación</i>	45
Figura 6 <i>Espectro XPS para las muestras obtenidas de la calcinación de MS a diferentes Temperaturas.</i>	49
Figura 7 <i>Espectros FTIR y RAMAN para las muestras obtenidas de la calcinación de MS a diferentes temperaturas.</i>	51
Figura 8 <i>Respuesta electroquímica de los dispositivos simétricos ensamblados a partir de MS calcinadas a diferentes temperaturas, medidas mediante ensayos CV y EIS</i>	55
Figura 9 <i>Respuesta Electroquímica de los dispositivos simétricos ensamblados a partir de muestras MS-T°C registradas mediante ensayos GCD.</i>	57
Figura 10 <i>Respuesta electroquímica de los dispositivos simétricos ensamblados a partir de CPMF con ZIF</i>	64
Figura 11 <i>Respuesta electroquímica de los dispositivos asimétricos ensamblados a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5</i>	67

Figura 12 *Respuesta Electroquímica de los dispositivos asimétricos ensamblados a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5 registradas mediante ensayos GCD* 70

Figura 13 *Contribuciones de procesos rápidos y de procesos difusivos en los dispositivos ensamblados a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5*..... 73

Figura 14 *Espectro XPS y FTIR para las CPMF con Ni-ZIFx5* 78

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Comparativo de las propiedades electroquímicas de los materiales recientemente estudiados para EESDs.	99
Apéndice B. Diagrama ilustrado de la metodología experimental del proyecto.	101
Apéndice C. Respuesta de la CPF 3D y la CPMF con Co-MOF mediante el método solvotermal. (A) CV. (B) CV evidenciando la necesidad de activación del Co-MOF sobre la CPF 3D.	102
Apéndice D. (A) CV, (B) “Rate Capability” y (C) Diagrama Nyquist, a partir de ensayos CV y EIS realizados en las CPMF con Zn-MOF variando el tiempo de deposición electroquímica.	102
Apéndice E. (A) CV y (B) “Rate Capability”, de las CPMF con Ni-MOF, Co-MOF y Ni/Co-MOF mediante deposición electroquímica durante 600 s. Espectros Raman empleados en las CPMF (C) con Ni-MOF (1:0), (D) con Ni/Co-MOF (3:1), (E) con Ni/Co-MOF (1:1) y (F) con Co-MOF (0:1).	103
Apéndice F. ZIF obtenidas mediante método mecanoquímico. (A) CV y (B) “Rate Capability”, entre CPMF con ZIF (Zn, Co) a diferentes tiempos de deposición, y CPMF con Zn-MOF por deposición electroquímica a 600 s. (C) CV y (D) “Rate Capability”, entre CPMF con ZIF Ni y Co.	105

Acrónimos y Términos

2D: bidimensional.

3D: tridimensional.

2MI: 2-metilimidazol. Ligante orgánico caracterizado por un anillo aromático de 5 átomos de imidazol.

ATP: método de reflectancia total atenuada, aplicado en FTIR.

BATs: baterías. Dispositivos con mecanismo de almacenamiento de energía determinado por procesos redox faradaicos, procesos lentos o controlados por la difusión.

CAE: modo de energía constante del analizador XPS.

CE: contraelectrodo.

CNT: nanotubos de carbono.

CPF 3D: espuma porosa 3D a base de carbono, obtenida de la calcinación de esponjas de melamina a 1000 °C escogida como temperatura ideal.

CPMF: espuma porosa a base de carbono, obtenida mediante la calcinación de esponjas

de melamina a 1000 °C y modificadas mediante el recubrimiento de un MOF/ZIF.

CV: Voltametría cíclica.

DLSCs: supercapacitor de doble capa.

DMF: dimetilformamida.

DSC: calorimetría diferencial de barrido.

e⁻: electrón/electrones.

EESDs: dispositivo de almacenamiento electroquímico de energía.

EIS: espectroscopía de impedancia electroquímica.

ESR: resistencia en serie del dispositivo o equivalent series resistance en inglés.

FTIR: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

GCD: ensayo de carga y descarga galvanostática.

GLU: ácido L-glutámico.

GO: óxido de grafeno.

GS: esponjas de grafeno.

HSCs: supercapacitor híbrido. Dispositivo con mecanismo de almacenamiento de energía híbrido entre un SCs y una BATs.

MIL: Materials of Institute Lavoisier. Nombre patentado para MOF de Al o Fe con uso de TPA.

MOF/ZIF: enrejados metal-orgánicos/enrejados de imidazol zeolítico.

MS: esponjas de melamina.

NF: espuma de níquel.

NQ: Nitrógeno grafitico. Posee 3 átomos de carbono colindantes.

N6 y N5: nitrógeno piridínico y nitrógeno pirrólico, respectivamente. Poseen 2 átomos de carbono colindantes.

PU: poliuretano.

RE: electrodo de referencia.

rGO: óxidos de grafeno reducido.

RVC: carbón vítreo reticulado.

SCs: supercapacitor. Dispositivo con mecanismo de almacenamiento de energía

determinado por procesos rápidos, capacitivos, de doble capa eléctrica, entre otros no controlados por la difusión.

SSA: área superficial específica.

SUBs: estructura secundaria de construcción. Estructura que conforma la MOF/ZIF, generalmente se les denomina así a los ligantes orgánicos preferenciales en los métodos de síntesis.

T-M: metal de transición.

TGA: análisis termogravimétrico.

TPA: ácido tereftálico. Ácido con presencia del grupo carboxilo, por ejemplo, el ácido dicarboxílico es un ácido tereftálico.

UiO: Universite i Oslo. Nombre patentado para MOF de Zr o Hf con uso de TPA.

WE: electrodo de trabajo.

XPS: espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos-X.

Resumen

Título: Modificación de sustratos tridimensionales a base de carbono con materiales enrejados metal-orgánicos para su aplicación en almacenamiento de energía*

Autor: Natalia Patricia Páez Sánchez**

Palabras Clave: Almacenamiento de energía, Esponjas de melamina, MOF, Supercapacitor híbrido, ZIF

Descripción: En busca de suplir la demanda energética creciente y disminuir los problemas de contaminación ambiental asociados a esta, diversos materiales para la fabricación de electrodos de dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía han sido estudiados. En este proyecto se presenta como candidato un material 3D poroso a base de carbono, obtenido de la calcinación de plantillas de esponjas de melamina (CPF 3D). Se evaluó la influencia de la temperatura de calcinación (600, 800, 900, 950, 1000, 1200, 1400 °C) en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del sustrato y se seleccionó como temperatura de calcinación 1000 °C, en la cual el sustrato obtenido (CPF 3D) exhibe alta potencia y energía específica (1,824.20 W/kg y 4.64 Wh/kg) y retención de la capacitancia cercana al 100% luego de 10,000 ciclos de carga/descarga ($\approx 60 \text{ F/g} - 1 \text{ A/g}$). Posteriormente la CPF 3D se modificó mediante precipitación química con uso de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.05M) y 2MI (1:5) como precursor iónico y ligante orgánico (CPMF [Ni-ZIFx5]). La caracterización mediante XPS confirmó la formación de la MOF tipo ZIF. Finalmente, se ensambló un dispositivo asimétrico empleando la CPF 3D y la CPMF [Ni-ZIFx5] como electrodos de igualdad másica, negativo y positivo, respectivamente. El dispositivo exhibió un comportamiento tipo supercapacitor híbrido (HSCs) con una potencia y energía específica de hasta 2,871.30 W/Kg y 11.43 Wh/kg, resistencia a la transferencia de carga máxima de $0.01 \Omega/\text{g}$, retención del 98.82% de la capacitancia inicial (28.08 F/g) hasta 5 A/g y retención del 96.12% de la capacitancia inicial (20.27 F/g - 1 A/g) posterior a 1,000 ciclos de carga/descarga. Se determinó que mediante la metodología propuesta es posible obtener un material a base de carbono a partir de esponjas de melamina y modificados con MOF tipo ZIF que muestre un comportamiento sinérgico para ser utilizado como electrodo en dispositivos tipo HSCs.

*Trabajo de Grado de Maestría

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Elcy María Córdoba Tuta – Dra. En Ciencia y Tecnología de Materiales. Director: Juvencio Vazquez Samperio – Dr. En Tecnología Avanzada. Codirector: Próspero Acevedo Peña – Dr. En Ciencias.

Abstract

Title: Modification of three-dimensional carbon-based substrates with metal-organic frameworks materials for their application in energy storage*

Author(s): Natalia Patricia Páez Sánchez**

Key Words: Energy storage, Hybrid supercapacitor, Melamine sponges, MOF, ZIF.

Description: To satisfy the ever-growing energetic demand and reduce environmental contamination associated with it, numerous materials to be used as electrodes for electrochemical energy storage devices have been studied. In this project, a 3D porous carbon-based material is presented as a candidate, obtained from the calcination of melamine sponge templates (CPF 3D). The Influence of calcination temperature (600, 800, 900, 950, 1000, 1200, 1400 °C) on the physicochemical and electrochemical properties of the obtained substrate was evaluated and 1000 °C was selected as calcination temperature, at which, the obtained substrate (CPF 3D) exhibits high specific power and energy (1,824.20 W/kg and 4.64 Wh/kg) and a capacitance retention close to 100% after 10,000 charge/discharge cycles (≈ 60 F/g – 1 A/g). Subsequently, the CPF 3D was modified by chemical precipitation using $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.05M) and 2MI (1:5) as ionic precursor and organic ligand (CPMF [Ni-ZIFx5]). XPS Characterization confirmed the formation of the ZIF-type MOF. Finally, an asymmetric device was assembled using the CPF 3D and the CPMF [Ni-ZIFx5] as negative and positive mass equality electrodes, respectively. The device exhibited hybrid supercapacitor (HSCs) behavior with a specific power and energy of up to 2,871.30 W/Kg and 11.43 Wh/kg, maximum charge transfer resistance of 0.01 Ω /g, retention of 98.82% of initial capacitance (28.08 F/g) up to 5 A/g and 96.12% retention of initial capacitance (20.27 F/g – 1 A/g) after 1,000 charge/discharge cycles. It was determined that through the proposed methodology it is possible to obtain a carbon-based material from melamine sponges and modified with ZIF-type MOF that shows a synergistic behavior to be used as an electrode in HSCs-type devices.

*Master's Thesis.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Magister in Materials Engineer. Director: Elcy María Córdoba Tuta – Dra. En Ciencia y Tecnología de Materiales. Director: Juvencio Vazquez Samperio – Dr. En Tecnología Avanzada. Codirector: Próspero Acevedo Peña – Dr. En Ciencias.

Introducción

El consumo energético per cápita en el mundo aumenta anualmente alrededor de un 5.3%, y se ha convertido en un referente para la medición del nivel de industrialización de un país. Tal aumento en la demanda energética ha acrecentado la distribución y utilización de fuentes energéticas no renovables como los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Las fuentes energéticas no renovables aportan en el incremento de la polución, generación de gases de efecto invernadero y contaminación medioambiental (1–5). Adicionalmente, los avances tecnológicos que traen aplicaciones de interés, tales como, sistemas de asistencia eléctrica en vehículos eléctricos, sistemas de telecomunicaciones digitales, dispositivos portátiles de energía, entre otros, aportan al incremento del consumo energético (6,7).

Procurando suplir la demanda energética creciente, disminuir la contaminación ambiental y facilitar el acceso a la energía eléctrica de diversos sectores poblacionales, es imprescindible la implementación de energías renovables y limpias (1,2,8). Tales energías, deben ser almacenadas para asegurar el suministro energético eficiente y convertirse en alternativas viables para ser distribuidas como las fuentes tradicionales (2,8).

Para este propósito se han desarrollado múltiples dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía (EESDs), destacándose los supercapacitores (SCs), los cuales son atractivos por su alta densidad de potencia, procesos de carga/descarga rápidos, largo ciclo de vida y alta estabilidad química; por su parte, las baterías (BATs) de todo tipo exhiben alta densidad de energía y gran capacidad de almacenamiento de carga (9–14). Una mejora para estos dos tipos de dispositivos se alcanza con el desarrollo de supercapacitores híbridos (HSCs), también llamados supercapaterías, los cuales combinan ambos mecanismos de almacenamiento energético,

aportando una alta densidad tanto de potencia como de energía, capacidad de carga/descarga rápida, estabilidad cíclica y alta capacitancia específica, características que deben ir acompañadas de procesos de obtención económicos y optimizables (11–13).

En pro de mejorar y/o desarrollar nuevos EESDs, es necesaria la innovación de materiales para los electrodos empleados en dichos dispositivos, que son finalmente quienes, dependiendo directamente de su morfología, estructura, naturaleza química y configuración, determinan el mecanismo de almacenamiento energético y demás propiedades (5,13,15,16).

Los electrodos utilizados convencionalmente en los EESDs están conformados por materiales activos en polvo, que deben ser soportados en un sustrato conductor mediante la adición de aglomerantes. Esta configuración incrementa la resistencia en serie del dispositivo (ESR), disminuye la densidad de potencia y la capacidad de almacenamiento de energía. Una forma de resolver este problema es mediante el depósito del material activo directamente sobre la superficie del sustrato conductor (11,17–19).

Por otro lado, con el fin de aumentar el área activa en el almacenamiento de energía, se ha propuesto la fabricación de electrodos con estructura tridimensional (3D) porosa, que favorece el intercambio iónico y de masa en las reacciones redox, y disminuye la resistencia entre los materiales activos y el colector de corriente (2). Así mismo, el electrodo 3D debe poseer alta conductividad eléctrica, por tanto, las espumas carbonosas son candidatas destacadas, dado que pueden ser obtenidas monolíticamente con la estructura 3D porosa, incrementando el área superficial específica (SSA), la capacidad de almacenamiento de carga, la eficiencia y la estabilidad química y mecánica (18,20).

Las espumas carbonosas obtenidas a partir de esponjas de melamina (MS) han ganado reciente atención, resaltando por sus propiedades mecánicas, como la flexibilidad y memoria de

forma, relacionadas con el alto contenido de nitrógeno en su estructura química (2). No obstante, es necesario mejorar características superficiales como la rugosidad y porosidad de los ligamentos internos; debido a la anterior, se ha propuesto la implementación de recubrimientos que aumenten el SSA, promuevan la mojabilidad y aporten a la capacidad de almacenamiento de energía (2,21).

Los enrejados metal-orgánicos (MOF) destacan entre los materiales empleados para la modificación superficial de electrodos, gracias a su versatilidad en la estructura cristalina (2D y 3D) y su naturaleza híbrida orgánica-inorgánica (13,16,22). Los MOF están compuestos por ligantes orgánicos que se coordinan con metales, usualmente de transición, que actúan como material activo en la superficie, aportando estabilidad cíclica, aumentando la capacidad de almacenamiento y favoreciendo el transporte iónico (23–25).

Con base en lo anterior, la presente investigación responde a la siguiente pregunta: ¿Al modificar con materiales MOF (Ni/Co) la superficie de sustratos 3D carbonosos obtenidos a partir de MS se obtiene un electrodo de comportamiento sinérgico con alta conductividad eléctrica, SSA, capacidad de almacenamiento de energía y con excelente retención de la capacidad después de 1,000 ciclos de carga/descarga galvanostática para su aplicación en HSCs?

1. Fundamentación teórica: Antecedentes y Justificación

La lluvia ácida, el envenenamiento de aguas y suelos, y la emisión de cerca del 75% de gases de efecto invernadero, son los principales problemas medioambientales derivados de la producción de energía eléctrica. Como estrategia de mitigación progresiva y eficaz de estos problemas, se ha planteado la implementación de fuentes renovables para la obtención de energía eléctrica. (2,26,27). Las energías renovables (energía eólica, hidráulica, geofísica, entre otras),

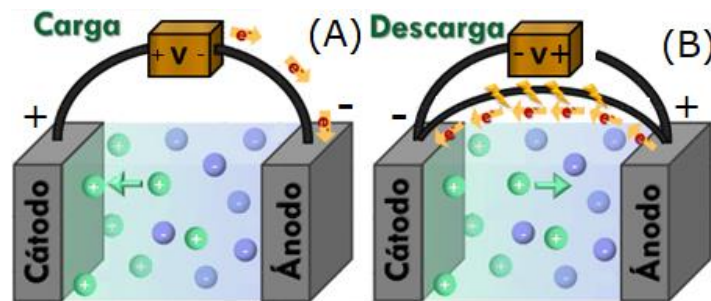
deben almacenarse para ser aprovechadas en cualquier lugar y tiempo. Por tanto, el almacenamiento energético constituye el primer factor de estudio, el cual se relaciona con el desarrollo de materiales para la fabricación de electrodos de EESDs (2,15,16).

1.1 Configuración de los EESDs

Entre los EESDs más comunes se encuentran las BATs, compuestas por una o más celdas electroquímicas, compuestas por dos electrodos (ánodo y cátodo) y un separador, todo esto inmerso en un electrolito y rodeados por un circuito eléctrico. En una celda electroquímica ocurren dos procesos (Figura 1): la carga, al “conectar” el dispositivo, o cerrar el circuito eléctrico permitiendo el paso de electrones (e^-) al ánodo de forma externa, mientras que los iones positivos del electrolito migran al cátodo; y la descarga, al “desconectar” el dispositivo, o abrir el circuito eléctrico de manera que se de uso a la energía almacenada, donde los e^- viajan por el circuito externo del ánodo al cátodo y los iones polarizan positivamente al ánodo.

Figura 1

Esquema de procesos de carga (A) y descarga (B) de una celda electroquímica.



Nota. Las imágenes muestran el flujo de iones y de e^- en una celda electroquímica.

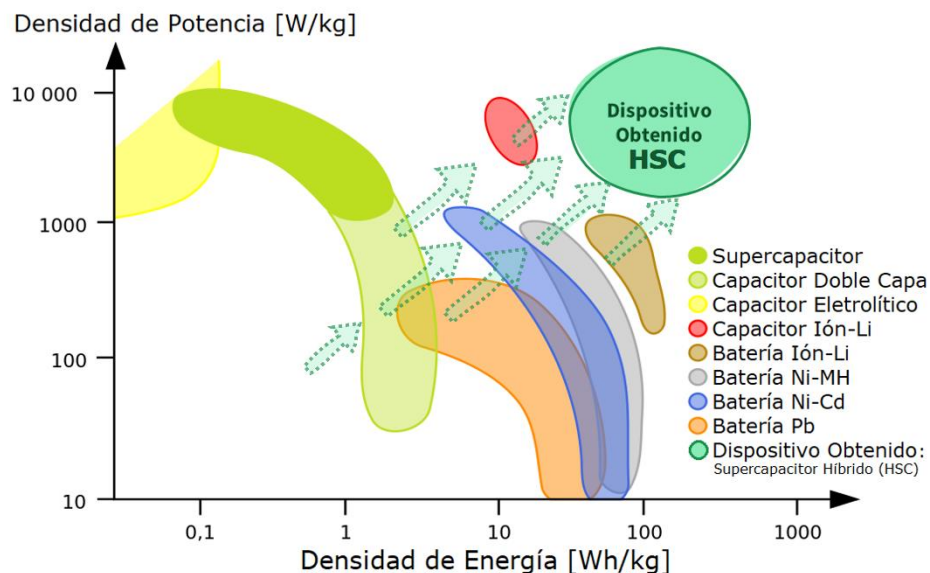
Las BATs exhiben alta densidad de energía y baja densidad de potencia, y su almacenamiento de energía está fundamentado en base a procesos redox faradaicos controlados por difusión, ver Figura 2. En contraste, otros EESDs como los SCs exhiben alta densidad de potencia y baja densidad de energía, empleando en cambio procesos rápidos, como el

almacenamiento de carga en doble capa eléctrica, producto de la interacción de iones en el electrolito con la superficie de los electrodos (1,12,18), o procesos pseudocapacitivos, que tienen un origen faradaico, pero al estar confinados principalmente en la superficie del electrodo, los convierte en procesos rápidos.

Los supercapacitores híbridos (HSCs), también conocidos como supercapaterías, nacieron con el objetivo de aprovechar las mejores características de estos dos dispositivos (BATs y SCs), y al mismo tiempo superar sus inconvenientes. Un HSCs consiste de un electrodo tipo capacitor y un electrodo tipo batería, donde el primero ofrece la potencia y el segundo aporta la energía. Obtener un EESDs que se comporte como un HSCs es el resultado deseado de este proyecto, y una meta recientemente perseguida en el campo de la investigación, de manera que se combinen los mecanismos de almacenamiento de energía a partir de procesos redox faradaicos de cinética rápida y de capacitancia electroquímica de doble capa, obteniendo un EESDs que exhiba alta densidad de energía y potencia simultáneamente (10,12,13,16,18).

Figura 2

Diagrama de Ragone para distintos EESDs



Nota. El gráfico identifica la zona del diagrama en la que debe ubicarse el comportamiento de un HSCs ideal, con la mayor densidad de potencia y de energía, superando BATs y SCs. Adaptado por la autora de: <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/680453/>

Las propiedades atribuidas al EESDs, tales como la densidad de energía y de potencia, la capacidad de almacenamiento de carga, conductividad y estabilidad cíclica, están directa y significativamente relacionadas con los materiales constituyentes de los electrodos (5,6,15,16,28). Como se mencionó previamente, el/los materiales implementados en los electrodos deben ser conductores, con obtención directa del material activo en el sustrato, preferiblemente 3D en pro de favorecer el transporte iónico y de masas durante las reacciones. Con base en estas exigencias, se han estudiado y desarrollado distintos candidatos, como los NiCo-MOF depositados sobre espumas de Ni (29), los ZnCo-MOF depositados sobre esponjas de grafeno (30), o los nitruros/carburos de metales de transición (T-M) mezclados con óxidos de grafeno reducido (rGO) y soportados en espumas de melamina ($Ti_3C_2T_x/rGO-MF$) (31), que a pesar de mostrar un aumento en la respuesta de capacitancia y buenas propiedades electroquímicas (ver Apéndice A), requirieron el incremento del SSA, mayor estabilidad cíclica y mejora en la conductividad respectivamente, defectos para los cuales se propuso en dichas investigaciones, el uso de sustratos conductores porosos a base de carbono con estructura 3D y conductores.

1.2. Sustratos a base de carbono

Los materiales a base de carbono son candidatos notables para su uso como electrodos de EESDs debido a su alta conductividad eléctrica, estabilidad química en diferentes soluciones y alta SSA (6,30,32). Entre los materiales a base de carbono explorados como sustratos para electrodos de EESDs se encuentran las esponjas de grafeno (GS), que, a pesar de proveer mayor portabilidad

y resistencia mecánica al sustrato, demandan incrementar el SSA y la capacidad de almacenamiento de energía (30).

Por otro lado, las nanoestructuras a base de carbono han atraído especial atención entre las estructuras carbonosas para EESDs. Los materiales con base de grafeno poseen múltiples sitios activos, alta conductividad eléctrica, son inertes en los procesos de carga/descarga y exhiben un comportamiento pseudocapacitivo (1). Los nanotubos de carbono (CNT) se han explorado en mayor medida como recubrimientos para otras estructuras que conformen el electrodo (19), y al ser materiales con base de grafeno, también exhiben las características previamente mencionadas, además de excelentes propiedades eléctricas y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, los CNT carecen de control en la distribución de tamaño de poros, tienen una estabilidad cíclica limitada, y necesitan ser soportados en un sustrato, lo que incrementa la resistencia a la transferencia de carga (1,19,33).

Como respuesta a estas limitaciones, otros materiales a base de carbono han sido estudiados, un ejemplo reciente y que presenta resultados prometedores son las espumas 3D de carbón vítreo reticulado (RVC), sobresalientes por su conductividad, y por alcanzar valores de capacitancia de hasta 20 mF/cm^3 en densidades de corriente de hasta 35 mA/cm^3 (19).

Las espumas 3D RVC han sido obtenidas mediante el método de réplica con plantilla de sacrificio, atractivo por la capacidad de copiar la distribución de tamaño de poro de la plantilla y transferirla al material carbonoso. Como plantilla para las espumas 3D RVC se han empleado esponjas poliméricas de poliuretano (PU) impregnadas con resinas de sacarosa (20), siendo un proceso económico y sencillo que permite la obtención del producto carbonoso directamente de la sacarosa (2), resultando en un material que incrementa los sitios activos para la transferencia de energía debido a su alta SSA, y disminuye la resistencia al flujo de masa, iones y electrones (11).

Otros precursores del material carbonoso en el método de plantilla de sacrificio, además de la sacarosa, pueden ser las resinas fenólicas y materiales con cadenas carbonadas, que al ser calcinados permitan la eliminación de la plantilla netamente en el proceso de calcinación o con la implementación adicional de ácidos o soluciones altamente alcalinas (1,2,11,18,20). Sin embargo, las espumas 3D RVC obtenidas, son rígidas, derivando en una falta de estabilidad cíclica y mecánica, y poseen baja capacitancia a altas densidades de corriente (11).

Como potencial solución, se ha planteado el uso de esponjas de melamina (MS) como plantilla precursora para obtener el material carbonoso 3D, con la ventaja de que estas son fuente de nitrógeno (N), lo que genera una espuma porosa a base de carbono (CPF 3D) dopada con N (19). Las MS son también conocidas como resina de melamina, es decir, esponjas co-poliméricas conformadas por melamina, y trazas de formaldehído y bisulfito de sodio; poseen muy baja densidad, flexibilidad y memoria de forma, porosidad cercana al 99%, baja toxicidad y son consideradas productos anti-llama de estructura nitrogenada (15).

El alto contenido de N en las MS favorece la obtención de un sustrato con buenas propiedades mecánicas como la flexibilidad y memoria de forma, propiedades que se conservan incluso luego del proceso de calcinación, confiriéndole resiliencia a la estructura 3D, aumentando así la estabilidad cíclica del sustrato y evitando su degradación física en los procesos de carga/descarga (34). Adicionalmente, las MS son plantillas y precursoras en simultaneo, lo que concede control en la distribución de tamaño de poro y exhiben las propiedades deseadas que se han obtenido de otros materiales carbonosos (1,2,15,34).

Las CPF 3D obtenidas a partir de MS prometen mejorar la transferencia de electrones (conductividad) debido a la presencia de N-Grafitico (NQ), así como el almacenamiento electroquímico de energía, dada la presencia de N-Piridínico (N6) y N-Pirrólico (N5), especies

producidas en el proceso de obtención gracias al contenido de N en la MS precursora, y en la atmósfera utilizada en dicho proceso (1,2,19). Así mismo, estas CPF 3D son menos densas, lo que posibilita la reducción en el peso del electrodo que pudiese producirse a partir de ellas.

Para electrodos fabricados con sustratos obtenidos a partir de la calcinación de MS se han registrado valores de capacitancia de hasta 221 F/g y 280.3 F/g a densidades de corriente de 0.5 A/g y 1 A/g respectivamente, reteniendo un 96% de esta a 5000 ciclos y 93% a 1000 ciclos de carga/descarga correspondientemente, siendo esta una mejoría notable en comparación al RVC previamente estudiado (2,19).

A pesar de las mejoras que pueden obtenerse al reemplazar la esponja precursora, se sigue requiriendo incrementar el SSA y la capacidad de almacenamiento de energía, propiedades que pueden modificarse mediante el uso de recubrimientos, o depósito de material en la superficie del sustrato carbonoso. El recubrimiento debe contar preferiblemente con la presencia de metales de transición (T-M) que favorezcan los procesos redox que no estén controlados por la difusión, que sean de fácil síntesis y además aporten a la estabilidad del sustrato obtenido. A partir de las exigencias presentadas, un posible material para ser depositado son los MOF (2,18).

1.3 Enrejados metal-orgánicos (MOF) y Enrejados de imidazol zeolíticos (ZIF)

Como se mencionó previamente los MOF son materiales con estructura cristalinas 2D y 3D, de baja densidad y alta porosidad que proveen una alta SSA y permiten bien sea la acumulación o el paso de iones y moléculas a través de sus poros, favoreciendo el transporte de carga e incrementando la conductividad y la difusión iónica (13,16,35–37). Estas estructuras están compuestas de ligantes orgánicos coordinados a centros metálicos, compuestos generalmente por T-M, que funcionalizan las superficies en función de la proporción en que se encuentren presente

con relación al ligante orgánico, modulando propiedades desde la porosidad, hasta la conductividad eléctrica o reactividad química (16,22,36,38).

Múltiples aplicaciones de los MOF se han registrado, además de emplearse en EESDs, también destacan al ser empleados en el almacenamiento de gas hidrógeno, desarrollo de sensores, aplicación de fármacos, remediación de aguas, entre otros. Sin embargo, los MOF por si solos carecen de conductividad eléctrica, estabilidad química y derivan en bajas densidades de corriente, debido a esto, es común que sean empleados en conjunto con materiales carbonosos para alcanzar un material de efecto sinérgico que supere los defectos mencionados (5,13,35,37,39).

Dependiendo de la combinación ligante orgánico/T-M, se obtendrá una familia particular o una subclasificación de los denominados MOF. Entre las familias estudiadas se encuentran los UiO*, MOF con centros octaédricos de Zr o Hf y ligantes di-carboxilatos lineales como el ácido tereftálico (TPA), que le permite a esta estructura una fácil modificación post síntesis para variar sus propiedades y aplicaciones. Los MIL** se forman por centros trivalentes de Al o Fe y ácidos carboxílicos, combinación que le proporciona poros hidrofóbicos propicios para aplicaciones de encapsulamiento de partículas (*UiO: Universitet i Oslo; **MIL: Materials of Institute Lavoisier (40)).

La subestructura más conocida de los MO son los ZIF, o enrejados de imidazol zeolíticos, denominados de esta manera por su notable parecido a las estructuras zeolíticas. Los ZIF poseen excelente SSA, naturaleza microporosa y una estabilidad química y térmica admirable, exhibiendo una notoria mejoría en el desempeño electroquímico por su aumento de la conductividad, comparable con carbones, polímeros conductores, entre otros (41). Adicionalmente, los ZIF son los MOF que exhiben menor densidad y rutas de síntesis más sencillas y escalables, preparados a partir de ligantes de 2-metilimidazol (2MI) y centros metálicos de Zn, Co/Ni, comprenden

aplicaciones biomédicas, en EESDs y dispositivos de almacenamiento de gases como el metano (40–42).

Generalmente, la construcción de los MOF sigue un patrón, utilizando iones metálicos de alto número de valencia (+3, +4) con ligantes base carboxilato, o iones de metales de transición de bajo número de valencia (+2) con ligantes base imidazolato. En ambos casos, las estructuras obtenidas son termodinámicamente favorables en comparación a aquellas obtenidas empleando moléculas o combinaciones diferentes (35). Los procesos empleados para esta construcción van desde la síntesis solvotermal, donde se exponen las sustancias precursoras a temperaturas entre 80 – 260 °C, bajo presión durante períodos de tiempo de 24 – 48 h, favoreciendo el rápido crecimiento de cristales con alta SSA. Otro ejemplo es la síntesis por microondas, la síntesis mediante uso de ultrasonido, o la síntesis por deposición electroquímica, con tiempos de reacción rápidos mediante oxidación anódica, produciendo recubrimientos delgados a bajos consumos energéticos. Una metodología recientemente explorada es la síntesis por precipitación química, donde la coordinación se da gracias a las reacciones entre los ligantes y los iones metálicos presentes en una solución que se encontrará bajo una fuerza mecánica externa, por ejemplo, agitación; este método favorece la producción a gran escala consumiendo menos solvente, y valiéndose de la interacción química de los precursores empleados para ligarse/enlazarse entre sí de forma espontánea (35,38).

La coordinación mediante los ligantes mencionados ayuda a regular el tamaño de los MOF/ZIF, las porosidades y espacios vacíos, el carácter polar y la naturaleza química de la zona activa. Por ejemplo, el ácido dicarboxílico o TPA coordina por el grupo carboxilato, que incrementa la capacidad de interacción y unión entre cadenas, enlazándose al catión metálico y aumentando la expansión de la red. Por otro lado, el 2MI se enlaza por los N presentes en su

heterociclo, funcionalizando la parte no coordinante, incrementando la conductividad eléctrica y brindando la posibilidad de modificaciones posteriores a la síntesis (13,23,35).

Entre los estudios recientes para aplicaciones de almacenamiento de energía, se encuentran las combinaciones entre ZIF67 y ZIF9 (ZIF67 – base Co; ZIF9 – base Zn), las cuales exhiben capacitancias específicas de hasta 300 F/g a densidades de corriente de 3 A/g y logran la retención de esta hasta en un 89% luego de 3,000 ciclos de carga/descarga (43). Otro enfoque han sido los Ni-MOF, Co-MOF y Ni/Co-MOF para su uso en EESDs, que debido a la presencia de Ni y Co exhiben alta capacitancia, desde 726 F/g, 860 F/g y hasta incluso 1067 F/g a densidades de corriente de 10 A/g, reteniendo un 68.4% de esta después de 2,500 ciclos de carga/descarga (25,44).

Los Ni/Co-MOF también exhiben estabilidad cíclica e incremento en la conductividad eléctrica y densidad de corriente, su estructura es variable y maleable, con una fuerte dependencia a la distribución de composición de los T-M y el ligante orgánico utilizado, bien sea 2MI para aportar a la capacitancia y retención de esta, reversibilidad de reacción, estabilidad y conductividad, o TPA como una estructura secundaria de construcción (SUBs) preferente (16,23,24,37). Así mismo, como fue mencionado previamente, dependiendo del metal de ensamble empleado, la estructura MOF/ZIF exhibirá diferentes propiedades, tales como alta conductividad (Zn), morfología controlada y estabilidad cíclica (Co), y notable estabilidad química y cíclica y alta capacitancia específica (Ni) (13,23,38,45).

1.4 Efecto sinérgico entre materiales para EESDs

Muchas combinaciones se han realizado entre CPF 3D y agentes activantes, dopantes o recubrimientos funcionalizadores de superficie, en pro de hallar un material de comportamiento

sinérgico que exhiba no solo alta densidad de energía y de potencia, sino además una destacada capacitancia que pueda ser retenida a múltiples ciclos de carga/descarga, entre otras propiedades.

Entre los estudios recientes se puede encontrar la obtención de carbón poroso dopado con N a partir del uso de ácido L-Glutámico (GLU) y empleando como agente activante el cloruro de Zn (ZnCl_2) que favorece el incremento del SSA. El material resultante alcanza valores de capacitancia específica de 330.6 F/g a densidades de corriente de 1 A/g y retiene el 89% de esta hasta 5,000 ciclos de carga/descarga (6). Otro caso es la obtención de CNTs dopados con nitrógeno mediante el empleo de hidrazina (N_2H_4), un agente dopante que, si bien le permite al sustrato alcanzar alta capacitancia específica, excelente reversibilidad de reacción y destacada actividad electrocatalítica, es un compuesto químico tóxico y cancerígeno (33).

Materiales como el rGO también han sido combinados con espumas de níquel (NF), permitiendo el dopaje con elementos metálicos como el Fe y el Ni, obteniendo EESDs que exhiben hasta 182.7 F/g de capacitancia específica a 1 A/g y retienen hasta 83.2% de esta a 1,000 ciclos. No obstante, tanto el material obtenido, como los dispositivos ensamblados a partir de este, continúan mostrando alta resistencia a la transferencia de carga al ser expuestos a mayores velocidades de barrido y densidades de corriente, limitando su aplicación (46).

Carbones obtenidos a partir de semillas de madera amarilla y dopados con N y S mediante el empleo de agentes como el trifluorometanosulfonato de zinc ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$), han exhibido capacitancias específicas de 262.7 F/g y retenciones de esta hasta de un 99.3% a 10,000 ciclos, encontrándose nuevamente, que la introducción de heteroátomos como el N, pueden mejorar la conductividad eléctrica, la pseudocapacitancia, e introducir sitios activos que derivan en excelentes propiedades para el almacenamiento de energía, sin embargo, estos materiales siguen demandando mayor densidad de potencia (47).

Una combinación recientemente ensayada es la unión entre RVC 3D recubierto con hexacianoferratos de cobalto y níquel (CoHCF–NiHCF), para los cuales se alcanzó una capacidad volumétrica de 816.71 mC/cm^3 a 0.25 mA/cm^3 con un porcentaje de retención de hasta el 36% a 5 mA/cm^3 (11,18), y el RVC 3D dopado con heteroátomos de N, F y B que alcanza 3.82 F/cm^3 a 0.5 mA/cm^3 y retención de hasta un 80% de su capacitancia a 35 mA/cm^3 (19). Los autores de estas investigaciones han concluido que los sustratos 3D RVC si bien exhiben destacables propiedades electroquímicas, siguen demandando una mejora en la conductividad y mojabilidad de la superficie para incrementar los sitios activos y el transporte de masa y carga (2,11,19).

Otra combinación interesante ha sido la de Ni/Co-MOF con óxidos de grafeno (GO) como material carbonoso para electrodos 2D en SCs, los cuales han exhibido capacitancias específicas de 860 F/g a 1 A/g con ciclos de vida extensos, reteniendo hasta un 91.6% de su capacidad inicial luego de 6,000 ciclos de carga/descarga. Estos electrodos además han demostrado tener aplicación práctica al ser usados exitosamente en dispositivos que brindan energía a luces LED hasta por 140 minutos (44), haciendo atractivo el uso de Ni/Co-MOF en materiales carbonosos para su aplicación en EESDs. Sin embargo, los autores mencionan que el control morfológico de las partículas de GO y de los Ni/Co-MOF, sigue siendo un reto que pudiese resolverse con la síntesis directa del material activo sobre un colector de corriente 3D.

Al inicio de este proyecto, no se reportaba la obtención de espumas 3D porosas a base de carbono (CPF 3D) a partir de esponjas de melamina (MS) recubiertas con materiales enrejados metal-orgánicos (MOF), incluso cuando estos materiales evaluados de forma independiente exhiben propiedades prometedoras para la obtención de un compuesto sinérgico que resuelva los defectos hasta ahora presentados, aprovechando sus mejores propiedades para implementarse en el almacenamiento de energía electroquímica. Debido a esto, se propuso la síntesis de CPF 3D

mediante MS modificadas con MOF de Co, Ni y Zn, evaluando sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, para seleccionar el mejor sustrato a base de carbono y modificado, que fuese apto como electrodo de un dispositivo de almacenamiento electroquímico de energía que exhibiese comportamiento híbrido y superase las propiedades alcanzadas por materiales similares empleados en estudios anteriores.

1.5. Hipótesis de la investigación

Es posible obtener compuestos 3D porosos base carbono a partir de esponjas de melamina y modificados con MOF que actúen como electrodos en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía (EESDs) con capacitancia volumétrica superior a los 0.907 F/cm^3 (0.25 mA/cm^3) y retención de esta mayor al 36% (5 mA/cm^3), con estabilidad cíclica y altas densidades de energía y potencia.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Desarrollar dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía con el uso de sustratos tridimensionales carbonosos obtenidos a partir de esponjas de melamina modificados mediante el depósito de materiales enrejados metal-orgánicos de cobalto, níquel y zinc.

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar espumas de material carbonoso poroso mediante la calcinación de esponjas de melamina modificadas en su superficie con enrejados metal-orgánicos de cobalto, níquel y zinc.

Evaluar las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los electrodos tridimensionales carbonosos modificados para el almacenamiento electroquímico de energía.

Ensamblar y evaluar el desempeño de un dispositivo de almacenamiento electroquímico de energía, empleando como electrodo el sustrato de material carbonoso modificado, tomando como referencia los valores reportados en el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales – GIMAT y en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada – CICATA, como capacitancia volumétrica de 0.907 F/cm^3 (0.25 mA/cm^3) y retención de esta mayor al 36% (5 mA/cm^3) en 150 ciclos mínimo.

3. Metodología

A continuación, se describe cada una de las 5 etapas experimentales desarrolladas. Con el fin de acotar las iteraciones experimentales, se evaluaron diversas propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los materiales sintetizados, de manera que, tras decisiones de selección y descarte, solo los mejores materiales fuesen probados como electrodos de dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía (EESDs) (Ver Apéndice B).

3.1 Síntesis de la espuma porosa tridimensional a base de carbono (CPF 3D)

La CPF 3D se obtuvo de acuerdo con la siguiente metodología: se cortaron piezas prismáticas de MS comercial con dimensiones de 5 cm x 1.5 cm x 1.5 cm, las cuales fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (600 °C, 800 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1200 °C, 1400 °C), en un horno tubular bajo atmósfera de nitrógeno (N₂), manteniendo el flujo de N₂ en 0.8 mL/min. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min y el tiempo de sostenimiento a la máxima temperatura fue de 1 hora. Las muestras obtenidas se dejaron enfriar dentro del horno durante 12 h. Las dimensiones y masas pre y post calcinación fueron registradas para dar seguimiento a los cambios experimentados por las plantillas de MS.

Las muestras se nombraron según sus temperaturas de calcinación como MS-T°C, donde T°C corresponde a la temperatura a la que fue calcinada la muestra, por ejemplo, MS-1000 °C sería la muestra obtenida a partir de una MS calcinada a 1000°C. Las muestras calcinadas a diferentes temperaturas fueron analizadas a partir de pruebas electroquímicas y fisicoquímicas, donde se evaluó la conservación de la estabilidad física, la conductividad, estabilidad cíclica y rango de aplicación (ventana de potencial), esto con el objetivo de seleccionar una única temperatura de calcinación, a la cual se exhibieran el mejor conjunto de propiedades. Las muestras

obtenidas a la temperatura de calcinación seleccionada se denominaron como las CPF 3D para ser utilizadas en las siguientes etapas del proyecto.

3.2. Síntesis de los MOF/ZIF y recubrimiento de la CPF 3D

Las CPF 3D seleccionadas en la etapa anterior, fueron modificadas mediante un recubrimiento con MOF/ZIF con presencia de iones metálicos de Zn, Co y Ni, y ligantes orgánicos TPA y 2MI, esto con el fin de seleccionar la combinación adecuada entre ligante orgánico y catión metálico que dé como resultado un electrodo de CPF 3D modificada (CPMF) con propiedades prometedoras para su aplicación en EESDs de tipo HSCs. Para llevar a cabo lo anterior, se obtuvieron los recubrimientos empleando 3 rutas de síntesis diferentes: síntesis solvotermal, síntesis por deposición electroquímica y síntesis por precipitación química, dependiendo del ligante orgánico utilizado y el catión metálico que se deseaba evaluar.

3.2.1 Síntesis solvotermal

Para la obtención de MOF a partir de TPA el método de síntesis solvotermal es uno de los recomendados, puesto que favorece el rápido crecimiento de cristales con alta SSA (35). Se realizó el recubrimiento de la CPF 3D con Co-MOF obtenido mediante síntesis solvotermal. Inicialmente la CPF 3D se modificó superficialmente mediante el depósito electroquímico de hidróxido de Co, utilizando una celda convencional de 3 electrodos, siendo la CPF 3D el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) un alambre de platino de forma helicoidal alrededor del WE para favorecer el recubrimiento homogéneo de la CPF 3D, y el electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl [3M KCl]. Una solución acuosa de nitrato de sodio (NaNO_3 0.25M) con presencia de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.1M) como precursor del ión metálico de Co, se empleó como electrolito. Se aplicó un potencial de -1.1V vs Ag/AgCl [3M KCl], durante 120 s para obtener un recubrimiento estable y homogéneo (11,45). Una vez la CPF 3D estuvo recubierta del hidróxido de Co, se sumergió en

solución de TPA 0.2M en dimetilformamida (DMF), y se llevó a cabo la transformación solvotérmica en un reactor de teflón de 30 mL durante 24 h a 120 °C, formando el Co-MOF sobre la superficie de la CPF 3D (2,36,45,48).

3.2.2 Síntesis por deposición electroquímica

Otra metodología reportada para la obtención de MOF a partir de TPA es la síntesis por deposición electroquímica, llevada a cabo mediante oxidación anódica, bajo consumo energético y corto tiempo de reacción, obteniendo recubrimientos de películas delgadas (11,35,49,50). Se realizó el recubrimiento de CPF 3D con Zn-MOF, Ni-MOF, Ni/Co-MOF (relación 3:1 y 1:1) y Co-MOF mediante deposición electroquímica en una celda de 3 electrodos, donde el WE fue la CPF 3D, el CE un alambre de platino de forma helicoidal alrededor del WE para favorecer una deposición homogénea, y RE de Ag/AgCl [DMF], a potencial de -1V durante 600 s; también se evaluaron depósitos de Zn-MOF obtenidos a 1200 s, 1800 s y 1400 s, para determinar si un mayor tiempo de deposición conllevaba a una mayor presencia del recubrimiento. El electrolito empleado fue una solución en DMF de TPA 0.05M, perclorato de sodio (ClNaO_4) 0.1M, nitrato de sodio (NaNO_3) 0.1M y nitrato del T-M ($\text{T-M}(\text{NO}_3)_2$) 0.01M, y se realizó la deposición de Zn-MOF, Ni-MOF, Co-MOF y Ni/Co-MOF donde la relación Ni:Co fue 3:1 y 1:1 (alcanzando 0.01M como total de ambos precursores de Ni y Co).

3.2.3 Síntesis por precipitación química

Un método de síntesis relativamente nuevo es la deposición por precipitación química de los MOF, más específicamente de los ZIF. Esta metodología emplea frecuentemente como ligante orgánico el 2MI y nitratos precursores del ion metálico deseado, generando la coordinación mediante reacciones químicas en presencia de una fuerza externa como la agitación. El método

consume menos solvente que los reportados para estos materiales (MOF/ZIF) y es escalable por su sencillez y tiempos de deposición entre 24 – 96 h (35,38,42,51–53).

Se recubrieron CPF 3D mediante síntesis por precipitación química de Zn-ZIF, Ni-ZIF, Co-ZIF y Ni/Co-ZIF (3:1). Para la síntesis de las ZIF se realizó la inmersión de las CPF 3D en una solución en metanol de 2MI 0.05M, 0.01M de T-M(NO₃)₂, en un vaso de precipitado tapado y bajo agitación moderada (\approx 400 rpm). Para el caso del Ni/Co-ZIF las concentraciones de nitrato de Ni y Co sumaban en conjunto 0.01M, para las Ni-ZIF se empleó la concentración base (0.01M), así como concentraciones 2.5 (0.025M) y 5 (0.05M) veces mayores del nitrato precursor (Ni-ZIFx2.5 – 0.025M y Ni-ZIFx5 – 0.05M, respectivamente), conservando la relación 5:1 entre ligante y nitrato precursor. En todos los casos se realizó la inmersión de las CPF 3D durante 24 h, posteriores a las cuales, la CPF 3D recubierta es retirada y lavada 4 veces con metanol, para luego ser secada en un horno a 60 °C durante 24 h. Para la Zn-ZIF y Co-ZIF se realizó una prueba adicional, extendiendo el tiempo de inmersión a 96 h.

3.3 Caracterización fisicoquímica

Para las MS-T°C se realizó una caracterización morfológica empleando el Microscopio Óptico 3D modelo KH 7700 – HIROX, equipado con un lente óptico OL – 35, en este, las medidas del diámetro promedio de poro y espesor de ligamento fueron calculadas con un promedio de 10 medidas. Un Análisis Termogravimétrico (TGA) se realizó para explorar con precisión la temperatura de transformación y variación de masa de la esponja de melamina (MS) al ser calcinada, este ensayo se realizó hasta los 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y bajo una atmósfera de N₂ (10 – 25 mL/min) (TGA Q5000 – Module TGA by Ramp Method).

Se realizaron análisis por Espectroscopía Raman a una longitud de onda de 532 nm, empleando un lente 10X/0.25 y una potencia de 4mW, con el fin de identificar los enlaces químicos

presentes en las MS-T°C y en las CPMF con Ni/Co-MOF (Thermo Scientific DRX3xi Raman Spectroscopy).

Análisis por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) fueron llevados a cabo con 20 escaneos a una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ (Perkin-Elmer, USA), usando el método de reflectancia total atenuada (ATP), para la identificación de grupos funcionales. Así mismo, se llevaron a cabo análisis de Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos-X (XPS) con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X K-alfa (Thermo Scientific, UK), trabajando a 72 W y equipado con un analizador hemisférico y una fuente de rayos-x monocromática AlK α (1486.6 eV) en el modo de energía constante del analizador (CAE). Los escaneos de reconocimiento del XPS se registraron utilizando un tamaño de punto de $400\text{ }\mu\text{m}$ y una energía de paso fija de 200 eV, mientras que los escaneos de alta resolución se registraron con una energía de paso de 20 eV. Los espectros XPS se registran en base al espectro C1s (carbón adventicio) ajustado a 284.8 eV. Los análisis de FTIR y XPS fueron realizados para las MS-T°C y las CPMF con Ni-ZIFx5, estas últimas pre y post empleadas en análisis electroquímicos.

Finalmente, la conductividad eléctrica de las MS-T°C se evaluó a través de una prueba de resistencia de cuatro puntos, empleando un medidor de resistividad superficial SRM-232.

3.4 Caracterización electroquímica

Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT204.

Los sustratos obtenidos mediante recubrimiento por método de síntesis solvotermal (apartado 3.2.1) fueron evaluados únicamente mediante prueba electroquímica de voltamperometría cíclica (CV) para comparar el rango de aplicación (ventana de potencial) y la

densidad de corriente alcanzada por la CPF 3D y la CPMF con el Co-MOF, identificar la presencia o no de reacciones redox y reversibilidad de estas en caso de estar presentes. Las CV se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 5 mV/s en una celda electroquímica donde el WE fue la CPF 3D y la CPMF con Co-MOF, como CE se empleó una barra de grafito y RE de Ag/AgCl [3MKCl], en un electrolito acuoso de hidróxido de sodio (NaOH) 3M.

Los sustratos obtenidos mediante recubrimiento por método de síntesis por deposición electroquímica (apartado 3.2.2) fueron probados de la siguiente manera: para la CPMF con Zn-MOF las deposiciones se realizaron a diferentes tiempos, y se caracterizaron mediante CV para comparar el rango de aplicación (ventana de potencial) y la densidad de corriente alcanzada por la CPF 3D y la CPMF con Zn-MOF, identificar la presencia o no de reacciones redox y reversibilidad de estas en caso de estar presentes, así como determinar la retención de la capacitancia a distintas velocidades de barrido. Las CV se llevaron a cabo a velocidades de barrido de 10 – 100 mV/s en una celda electroquímica donde el WE fue la CPF 3D y la CPMF con Zn-MOF, como CE se empleó una barra de grafito y RE de Hg/HgO [3M NaOH] en un electrolito acuoso NaOH 3M. La deposición de Zn-MOF a diferentes tiempos de deposición también fue evaluada por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con una perturbación sinusoidal de ± 10 mV entre frecuencias de 10 mHz a 100 kHz, con el fin de evaluar la resistencia a la transferencia de carga.

Los sustratos recubiertos electroquímicamente con Ni-MOF, Co-MOF y Ni/Co MOF 3:1 y 1:1 (apartado 3.2.2), y los sustratos recubiertos con Zn-ZIF/Co-ZIF por precipitación química (apartado 3.2.3), fueron caracterizados electroquímicamente mediante CV, actuando estos como WE bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

3.5 Ensamblaje del EESD:

Mediante los análisis fisicoquímicos y electroquímicos consecutivos de los distintos sustratos obtenidos, se escogió aquellos con un comportamiento destacable en pro de su aplicación como electrodos de un EESDs, es decir, aquellos que exhibían propiedades superiores de conductividad eléctrica, densidad de energía y corriente, estabilidad cíclica, capacitancia y retención de la capacidad a diferentes densidades de corrientes, al compararse entre ellos y teniendo como referencia lo registrado previamente en la literatura.

Para las MS calcinadas a diferentes temperaturas se ensamblaron dispositivos simétricos con 2 cilindros de MS-T°C (5 mm de diámetro y aproximadamente 10 mm de espesor) como electrodos, en una celda Swagelock. Como electrolito se empleó una solución de hidróxido de sodio (NaOH 3M) y como separadores se usaron 2 discos de fibra de vidrio (Whatman – Grade GF/C260 mm-thick).

Respecto a las CPF 3D modificadas (CPMF), se ensamblaron dispositivos simétricos para la CPF 3D y para las CPMF con Ni-ZIF, Co-ZIF, Ni/Co-ZIF (3:1), Ni-ZIFx2.5 y Ni-ZIFx5, así mismo, se ensamblaron 3 dispositivos asimétricos empleando como electrodos un cilindro de CPF 3D y un cilindro de CPMF con Ni-ZIFx5, de manera que un dispositivo tuviese igual relación másica entre los electrodos, otro tuviera mayor masa para el electrodo de CPF 3D, y el tercer dispositivo exhibiera mayor masa para el electrodo de CPMF con Ni-ZIFx5. Para los dispositivos mencionados, los cilindros de sustratos empleados como electrodos que alcanzaban una masa promedio de 1.50 mg exhibieron un volumen promedio de 0.0452 cm³ (6.3 mm de diámetro y aproximadamente 1.5 mm de espesor), así mismo al variar la dimensión del cilindro, variaba la masa de forma coherente, manteniéndose una densidad aparente de los electrodos 3D en 0.03319

g/cm^3 , aproximadamente. Para los dispositivos simétricos y asimétricos anteriormente mencionados, se empleó la configuración descrita inicialmente para la celda Swagelock.

Para los dispositivos simétricos y asimétricos se realizaron pruebas de Voltametría Cíclica (CV), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Ensayos de Carga/Descarga Galvanostática (GCD), analizando las reacciones redox, reversibilidad de reacción, la estabilidad de los dispositivos a distintas velocidades de barrido, estabilidad cíclica, rango de desempeño, capacidad de almacenamiento de energía, capacitancia y resistencia a la transferencia de carga. La EIS se realizó a potencial de circuito abierto imponiendo una perturbación sinusoidal AC de ± 10 mV, en un rango de frecuencia entre 10 mHz a 100 kHz.

Para determinar las propiedades del dispositivo y los electrodos empleados en estos, se realizaron cálculos a partir de los datos obtenidos de las caracterizaciones electroquímicas. La capacitancia del dispositivo simétrico y de su electrodo derivada de la caracterización GCD se relacionan a la siguiente ecuación:

$$C_d = \frac{i \times t}{\Delta U} \approx \frac{C_e}{4} \quad 1.$$

donde C_d es la capacitancia del dispositivo en $\text{F/g}_{\text{total}}$, i es la densidad de corriente de carga/descarga en $\text{A/g}_{\text{total}}$, t es el tiempo en s, U es la ventana de potencial del dispositivo en V y C_e es la capacitancia de cada electrodo en $\text{F/g}_{\text{electrodo}}$. La energía y potencia específica (densidad de energía y de potencia) de los dispositivos fueron calculadas a partir de los datos de la caracterización mediante los GCD, y de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$E = \frac{i}{3.6} \times \int_0^t U dt \quad 2.$$

$$P = 3600 \times \frac{E}{t_d} \quad 3.$$

donde, E y P son la energía y potencia específica del dispositivo en Wh/kg y W/kg, respectivamente. U es el voltaje registrado por el dispositivo en la descarga y t_d es el tiempo de descarga del dispositivo.

Para evaluar la estabilidad cíclica, los GCD se realizaron a una densidad de corriente constante de 1 A/g hasta 10,000 ciclos para los dispositivos simétricos ensamblados con las MS-T°C, y hasta 1000 ciclos para los dispositivos simétricos y asimétricos ensamblados con las CMPF, para calcular la retención de la capacitancia de los dispositivos con base en los resultados de dichos ensayos, se empleó la siguiente ecuación:

$$\%ret C = \frac{100 \times C_a}{C_i} \quad 4.$$

donde, %ret C refiere al porcentaje de retención de la capacitancia, C_a a la capacitancia calculada en un punto o ciclo específico, y C_i la capacitancia inicial. De los resultados registrados en los GCD empleados para evaluar la estabilidad cíclica, se realizó también el cálculo de la eficiencia coulombica y eficiencia energética, de la siguiente manera:

$$\%EC = \frac{100 \times t_d}{t_c} \quad 5.$$

$$\%EE = \frac{100 \times A_d}{A_c} \quad 6.$$

siendo %EC y %EE la eficiencia coulombica y energética, respectivamente, t_d el tiempo de descarga del dispositivo en s, t_c el tiempo de carga del dispositivo en s, A_d el área bajo la curva de descarga y A_c el área bajo la curva de carga del dispositivo.

Finalmente se calcularon las contribuciones de procesos capacitivos, no controlados por la difusión, o llamados procesos rápidos, y las contribuciones de procesos redox faradaicos o procesos controlados por la difusión, o llamados procesos difusivos, esto mediante un modelo de

ajuste matemático sencillo, mediante el cual, la magnitud de aporte de dichos procesos es calculada usando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{i}{v} = A + Bv^{(-\frac{1}{2})} \rightarrow i \times v \left[\frac{i}{v^{(-\frac{1}{2})}} \right] \quad 7.$$

$$\frac{i}{v^{(\frac{1}{2})}} = Av^{(\frac{1}{2})} + B \rightarrow i \times v^{(-\frac{1}{2})} \left[\frac{i}{v^{(\frac{1}{2})}} \right] \quad 8.$$

donde i es la corriente en amperios (A), v es la velocidad de barrido en V/s, A es la pendiente o magnitud de aporte de procesos rápidos y B es la pendiente o magnitud de aporte de procesos difusivos. Mediante la ecuación 5 se puede calcular B y mediante la ecuación 6 se calcula A .

4. Discusión de resultados

Tal como se mencionó en la metodología, las etapas de síntesis y recubrimientos fueron procesos selectivos, es decir, posterior a estas se realizaban ensayos de caracterización fisicoquímica y/o electroquímica donde se descartaban las muestras poco prometedoras y se continuaban los siguientes procesos con los sustratos de propiedades prometedoras para su aplicación en un EESDs tipo HSCs.

4.1 Evaluación de la influencia de la temperatura de calcinación en la obtención de CPF 3D

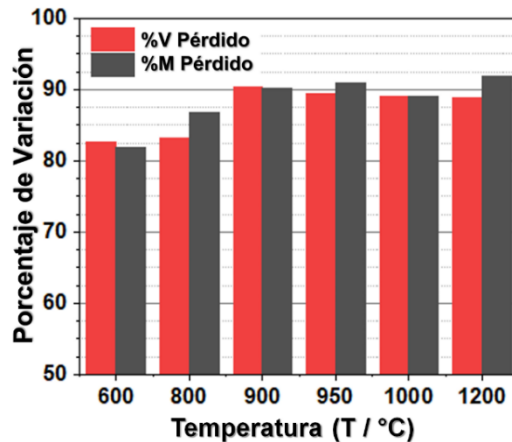
En la primera parte de la investigación se realizó el análisis de la influencia de la temperatura de calcinación en las plantillas MS y su influencia en las propiedades de las muestras obtenidas, seleccionando la temperatura de calcinación más conveniente según la aplicación deseada, de manera que, las CPF 3D se sintetizaran únicamente a esta temperatura para ser posteriormente modificadas.

Las variaciones en porcentajes de pérdidas de masa y volumen para las plantillas MS luego de ser calcinadas a diferentes temperaturas se comparan en la Figura 3. Inesperadamente, el porcentaje de pérdida de masa y volumen supero el 80% en todos los sustratos, incluso aquellos calcinados a temperaturas bajas, como el MS-600°C, que según la literatura debiesen presentar pérdidas menores debido a la baja temperatura empleada (54). Este porcentaje de pérdida, tanto para la masa como el volumen, incrementa con el aumento de la temperatura de calcinación, alcanzando porcentajes promedios del 90% a temperaturas cercanas a 900°C, porcentajes acordes a lo registrado en la literatura para materiales similares (23,24,28). Sin embargo, al calcinar las plantillas MS a temperaturas superiores a los 1200 °C, la muestra obtenida en el proceso no es mecánicamente estable, y pierde las propiedades de flexibilidad y memoria de forma propias de

su plantilla precursora, convirtiéndose en un material friable, similar a lo ocurrido para sustratos similares expuestos a altas temperaturas en investigaciones previas (55).

Figura 3

Variaciones de masa y volumen exhibidas por las plantillas de MS al ser calcinadas a diferentes $T^{\circ}\text{C}$.



Analizando los datos obtenidos del ensayo TGA (Figura 4A) realizado a las plantillas de MS, se pudo efectuar una hipótesis inicial del cambio estructural de la plantilla (Figura 4B). La MS sufre una pérdida significativa de masa (34), que generalmente es descrita en la literatura en 4 pasos. La primera pérdida de masa es alrededor del 20% y ocurre al incrementar la temperatura a más de 350 $^{\circ}\text{C}$, esta pérdida de masa se suele relacionar con la pérdida de humedad, o deshidratación del sustrato (6). Al alcanzar los 400 $^{\circ}\text{C}$ se registra una rápida pérdida de masa de alrededor de un 27% adicional a la pérdida mencionada inicialmente, la cual posiblemente está relacionada con la ruptura de los enlaces metileno presentes en la estructura de la melamina (54). Seguidamente, la MS alcanza una pérdida de masa acumulada de alrededor del 99% (52% adicional) al sobrepasar los 750 $^{\circ}\text{C}$, este comportamiento pudiese relacionarse con la descomposición térmica del anillo de triazina que conforma la estructura de la melamina (54,57,58). Cabe mencionar que alrededor de los 640 $^{\circ}\text{C}$, para investigaciones previas se registra

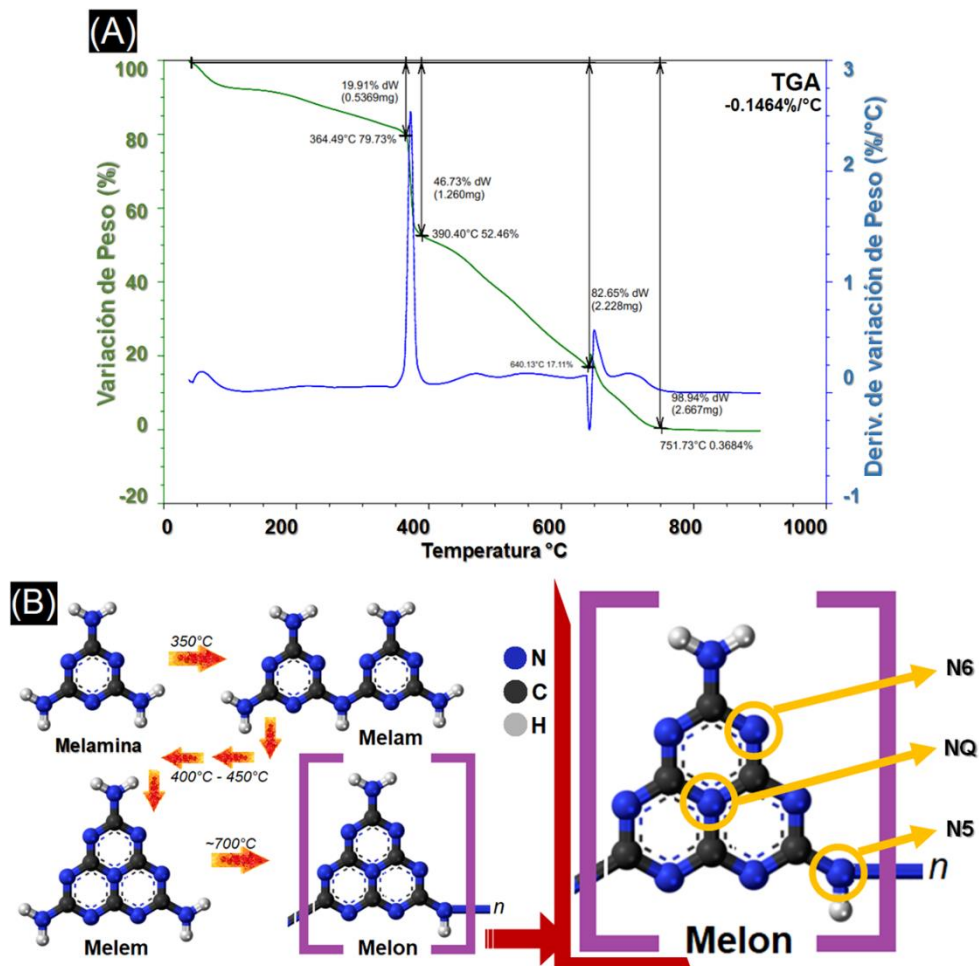
un pico endotérmico en estudios TGA/DSC, relacionado con un ligero registro de ganancia de masa en el ensayo. Este fenómeno suele relacionarse a una remoción final de agua en el sustrato, la cual se encuentra de forma remanente debido a la presencia de formaldehído en las MS. Es en este punto que la MS empieza a carbonizarse, tornando su estructura en un arreglo grafítico rico en N (56,59). Este pico con una ligera ganancia de masa fue observado en los resultados TGA (Fig. 5A) por debajo de los 700 °C como se esperaba para la plantilla de MS, que, de acuerdo con su proceso de fabricación, es una resina de melamina, producto de la combinación de melamina pura ($C_3H_6N_6$), formaldehído (CH_2O) y pequeñas trazas de bisulfito de sodio ($NaHSO_3$). Esta mezcla permite la transformación de la melamina a temperaturas previas a los 700°C sin deterioro de la estructura, y favorece el incremento de la porosidad debido a la descomposición de los grupos funcionales N (32,56,59).

Dado lo descrito anteriormente, una posible evolución de la estructura de la plantilla MS durante el proceso de calcinación, es esquematizada en la Figura 4B, esto con el fin de ampliar la comprensión de la transformación de la melamina. Al relacionar los resultados del TGA con la información teórica registrada para esta estructura, se propone que el arreglo inicial de la melamina cambia a una estructura tipo melam en temperaturas cercanas a 350 °C, caracterizada por la presencia de enlaces metileno en la estructura. Esta estructura tipo melam se conserva en un rango corto de temperatura, y al acercarse a los 400 °C se transforma en una estructura tipo melem, donde los anillos de enlaces dobles colindan mediante la unión de sus átomos de N, esta estructura rápida y progresivamente se multiplica de forma repetitiva y simétrica, es decir, la unidad base de crecimiento es el melem, que se une a otras unidades iguales a través de la interacción de los átomos externos de N en la estructura, para dar paso a una estructura más estable. Cuando la temperatura se acerca a 700 °C, la estructura tipo melon, también conocida como nitruro de

carbono gráfico (g-C₃N₄) empieza a predominar en el arreglo. Esta estructura tipo polímero posee destacables propiedades electroquímicas y electrocatalíticas (2,32,55,59). De acuerdo con el proceso de transformación propuesto, se espera que, al incrementar la temperatura de calcinación, la estructura exhiba valores relativos mayores de N-Grafítico (NQ), o nitrógeno en una posición sustitucional enlazado a 3 carbonos colindantes, y que simultáneamente, los valores de N-Pirrólico (N5) y N-Piridínico (N6), enlazados en el exterior del anillo de carbono con 2 átomos de carbono colindantes, disminuyan (1,6,9,14,33).

Figura 4

Diagrama TGA de la MS y Estructura teórica propuesta para su transformación al ser calcinada.



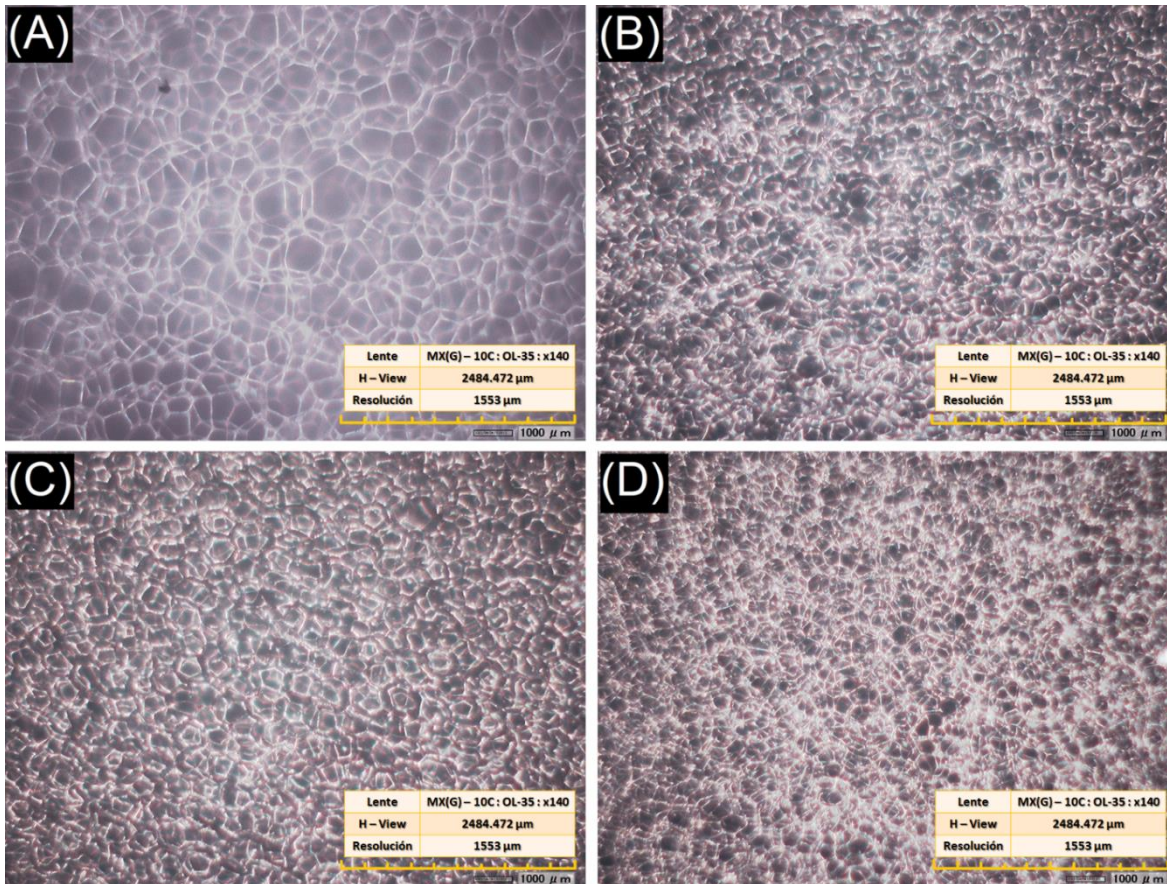
Nota. (A) Diagrama TGA de la plantilla MS calcinada bajo atmósfera de N₂ a 10 °C/min hasta 900 °C. (B) Estructura teórica propuesta para la transformación de la estructura de la plantilla MS al ser calcinada.

La morfología de las muestras MS-T°C se evaluó mediante Microscopía Óptica 3D (ver Figura 5), las estimaciones del diámetro promedio de poro y espesor de ligamento se realizaron de manera digital, con ayuda del Analizador Óptico proporcionado por el equipo, estas se encuentran listadas en la Tabla 1. A simple vista, la arquitectura de red de la plantilla MS y de las muestras obtenidas de su calcinación a diferentes temperaturas, exhiben una fibra mayoritariamente conectada en 3 puntos, es decir, los ligamentos se interconectan en grupos de 3, creando a lo largo de la estructura una red porosa. Esta red porosa y los ligamentos que la conforman muestra una reducción de volumen significativa (34) con el incremento de la temperatura de calcinación a la que sea expuesta la plantilla (Fig. 5B – 5D), concordando con la variación de volumen registrada de forma macroscópica en la Figura 3.

El incremento en la temperatura de calcinación generó además la disminución del tamaño de diámetro promedio de poro y alteró el espesor de ligamento (55). El tamaño de diámetro promedio de poro se encuentra en un rango de 79 – 87 μm, superior a los rangos registrados previamente para materiales similares, que exhibían tamaños entre 15 – 69 μm como máximo. No obstante, en el espesor de ligamento las muestras obtenidas se conservan cercanas al rango de 5 a 8 μm comúnmente reportado para sustratos estudiados en investigaciones previas (34,56).

Figura 5

Micrografías tomadas mediante microscopía óptica 3D de la MS a distintas T°C de calcinación



Nota. Las micrografías se encuentran a 140x y listan (A) la plantilla de MS sin calcinar, (B) la MS-800 °C, (C) la MS-1000 °C y (D) la MS-1200 °C.

Tabla 1

Diámetro promedio de poro y espesor de ligamento estimado a partir de la Microscopía 3D

<i>T°C</i>	<i>Diámetro promedio de poro</i>	<i>Espesor de ligamento</i>
	<i>(μm)</i>	<i>(μm)</i>
<i>MS</i>	<i>165.6 ± 72.0</i>	<i>8.1 ± 2.1</i>
<i>800</i>	<i>87.5 ± 18.7</i>	<i>7.5 ± 1.7</i>
<i>1000</i>	<i>85.6 ± 12.2</i>	<i>8.4 ± 2.6</i>
<i>1200</i>	<i>79.3 ± 15.3</i>	<i>6.5 ± 1.4</i>

Nota. El diámetro promedio de poro y el espesor de ligamento, así como su desviación estándar se tomaron digitalmente en el analizador óptico 3D brindado por el Microscopio Óptico 3D al tomar las micrografías capturadas en la Figura 4.

Mediante el análisis de XPS se realizó una cuantificación del contenido relativo de los principales elementos presentes en la estructura de las muestras obtenidas al calcinar las plantillas MS a diferentes temperaturas (Tabla 2). Se observa que la cantidad de carbono (C) presente en los sustratos incrementa de la mano con la temperatura de calcinación, mientras en simultáneo, elementos como el oxígeno (O), nitrógeno (N) y sodio (Na) disminuyen. Esta variación composicional puede ser atribuida a la grafitización de la estructura y la pérdida de los elementos adicionales que conforman la MS, como por ejemplo el NaHSO_3 (1,54). Diferentes valores relativos de N% han sido reportados previamente al emplear MS como precursor, por ejemplo 6.92% a 500°C (57), 3.3% a 700 °C (60), y 2.2% (14), 3.11% (9), 3.34% (56), 4.15 – 5.35% (10), 7.1% (6) a 800 °C, valores que están por encima del promedio registrado para estudios que emplean materiales carbonosos a partir de procesos similares. En contra parte, la Tabla 2 muestra que para el caso de la plantilla MS empleada en el proyecto y calcinada, el N% se conserva en 8.2% en MS-800 °C, un valor mayor a lo que se ha registrado previamente en la literatura para materiales iguales o similares. Una vez se alcanzan los 1000 °C, el N% disminuye hasta un 2.9%, cercano a un 3% alcanzado por otros autores en temperaturas menores (950°C) (55). La presencia de O en las muestras obtenidas, incluso a temperaturas de 1200 °C, indica la existencia de grupos oxigenados en la superficie de la estructura carbonosa, lo que podría aportar a la mejora de la mojabilidad de las espumas y a la formación de una doble capa al sumergirlas en el electrolito (2). Entre tanto, el contenido de Na% es casi completamente eliminado al incrementar la temperatura de calcinación de la MS.

Tabla 2

Contenido relativo de los principales elementos presentes en las MS calcinadas a diferentes temperaturas, obtenidos por XPS

T°C	Contenido Relativo (%)			
	C	O	N	Na
600	64.5	19.3	11.8	4.3
800	71.2	17.4	8.2	3.2
900	76.4	17.1	3.8	2.8
950	81.4	13.9	3.5	1.2
1000	84.3	12.0	2.9	0.8
1200	89.2	9.1	1.5	0.2

El espectro de alta resolución C1s de las muestras, evidencia la presencia de grupos funcionales como cetona/carbonilo (O-C=O, 289 eV), carboxilo/carbonilo (C=O, 287.5 eV), alcohol (C-O, 286.5 eV) y nitrilos (C-N, 286.5 eV), Figura 6 A, así como el pico de hibridación C Sp² (284.5 – 285 eV) (10,32,54,56). Así mismo, cuando se incrementa la temperatura de calcinación, los grupos funcionales O-C=O y C=O tienden a disminuir, posiblemente por la degradación del formaldehído presente en la plantilla precursora de MS. No obstante, los picos de grupos C-O y C-N se conservan a altas temperaturas, denotando la continuidad del enlace entre átomos de C y N, y la presencia de O en la muestra obtenida, bien sea por absorción física o química durante el proceso de calcinación (54,56).

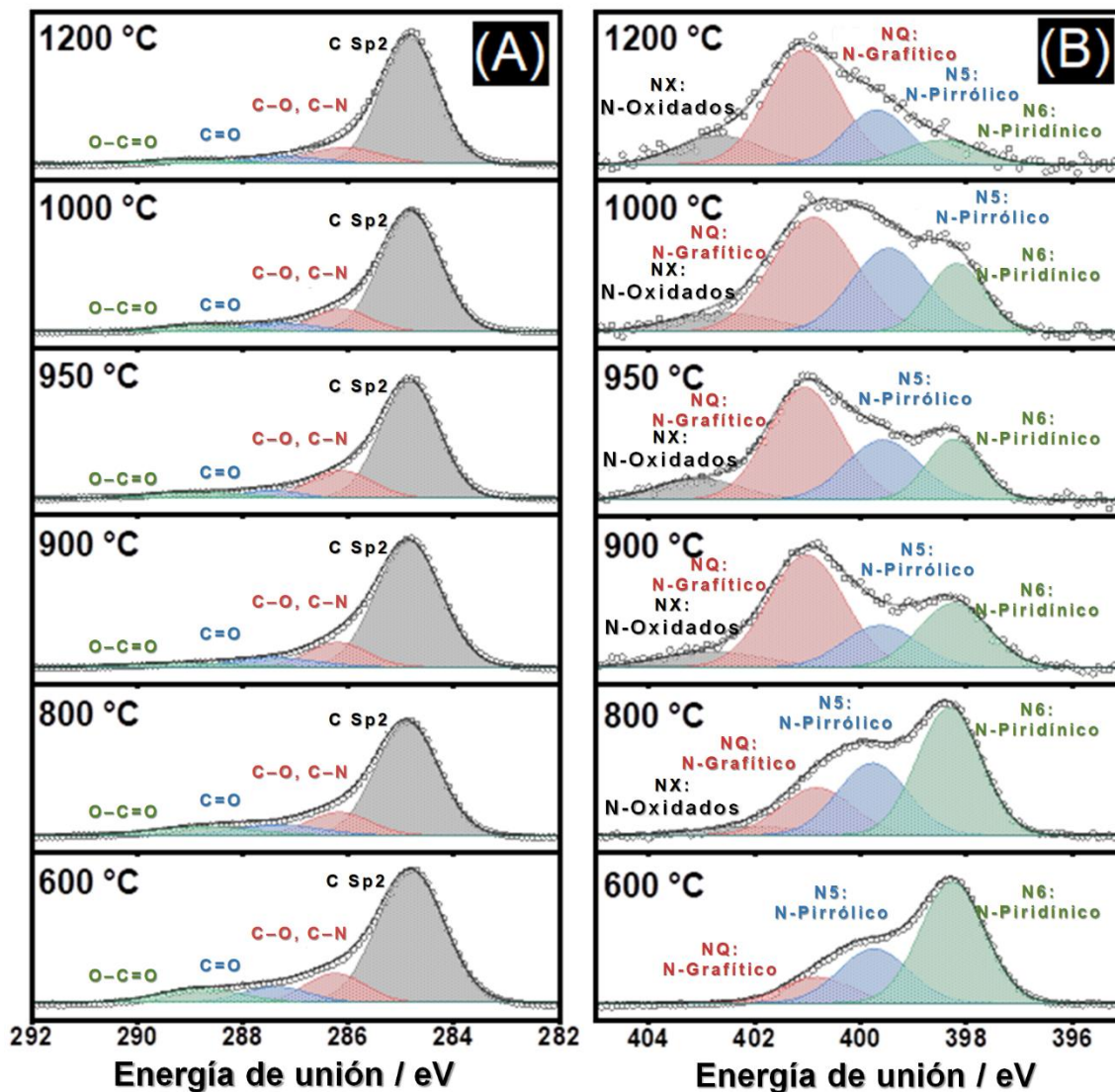
El espectro de alta resolución N1s para las muestras, exhibido en la Figura 6B, denota cuatro tipos de grupos funcionales N. Como se había anticipado y propuesto a partir de los resultados TGA, N6 (398 – 398.5 eV), N5 (399.8 – 400.2 eV) y NQ (401 eV), estuvieron presentes en las muestras obtenidas. Mientras que NQ aumenta notablemente de la mano con el incremento de la temperatura, los grupos N6 y N5 disminuyen rápidamente (33,54,57,61,62). Desde 900 °C el grupo NQ predomina en las muestras, y diferentes distribuciones para los grupos N6 y N5 son observadas, por ejemplo, a 1000°C la relación muestra un contenido relativo total de N%

distribuido en 6.7%, 40.1%, 29.2%, 24.0%, para las especies NX, NQ, N6 y N5, respectivamente, siendo NX los grupos de N oxidados. Para temperaturas superiores a 1000 °C, el NQ disminuye con la pérdida de contenido relativo de N% en la muestra. Siendo el grupo NQ un aportante en el incremento de la conductividad de la muestras, y los grupos N6 y N5 promotores del aumento en la capacidad de almacenamiento, es necesario que se encuentren presentes en proporciones favorables para el comportamiento electroquímico. Debido a esto, se espera que las muestras MS-900 °C, MS-950 °C y MS-1000 °C, sean aquellas que exhiban buen comportamiento electroquímico, resultando en la disminución de la resistencia a la transferencia de carga y en la contribución al comportamiento pseudocapacitivo esperado en el material carbonoso con la presencia de N5 y NQ actuando como sitios activos que favorezcan la transferencia de e^- e incrementen la capacitancia (14,33,54,56,57,60,62).

Un grupo N adicional fue identificado, correspondiendo a grupos N oxidados (NX). Esta contribución se relaciona con la absorción física o química de O en las muestras durante el proceso de calcinación, que es también identificada en las señales C (Fig. 5 A) (54,56). Además, la señal NQ es predominante para temperaturas de calcinación alrededor de los 900 °C debido a la grafitización de la estructura que también deriva en el asentamiento de la hibridación, esto respaldaría la transformación estructural propuesta en la Figura 4B (1,32,55).

Figura 6

Espectro XPS para las muestras obtenidas de la calcinación de MS a diferentes Temperaturas.



Nota. (A) Análisis del estado químico elemental de los enlaces de C y (B) análisis del estado químico elemental de los grupos funcionales N.

Al analizar los espectros obtenidos de los ensayos FTIR, se observó que, para las muestras obtenidas a temperaturas de calcinación de 900 °C en adelante, el espectro era tan similar que se sobreponían las respuestas entre sí, debido a esto, se registran únicamente los espectros obtenidos

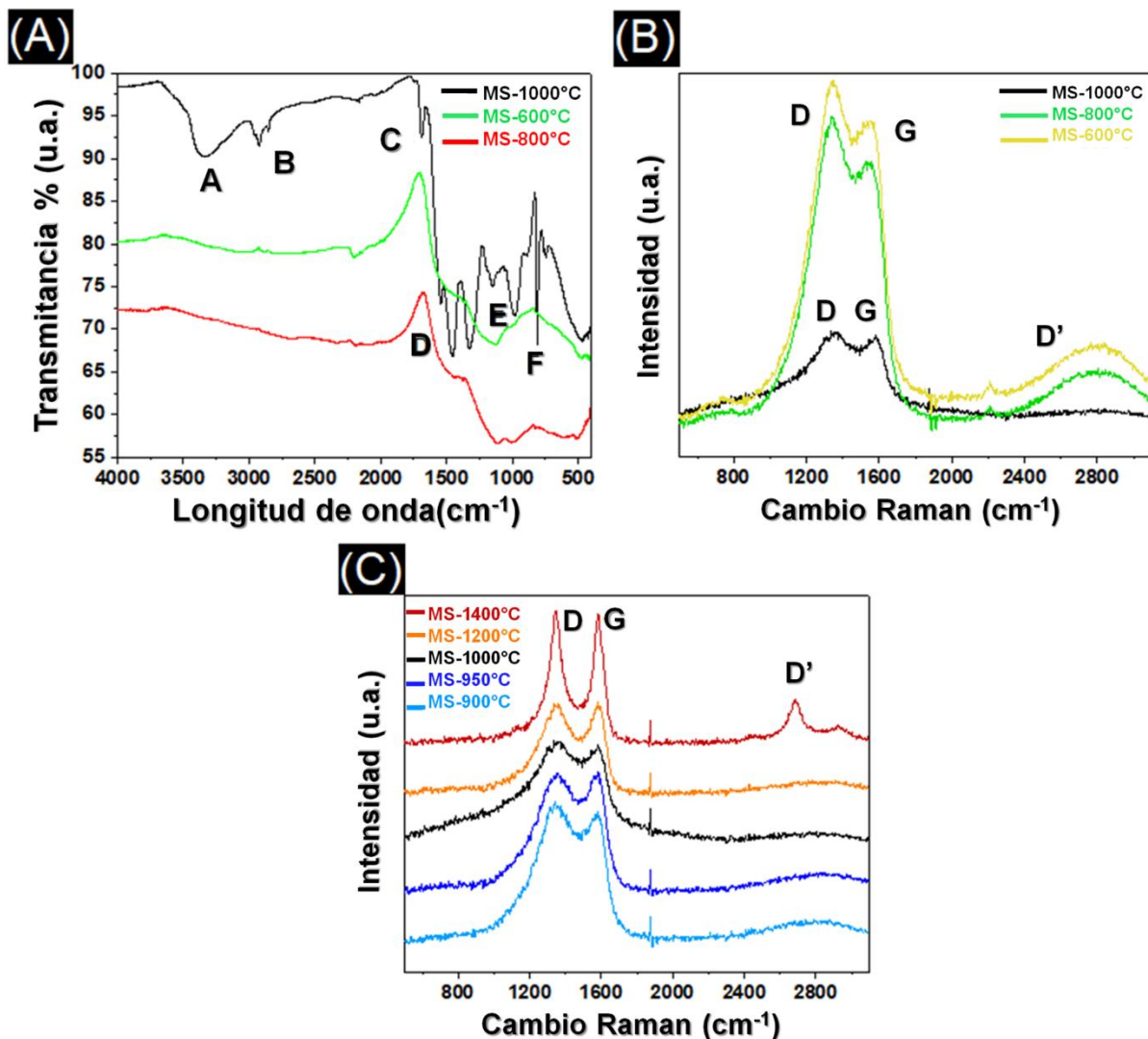
para las muestras MS-600 °C, MS-800 °C y MS-1000°C (Figura 7 A). Las muestras MS-600 °C y MS-800 °C obtenidas no alcanzan la carbonización o grafitización de la estructura, por lo que únicamente son observadas las señales B ($\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$) y F ($\approx 800 \text{ cm}^{-1}$), relacionadas con el inicio de la flexión/estiramiento del anillo de triazina y el reemplazo de átomos de H con átomos de N (54). Para la MS-1000 °C las señales que indican la presencia de enlaces N son notorias (A $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) para la existencia de estos en grupos aromáticos, así como los grupos NQ, soportados por la presencia de la señal D ($\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$). Las señales D y F hacen referencia a la sustitución de átomos de H por átomos de N (54) y la distorsión por flexión/estiramiento del anillo de triazina. La señal E ($\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$), está directamente relacionada con la vibración del grupo N5 (33), mientras que la señal C ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) junto a la presencia de la señal A, se relacionan con los enlaces de O presentes en los grupos C y NX, y sus vibraciones de distorsión por estiramiento.

Se realizaron análisis por espectroscopía Raman para complementar el análisis de las muestras obtenidas. Las bandas D y G ubicadas a 1350 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} , respectivamente, y la señal D' a $2810 - 2685 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 7B-7C), están relacionadas con una estructura gráfica desordenada, es decir, una estructura gráfica con la presencia de defectos cristalinos, tales como grupos funcionales sustitucionales ubicados en posiciones simétricas repetitivas (14,33,55,63). La señal D' disminuye entre las muestras MS-900 °C a MS-1200°C, comportamiento que también se encuentra relacionado a un proceso tipo dopaje, lo que para el caso de estas muestras implica la presencia de grupos funcionales NQ con grafitización de la estructura o hibridación Sp^2 (14,55,63). Es también observable que la relación I_D/I_G disminuye con el incremento de la temperatura desde 600 °C hasta 1200 °C (1.13, 1.18, 1.08, 1.01, 1.03, 0.98, respectivamente), lo que es consistente con la debilitación de la señal D', es decir, la estructura alcanza un arreglo más ordenado a medida que se incrementa la temperatura de calcinación en el proceso. No obstante, temperaturas de

calcinación mayores a 1200 °C, derivan en una reaparición de la señal D' (Fig. 7C), debido a la pérdida del efecto dopaje, o la eliminación de los grupos funcionales N (Tabla 2), relacionados también con la estabilidad mecánica y estructural de las muestras.

Figura 7

Espectros FTIR y RAMAN para las muestras obtenidas de la calcinación de MS a diferentes temperaturas.



Nota. (A) Espectro FTIR para las muestras MS-600°C, MS-800°C y MS-1000°C, donde se pueden identificar los grupos funcionales presentes. Espectro Raman que compara las señales obtenidas de las

muestras (B) MS-600°C, MS-800°C y MS1000°C, y de las muestras (C) MS-900°C, MS-950°C, MS-1000°C, MS-1200°C y MS-1400°C.

De acuerdo con la caracterización fisicoquímica, se esperaba que contrario a lo que se registra en la literatura (9,10,14,23,28,32,34,54,56,57,60,62,64), donde la temperatura de calcinación recomendada es máximo de 800 °C para precursores iguales o similares, las muestras obtenidas a temperaturas entre 900 °C y 1000 °C, exhibieran el mejor comportamiento electroquímico, esto debido a la presencia de los grupos N5, N6 y NQ, a la grafitización de la estructura y la disminución del contenido relativo de elementos como O y Na. El comportamiento electroquímico de las muestras fue evaluado tomándolas como sustratos para electrodos de dispositivos simétricos, ensamblados en una celda Swagelock.

La caracterización mediante prueba CV se realizó para identificar la presencia de reacciones y evaluar la respuesta en densidad de corriente alcanzada. Como se anticipaba, las MS-900 °C, MS-950 °C y MS-1000 °C exhibieron una mejor respuesta (Fig. 8 A), en este caso una huella electroquímica en forma cuadrilateral (6,7,9,60,61), siendo la MS-950°C la muestra que exhibió mayores valores en respuesta de densidad de corriente. Contrariamente, una respuesta electroquímica casi nula se registró para las MS-600 °C y MS-1200 °C obtenidas de los procesos de calcinación de MS a la menor y mayor temperatura empleadas. Esto se puede asociar a la falta de nitrógeno grafítico (NQ) en las MS-600 °C y a la eliminación de grupos N en las MS-1200 °C (Tabla 2). La muestra MS-800 °C inicia el desarrollo de la señal o huella característica de un SCs, sin embargo, alcanza respuestas en densidades de corriente menores a las registradas para los sustratos obtenidos en temperaturas entre 900 – 1000 °C. Esto se relaciona a una mayor resistencia en la muestra, caracterizada por una señal con una huella de forma tipo “hoja” (24,59). La ventana

de potencial de comportamiento capacitivo es de 1.3 V para todas las muestras, más amplia que la ventana de 1.0 V reportada en investigaciones previas (6,7,9,60,61).

Las respuestas registradas para la evaluación EIS, estuvieron directamente relacionadas con el comportamiento observado en las curvas CV (Fig. 8B-8C). En la evaluación EIS se aplica a las muestras un rango de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz, iniciando por las altas frecuencias donde gobiernan los procesos resistivos. Es a estas altas frecuencias que se inicia la curva tipo semicírculo observada en los Diagramas de Nyquist, por lo cual, el diámetro de este, medido en el eje real se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga de la muestra evaluada. La resistencia exhibida en el Diagrama Nyquist (Fig. 7B) para las MS-600 °C y MS- 1200 °C, es de alrededor de 6 Ω /g, mayor a lo registrado para materiales carbonosos dopados de N que registran entre 1 Ω /g (65,66) y 2.4 Ω /g (6). Por otro lado, la resistencia observada para la MS-800 °C disminuyó considerablemente a un valor de 1.33 Ω /g, sin embargo, este valor se sigue considerando alto al ser comparado con la resistencia exhibida para las muestras MS-900 °C, MS-950 °C y MS-1000 °C, que alcanzan valores de resistencia por debajo de los 0.2 Ω /g. Estos valores son menores que incluso resistencias de 0.36 Ω /g reportadas en estudios previos (32).

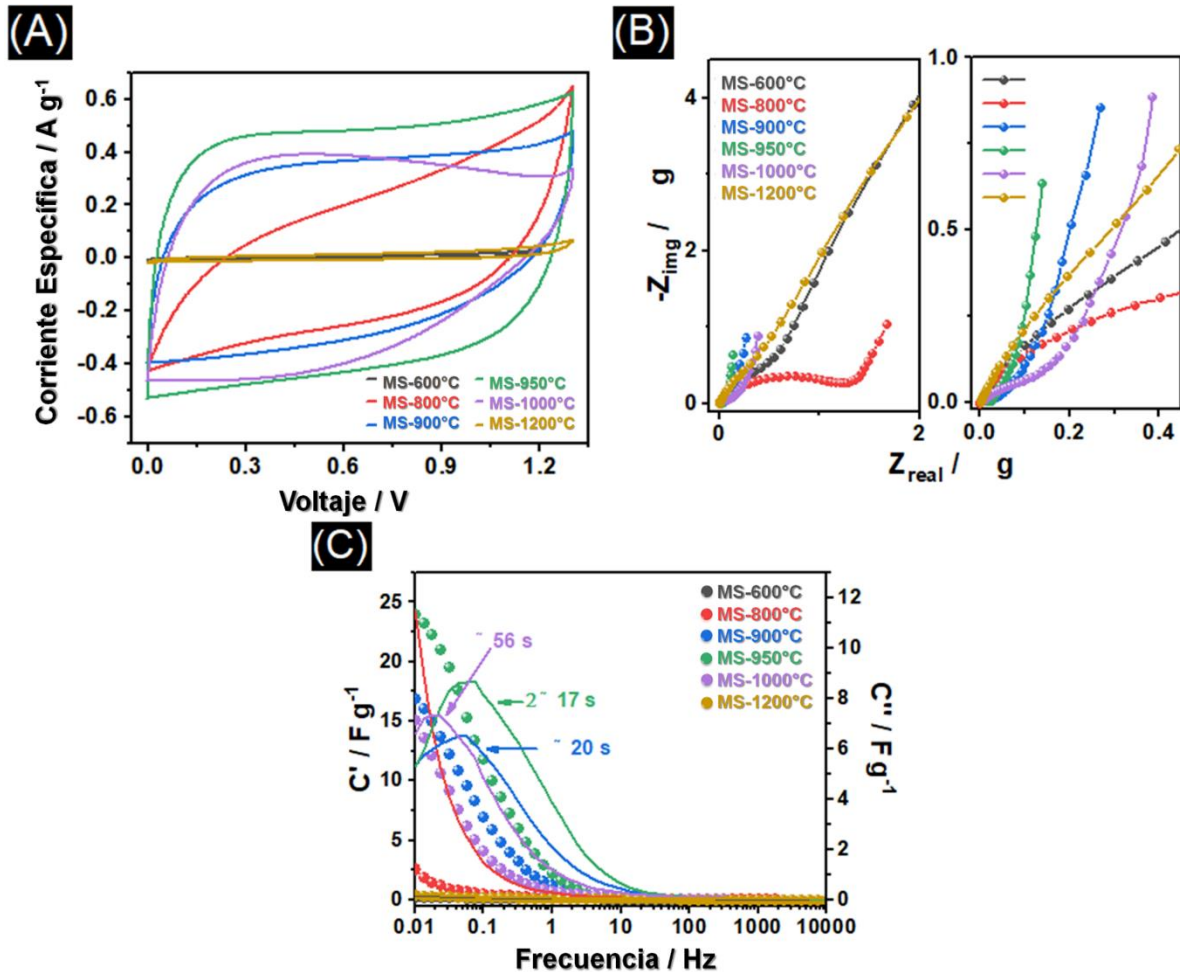
La Figura 7C muestra los Diagramas de Bode para la capacitancia real e imaginaria (C' y C'' , respectivamente). Los valores de C' disminuyen en el siguiente orden de acuerdo con las temperaturas de calcinación empleadas en la MS: 950 > 900 > 1000 > 800 > 600 \approx 1200 °C. Cabe mencionar que los valores de capacitancia reportados refieren a los dispositivos simétricos tipo SCs ensamblados de las MS-T°C, estas capacitancias pueden ser por lo menos un cuarto de la capacitancia alcanzada por cada electrodo de acuerdo con la ecuación 1. Las constantes de tiempo (τ) de los sistemas pudieron ser estimadas de las frecuencias en las cuáles se formaba una C'' máxima (Fig. 7C). La constante τ indica que tanto tiempo le toma al SCs cargarse al 66% de su

capacidad, es decir, hace referencia a la velocidad con la que responderá el supercapacitor. Por tanto, bajos valores de τ indican que se obtiene un SCs más rápido. Los resultados respaldan las evaluaciones electroquímicas iniciales, mostrando que para las muestras MS-900 °C, MS-950 °C y MS-1000 °C, se obtienen los menores valores de τ , 20 s, 17 s y 56 s, respectivamente (24,59). Los menores valores para τ y para la resistencia, y la mayor capacitancia, se registran para la muestra MS-950 °C, respuesta acorde a las mayores densidades de corriente exhibidas por esta en la caracterización CV (Fig. 7 A).

La conductividad eléctrica de las muestras MS-T°C se determinó mediante una prueba de resistencia de cuatro puntos. El valor de resistencia para la muestra MS-600 °C es muy alto para ser medido mediante el método de cuatro puntos empleado, o por lo menos, está fuera del alcance del arreglo experimental empleado para la determinación. Por otro lado, para las muestras MS-800 °C, MS-900 °C, MS-950 °C, MS-1000 °C y MS-1200 °C, las resistencias registradas son de 0.5M Ω /sq, 1140 – 1150 Ω /sq, 335 Ω /sq, 114 Ω /sq y 51 Ω /sq, respectivamente. La disminución de la resistencia va de la mano con el incremento de la temperatura de calcinación del proceso y la grafitización de la estructura (56). Sin embargo, los valores de capacitancia decrecen cuando la temperatura de calcinación se encuentra por encima de 950 °C, a pesar de que la resistencia disminuya, lo que puede relacionarse con la pérdida de grupos N y O, que contribuyen a la mojabilidad y formación de doble capa en la muestra obtenida, cuando esta se inmersa en el electrolito.

Figura 8

Respuesta electroquímica de los dispositivos simétricos ensamblados a partir de MS calcinadas a diferentes temperaturas, medidas mediante ensayos CV y EIS



Nota. (A) CV desarrollada en dispositivos simétricos ensamblados en una celda Swagelock (electrolito 3M NaOH). (B) Diagrama de Nyquist y (C) Diagrama de Bode con el resultado de la constante de tiempo del circuito (τ), obtenidos de los ensayos EIS.

Las curvas GCD medidas a 0.25 A/g se muestran en la Figura 9 A, para todos los casos se registraron curvas U vs t características de supercapacitores de doble capa (DLSCs). Los tiempos de descarga más extensos se registraron para las muestras MS-950 °C, seguido de las muestras MS-1000 °C > MS-900 °C > MS-800 °C.

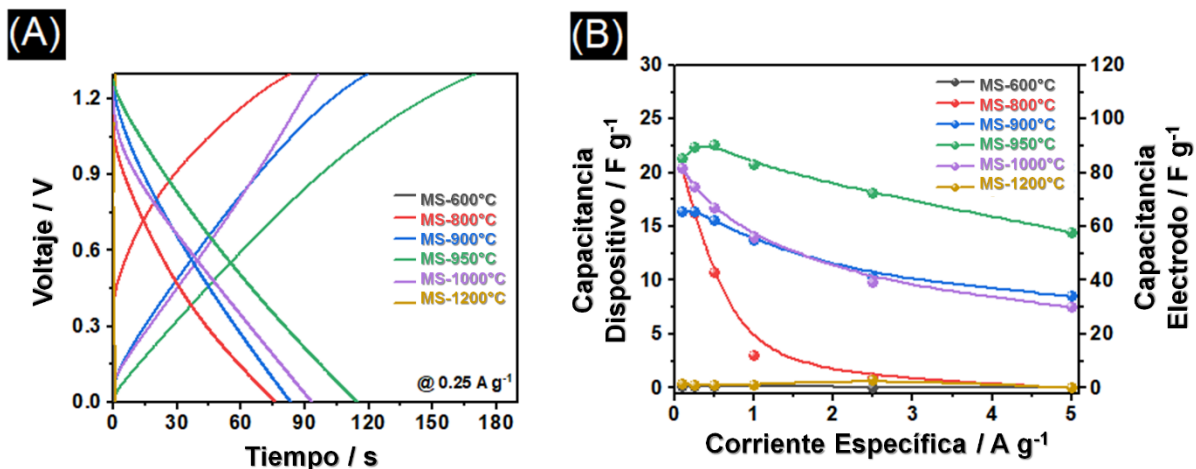
La capacitancia del dispositivo y los electrodos obtenida a diferentes densidades de corriente, se muestra en la Figura 9B, la capacitancia de los electrodos se mantiene entre 80 F/g y 30 F/g en un rango de densidad de corriente de 0.1 A/g a 5 A/g. Estos valores se asemejan a los reportados previamente para materiales similares (1,6,7,9,10,14,60,63,65,67). La energía y potencia específica de las muestras fue calculada usando la curva de descarga extraída de las curvas de ensayos GCD, esto para construir el Diagrama de Ragone observado en la Figura 9C. Las muestras descartadas (MS-600 °C, MS-800 °C, MS-1200 °C) exhiben las menores densidades energías específicas y los menores valores de potencia específica; por otro lado, las muestras sobresalientes (MS-900 °C, MS-950°C, MS-1000°C) alcanzan altos valores de potencia específica (sobre 2,486.43 W/kg, 2,675.63 W/kg y 1,824.20 W/kg, respectivamente) y de energía específica (sobre 3.45 Wh/kg, 3.92 Wh/kg y 4.64 Wh/kg, respectivamente).

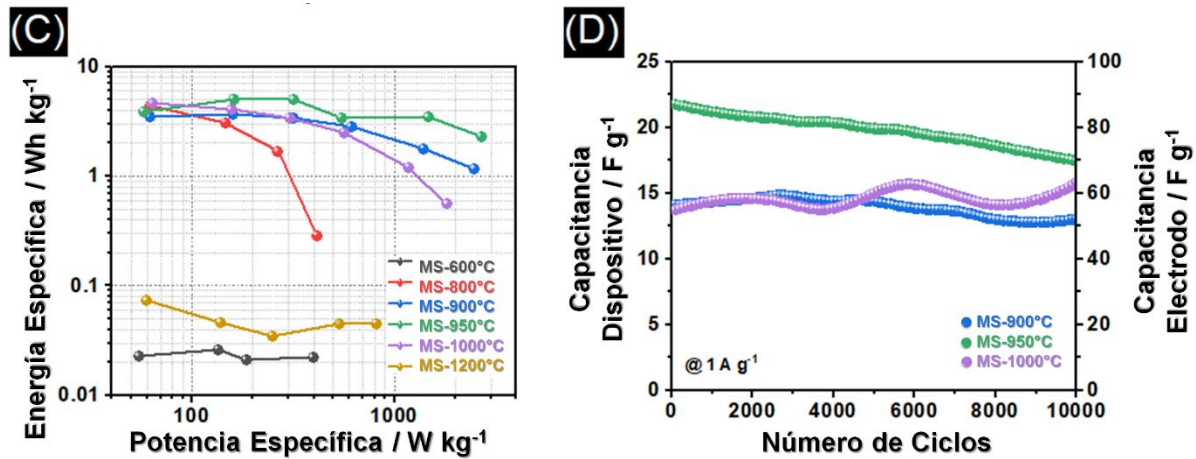
Al observar el Diagrama de Ragone en la Figura 9C, se puede establecer que las muestras MS-900 °C y MS-950 °C son mejores opciones debido a la capacidad de retener la energía específica a altos valores de potencia específica, comportamiento deseable en las CPF 3D. No obstante, la muestra MS-1000 °C alcanza el mayor valor de energía específica en comparación a MS-900 °C y MS-950 °C, y adicionalmente sus valores de potencia y energía específica, son mayores que otros materiales carbonosos similares, como las espumas carbonosas obtenidas a partir de plantillas de poliuretano (PU) que alcanzan 15.2 W/kg a 1.3 Wh/kg (66). La retención de la capacitancia al incrementar la densidad de corriente aplicada en los ciclos de carga/descarga fue de 52.2%, 67.95% y 36.89% para las muestras MS-900 °C, MS-950 °C y MS-1000 °C (Fig. 8B), respectivamente, tendencia que comparte similitud con el inverso de la variación de la resistencia que exhibió el Diagrama de Nyquist presentado en la Figura 8B y a la variación de τ en la Figura 8C. No obstante, estas medidas discrepan de la estabilidad cíclica (Fig. 9D) calculada para los

dispositivos mediante ensayos GCD a 1 A/g durante 10,000 ciclos. En este caso, las muestra que exhibe un comportamiento destacable es la MS-1000 °C, debido a que la retención de la capacitancia es cercana al 100% después de 10,000 ciclos de carga/descarga, exhibiendo incluso una mejora del 9.1% de 55 F/g a cerca de 60 F/g, contrario a las muestras MS-900 °C y MS-950°C que alcanzan porcentajes de retención de la capacitancia de 92.29% y 80.07%, variando de 59 F/g a 54 F/g y de 90 F/g a 72 F/g, respectivamente. Los valores de retención de la capacitancia registrados para las muestras MS-900 °C y MS-950 °C son bajos en comparación a los registrados para materiales similares, como las espumas PU tratadas térmicamente, que alcanzan 97.7% de retención a 5,000 ciclos con valores cercanos a 74 F/g (66), o las MS modificadas luego de calcinación que alcanzan 98% de retención a 20,000 ciclos (202 F/g) (7). Sin embargo, la muestra MS-1000 °C destaca e incluso mejora la retención de la capacitancia, pudiendo esto estar relacionado con el incremento de la conductividad eléctrica posterior al ciclado, que sufren los materiales que poseen una distribución de grupos N adecuada (NQ, N6, N5) (32), tornándose en un material a base de carbono prometedor para su aplicación en EESDs.

Figura 9

Respuesta Electroquímica de los dispositivos simétricos ensamblados a partir de muestras MS-T°C registradas mediante ensayos GCD.





Nota. (A) Curvas E vs t medidas a 0.25 A/g. (B) Retención de la capacitancia a diferentes densidades de corriente del dispositivo simétrico, o rango de desempeño. (C) Diagrama de Ragone para los dispositivos simétricos ensamblados en una celda Swagelock usando como electrodos las MS-T°C. Se denota un comportamiento tipo SCs. (D) Estabilidad cíclica/retención de la capacitancia de los dispositivos simétricos probados hasta 10,000 ciclos a 1 A/g. Para los gráficos B y D se observa la capacitancia del dispositivo y la capacitancia del electrodo, medidas obtenidas de la caracterización mediante GCD.

4.2 Selección de la temperatura de calcinación para obtención de la CPF 3D

Resumiendo, las muestras de plantillas MS calcinadas a temperaturas de 600 °C, 800 °C y mayores a 1200 °C, fueron descartadas para el propósito de aplicación en EESDs debido a sus bajas o nulas densidades de corriente alcanzadas en los ensayos electroquímicos y las altas resistencias exhibidas. Este comportamiento se asoció a la falta de grupos funcionales NQ y a la eliminación del contenido relativo de N% en estas muestras.

Las plantillas MS calcinadas a temperaturas de 900 °C, 950 °C y 1000 °C, fueron las candidatas destacadas para obtener CPF 3D que sirvan como electrodos en EESDs, debido a que estas exhibieron un comportamiento de tipo SCs. Las muestras destacadas exhibieron valores de potencia específica de 2,486.43 W/kg, 2,675.63 W/kg y 1,824.20 W/kg, respectivamente, y valores de energía específica sobre 3.45 Wh/kg, 3.92 Wh/kg y 4.64 Wh/kg, respectivamente. Estos

resultados indican que las muestras MS-900 °C y MS-950 °C retienen la energía específica a altos valores de potencia específica, además, también retienen la capacitancia al incrementar las densidades de corriente del ciclo carga/descarga hasta 52.2% y 67.95%, superior a la retención del 36.89% exhibida por la muestra MS-1000 °C.

La retención de la capacitancia y las densidades de potencia y energía específica exhibidas, pueden relacionarse directamente al contenido de N% y a la distribución de los grupos funcionales N [NQ:N5:N6] en las muestras, la cual corresponde a [1.7:0.6:1], [1.8:1:1] y [1.6:1.2:1], respectivamente para MS-900 °C, MS-950 °C y MS-1000 °C. La muestra MS-950 °C muestra los menores valores de resistencia y los mayores valores de capacitancia, y así mismo, tiene la mayor presencia de grupos NQ y una distribución igualitaria de la presencia de grupos N5 y N6, estos grupos junto a los grupos oxigenados pueden contribuir a la mojabilidad y formación de doble capa cuando la muestra obtenida está inmersa en el electrolito (6,7,9,14,60), y la distribución presentada puede crear un efecto sinérgico que permita a la muestra alcanzar valores de capacitancia cercanos a 90 F/g. Sin embargo, las muestras MS-900 °C y MS-1000 °C exhiben la mejor estabilidad cíclica de 92.29% y alrededor de 100%, respectivamente, contrario a la retención del 80.07% exhibida por la muestra MS-950 °C. Para estos casos la muestra MS-900 °C tiene la presencia más baja de grupos N5, que trabajan en conjunto con los grupos NQ como sitios activos para mejorar la capacitancia (7,54,66), por ende, una pobre presencia de N5 favorece la pérdida de la estabilidad cíclica. Esto a su vez explica que la muestra MS-1000 °C tenga la más alta estabilidad cíclica, al contener la mayor presencia de N5, que junto al grupo NQ, le permiten mejorar la conductividad eléctrica, incluso cuando los valores alcanzados por esta sean menores a los de las muestras anteriormente mencionadas (59).

Para la realización de recubrimientos en la CPF 3D con intenciones de obtener un dispositivo de comportamiento sinérgico, se seleccionaron las muestras MS-1000 °C debido a sus altos valores de potencia y energía específica, y excelente estabilidad cíclica, propiedades deseadas para el sustrato que sirva como electrodo en un EESDs tipo HSCs. Es decir, luego de las evaluaciones y análisis, se decidió emplear la temperatura de calcinación de 1000 °C para carbonizar las plantillas MS y obtener las CPF 3D dispuestas para recubrimientos con MOF/ZIF. Cabe mencionar que las plantillas MS empleadas en la siguiente sección son de un lote diferente a las empleadas en esta primera parte experimental. Aunque continúan siendo sustratos de melamina, las nuevas plantillas MS cuentan con una mayor densidad inicial, lo que altero ligeramente la respuesta electroquímica del sustrato, alteración que no se considero representativa permitiendo la continuación del estudio.

4.3 Evaluación de procesos de recubrimiento de la CPF 3D con ZIF: Ensamble y evaluación de EESDs simétricos

En esta sección se muestran los resultados obtenidos con las CPF 3D modificadas con imidazolatos. Los resultados obtenidos con otros tipos de MOF no llevaron a una mejora en el desempeño electroquímico de las espumas, como se consigna en los Apéndices C – F. Sin embargo, se sale del objetivo de esta tesis de investigación de maestría entender la razón de este resultado adverso. No obstante, se encontró que la precipitación química de imidazolatos en la superficie de las CPF 3D permitió mejorar su respuesta electroquímica, logrando ventanas de trabajo mayores que con el sustrato desnudo, lo que permite ensamblar dispositivos con mayor energía y potencia específica, como se detalla a continuación.

Se ensamblaron dispositivos simétricos en celdas tipo Swagelock, empleando el sustrato CPF 3D (desnudo/sin modificar/sin recubrir) y CPMF (modificado) con ZIF de Co, Ni y Co-Ni.

En estos dispositivos la espuma funge de colector de corriente y soporte para los enrejados metal-orgánicos. La caracterización mediante prueba CV se llevó a cabo para identificar la ventana de trabajo, la presencia de reacciones y estimar la capacidad de almacenamiento de los dispositivos simétricos. En la Figura 10 A se observan las curvas CV registradas a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

El dispositivo ensamblado con sustratos de CPF 3D empleadas como electrodos muestra la respuesta esperada con una señal de huella cuadrilátera (Fig. 10 A) característica de un comportamiento tipo SCs (6,7,9,14,60). Así mismo, tiene una ventana de potencial de trabajo de 1.2 V superior a la ventana de 1.0 V regularmente reportada para dispositivos ensamblados con materiales iguales o similares (6,7,9,14,60). El dispositivo ensamblado con la CPMF con Co-ZIF 24 h, exhibió el mismo comportamiento tipo SCs, con un ligero incremento en la ventana de potencial, siendo esta de 1.3 V, mejora que no resulta considerable, y que no le permite al dispositivo ensamblado alcanzar el comportamiento híbrido tipo HSCs, deseado. En contraste, el dispositivo ensamblado con CPMF con NiCo-ZIF 3:1 24 h, muestra una huella electroquímica con geometría similar a una hoja, lo que indica una mayor resistencia a la transferencia de carga en su sistema (24,59).

En contraparte, los dispositivos ensamblados con CPMF con ZIF de ión Ni, ampliaron la ventana de potencial de trabajo hasta 1.7 V, superior a lo registrado previamente para dispositivos de materiales similares que alcanzaron máximo 1.5 V (Fig. 10 A) (43,49,50). En estos dispositivos se observó además la presencia de señales de reacciones redox, relacionadas al Ni dentro de la estructura. La carga proveniente de estos procesos redox, aporta al comportamiento híbrido del dispositivo. Para el dispositivo ensamblado con CPMF con Ni-ZIF 24 h con concentración 5 veces mayor de Ni (CPMF [Ni-ZIF₅]), se observa un desplazamiento hacia potenciales mayores de los

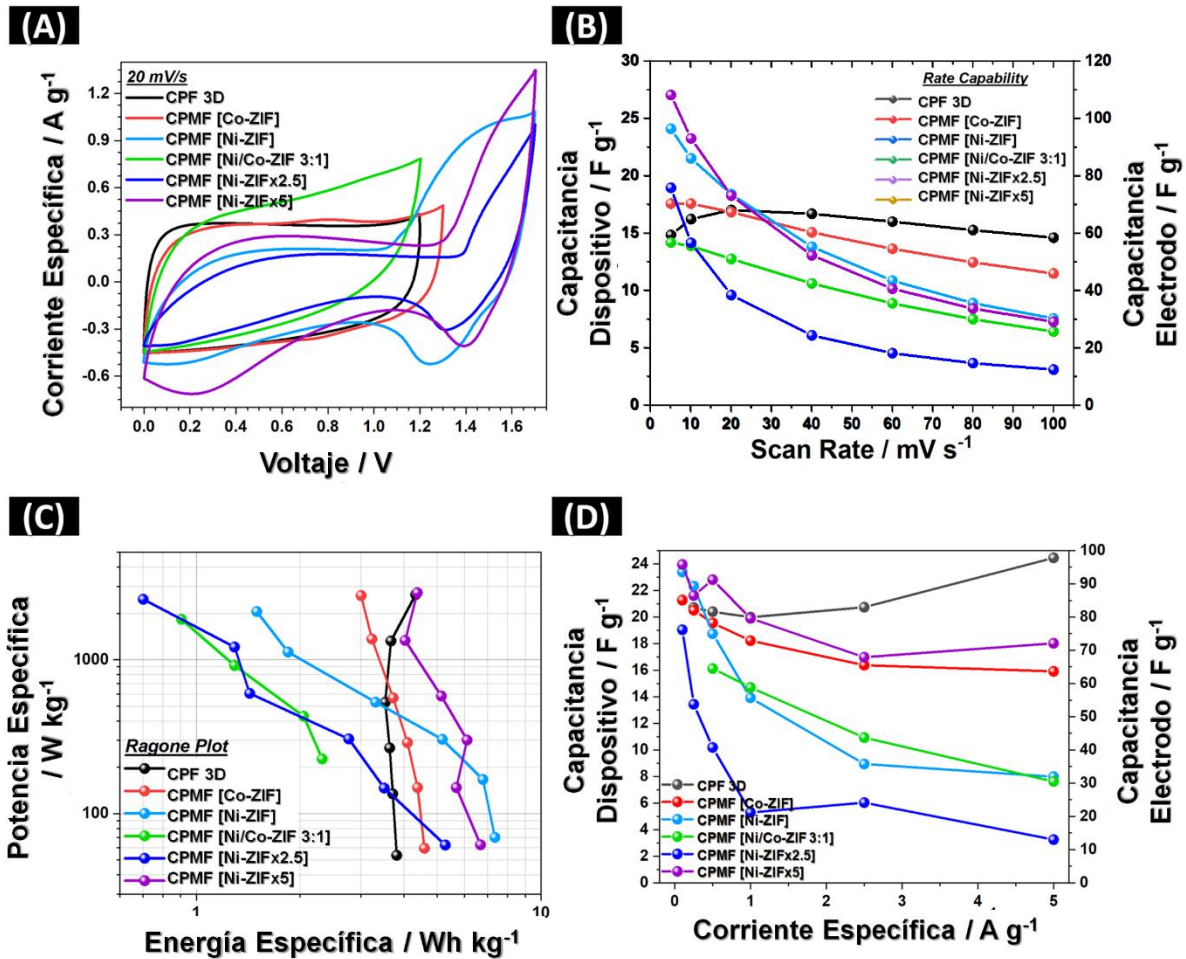
procesos redox, sin embargo, se registró un incremento de las corrientes medidas a bajos potenciales, lo que se relaciona con una mayor cantidad de carga, y, por ende, capacitancia mayor. El dispositivo ensamblado con CPMF de Ni-ZIF 24 h con concentración 2.5 veces mayor de Ni (CPMF [Ni-ZIFx2.5]), tuvo un comportamiento electroquímico limitado, exhibiendo las menores respuestas en densidad de corriente y la menor área, es decir, menor carga y/o capacitancia, mientras que el dispositivo ensamblado con CPMF de Ni-ZIF 24h a concentración de base (CPMF [Ni-ZIF]), alcanzó respuestas en densidades de corriente superiores, pero por debajo del dispositivo CPMF [Ni-ZIFx5], exhibiendo además un área ligeramente menor, relacionado con una menor capacitancia.

La retención de la capacitancia a diferentes velocidades de barrido de los dispositivos fue calculada mediante los ensayos CV como se observa en la Figura 10B. Los dispositivos CPMF [Co-ZIF], CPMF [Ni-ZIF], CPMF [NiCo-ZIF 3:1], y CPMF [Ni-ZIFx2.5] obtuvieron valores intermedios de capacitancia y retención de esta, exhibiendo sus electrodos capacitancias de hasta 57.2 F/g, 96.4 F/g, 56.8 F/g y 75.9 F/g, y porcentajes de retención de 66.2%, 31.5%, 45.4% y 16.5%, respectivamente. Por otro lado, como se predecía de los análisis de curva CV, el dispositivo CPMF [Ni-ZIFx5] alcanzó los mayores valores de capacitancia, exhibiendo sus electrodos valores cercanos a los 108 F/g, similar e incluso superior a los valores exhibidos para materiales similares en estudios previos (29,42,51). Sin embargo, el dispositivo solo retuvo un 27.01% de esta. En contra parte, el dispositivo CPF 3D obtuvo un valor de capacitancia más bajo en este ensayo, alcanzando sus electrodos valores de 68.18 F/g, sin embargo, en este caso el dispositivo tuvo la mayor retención de la capacitancia registrada, reteniendo hasta un 98.39% de esta al aumentar la velocidad de barrido. Por otra parte, el rango de desempeño, o la retención de la capacitancia con el incremento de la densidad de corriente en ciclos de carga/descarga, fue calculado mediante

ensayos GCD (Fig. 10D), y fueron de 115% y 72.24% para los dispositivos CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5], respectivamente, conservando la capacitancia de los dispositivos en valores superiores a los 70 F/g. La caída de la capacidad de almacenamiento del electrodo modificado con Ni-ZIFx5, está relacionada a que un porcentaje de la carga almacenada proviene de procesos redox que presentan una dependencia de la difusión de iones presentes en el electrolito, mientras que la espuma desnuda solo almacena carga en la doble capa eléctrica.

La energía y la potencia específicas de los dispositivos se calcularon usando la curva de descarga de los ensayos GCD realizados, construyendo el Diagrama de Ragone que se observa en la Figura 10C. Los dispositivos descartados CPMF [Co-ZIF], CPMF [Ni-ZIF], CPMF [NiCo-ZIF 3:1], y CPMF [Ni-ZIFx2.5] obtuvieron los menores valores de potencia (2,613.03 W/kg, 2,057.48 W/kg, 1,831.38 W/kg y 2,474.58 W/kg, respectivamente) y energía específica (3.0 Wh/kg, 1.5 Wh/kg, 0.9 Wh/kg y 0.7 Wh/kg, respectivamente). Contrariamente, los dispositivos CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5] exhibieron los mayores valores de potencia y energía específica, 2,652.78 W/kg y 4.33 Wh/kg, y 2,731.42 W/kg y 6.67 Wh/kg, respectivamente. Al observar el Diagrama de Ragone se puede entonces indicar que los dispositivos CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5] son las mejores opciones, y por ende los sustratos empleados como sus electrodos, debido a la capacidad de retener la energía específica a valores de potencia específica altos, acercándose más al comportamiento híbrido deseado.

Se desea entonces aprovechar la alta capacitancia lograda en el dispositivo CPMF [Ni-ZIFx5] y la excelente retención de la capacitancia lograda en el dispositivo CPF 3D. Debido a esto, serán los sustratos empleados como electrodos en estos dispositivos (CPMF con Ni-ZIF con concentración de Ni 5 veces mayor, y CPF 3D sin recubrir, respectivamente) aquellos estudiados para alcanzar la obtención de un dispositivo de comportamiento híbrido.

Figura 10
Respuesta electroquímica de los dispositivos simétricos ensamblados a partir de CPMF con ZIF


Nota. (A) CV desarrollada en dispositivos simétricos ensamblados en una celda Swagelok (electrolito 3M NaOH). (B) Retención de la capacitancia a diferentes velocidades de barrido, conocida como “rate capability”, de los dispositivos simétricos ensamblados con CPMF con ZIF. (C) Diagrama de Ragone para los dispositivos simétricos ensamblados en una celda Swagelok usando como electrodos las CPMF con ZIF. (D) Retención de la capacitancia a diferentes densidades de corriente de los dispositivos simétricos, o rango de desempeño.

4.4 Ensamble y evaluación de EESDs asimétricos CPF 3D//CPMF Ni-ZIFx5

Debido a los resultados exhibidos por los dispositivos simétricos ensamblados (Fig. 10), se tomaron los sustratos empleados como electrodos de los dispositivos destacados CPF 3D y

CPMF [Ni-ZIFx5], para ensamblar 3 dispositivos asimétricos y proceder a evaluarlos electroquímicamente, comparando los resultados (Figura 11). Los dispositivos asimétricos se ensamblaron de tal manera que tuviesen un electrodo de CPF 3D, es decir, la espuma desnuda sin modificar, y un electrodo de CPMF con Ni-ZIFx5, es decir, la espuma recubierta con Ni-ZIF con concentración de Ni 5 veces mayor. Los dispositivos contaban con que sus electrodos tuviesen igualdad másica (=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]), electrodo de CPF 3D de masa mayor (>, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]) y electrodo de CPMF [Ni-ZIFx5] de masa mayor (<, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]), siendo así 3 electrodos asimétricos basados en los sustratos de los electrodos simétricos destacados.

Las respuestas electroquímicas obtenidas mediante ensayos CV (Fig. 11 A) de los dispositivos asimétricos, exhiben un comportamiento que podría describirse como híbrido, con una zona de señales de geometría cuadrilátera y señales de reacciones redox, para los dispositivos [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] y [>, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], mientras que el dispositivo [<, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] carece de una señal característica, alcanzando además respuestas en densidad de corriente mucho menores que sus contrapartes. Para todos los dispositivos asimétricos se conservó la ventana de potencial de trabajo de 1.7 V exhibida previamente por el dispositivo simétrico CPMF [Ni-ZIFx5]. A partir de las respuestas obtenidas mediante pruebas CV, se calculó la retención de la capacitancia de los dispositivos a diferentes velocidades de barrido (Fig. 11B), donde, nuevamente el dispositivo [<, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] muestra un desempeño indeseado, puesto alcanza valores de capacitancia de 26.64 F/g, y retiene apenas un 14.04% de esta capacitancia. Por otro lado, los dispositivos [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] y [>, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], exhibieron las mayores capacitancias de 30.41 F/g y 30.90 F/g, reteniendo un 45.74% y 37.09% de las capacitancias, respectivamente. En este

caso se observa que al combinar 2 electrodos de diferente naturaleza se mejoró la retención de la capacitancia a diferentes velocidades de barrido, en comparación a lo observado en el dispositivo simétrico CPMF [Ni-ZIFx5] (27.01%), incrementando además los valores de capacitancia.

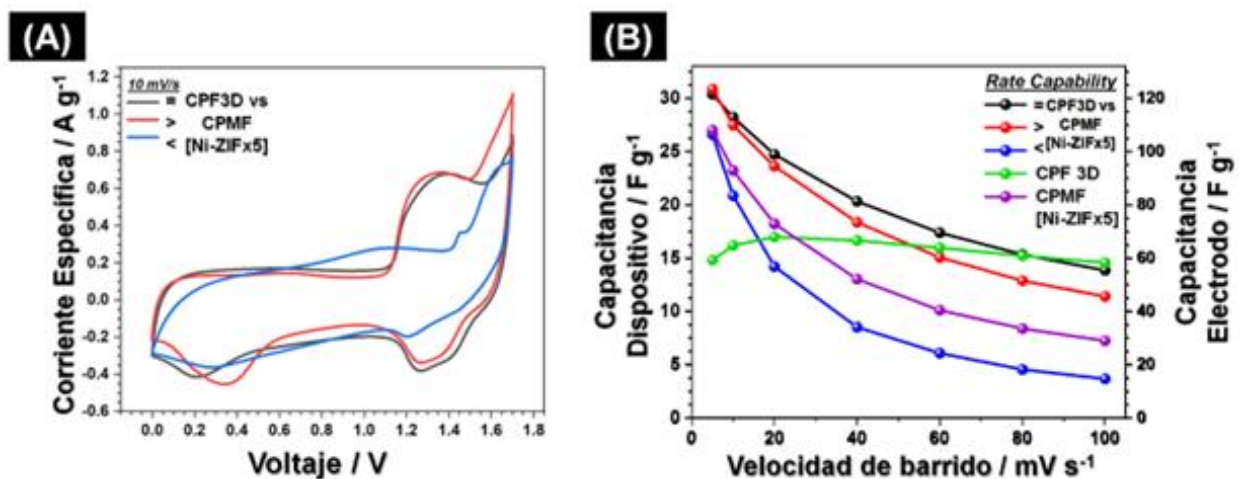
El rango de desempeño de los dispositivos asimétricos fue evaluado mediante ensayos GCD variando las densidades de corriente aplicadas, tal como se observa en la Figura 11C. El porcentaje de retención de la capacitancia en este ensayo para los dispositivos [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], [>, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], [<, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5], fueron de 98.82%, 89.50%, 5.52%, 115% y 72.24%, respectivamente. En este caso la superioridad del dispositivo asimétrico [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] es mucho más clara, dado que además de exhibir un porcentaje de retención cercano al 100%, presenta los mayores valores de capacitancia, superior no solo a los demás dispositivos evaluados, sino incluso a otros materiales similares estudiados en la literatura (9,22,29,65).

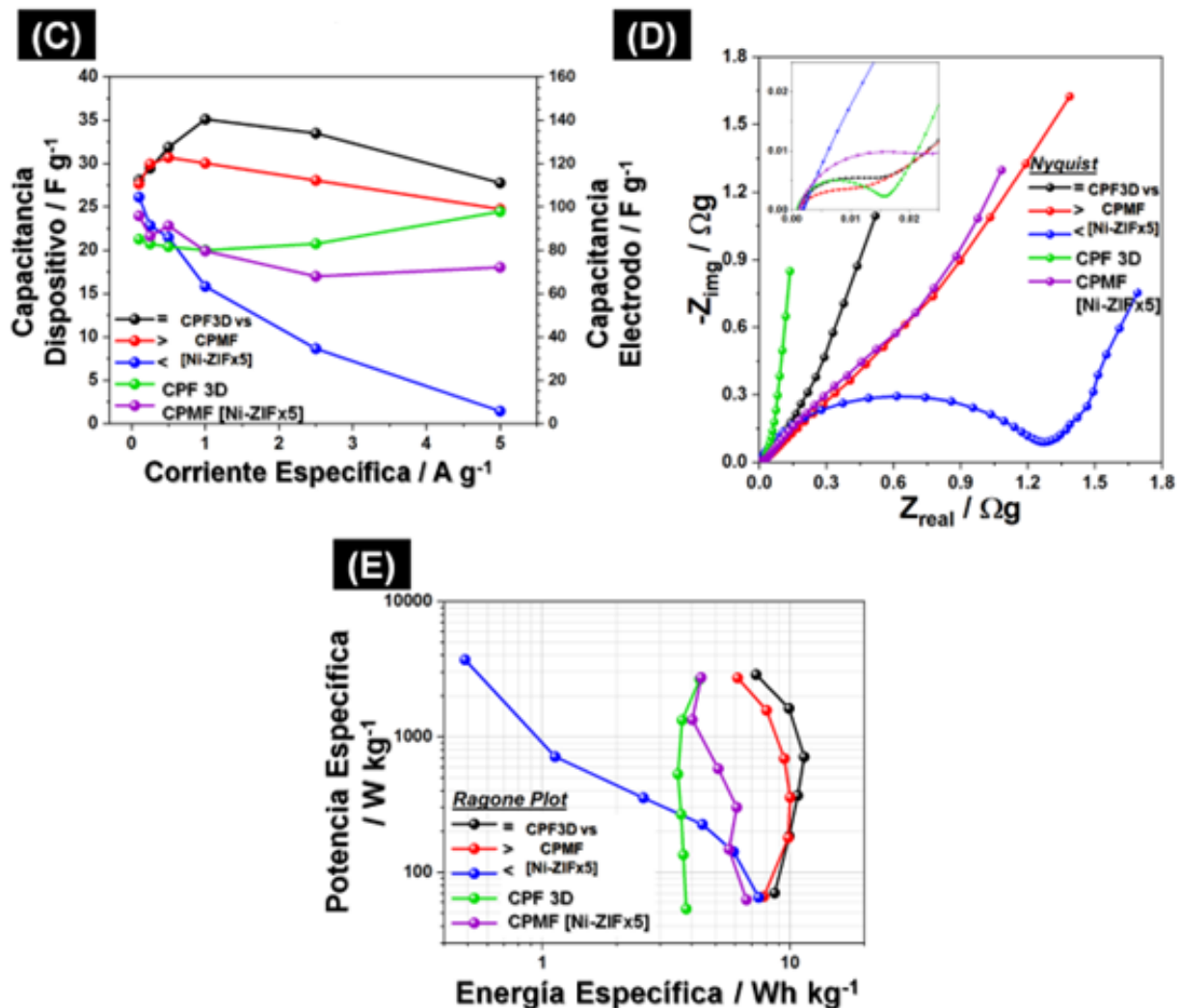
Los resultados de la evaluación mediante ensayos EIS, se relacionan con lo observado en las respuestas electroquímicas discutidas previamente. En el Diagrama de Nyquist de la Figura 11D se pudieron registrar las resistencias en los dispositivos [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], [>, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], [<, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5], con valores de 0.01 Ω/g , 0.009 Ω/g , 1.27 Ω/g , 0.01 Ω/g y 0.02 Ω/g , respectivamente. Estas resistencias son menores que aquellas registradas en estudios para materiales carbonosos modificados o sin modificar, donde la máxima resistencia alcanza 20 Ω/g y mínimo 1 Ω/g (6,32,65,66,74). De esta manera, los dispositivos asimétricos y simétricos evaluados muestran una disminución considerable de la resistencia a la transferencia de carga, lo que favorece el incremento de la conductividad electrónica y por ende el comportamiento electroquímico.

Finalmente, la energía y potencia específica de los dispositivos asimétricos fue calculada usando la curva de descarga de los ensayos GCD, y con base en estas se construyó el Diagrama de Ragone observado en la Figura 11E. El dispositivo descartado [\triangleleft , CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] presenta el menor valor de energía específica, 0.49 Wh/kg a una potencia específica de 3,700.48 W/kg, implicando la imposibilidad del dispositivo de retener la energía específica a altas densidades de potencia. Por otro lado, los dispositivos destacados [\equiv , CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] y [\triangleright , CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] exhiben los mayores valores de potencia y energía específica (2,871.30 W/kg – 11.43 Wh/kg y 2,716.84 W/kg – 10.02 Wh/kg, respectivamente). Al observar el Diagrama de Ragone, los dispositivos destacados se ubican como las mejores opciones, siendo EESDs que exhiben un comportamiento híbrido tipo HSCs, en especial el dispositivo [\equiv , CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]].

Figura 11

Respuesta electroquímica de los dispositivos asimétricos ensamblados a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5





Nota. (A) CV en dispositivos asimétricos ensamblados en una celda Swagelock (electrolito 3M NaOH). (B) Retención de la capacitancia a diferentes velocidades de barrido, conocida como “rate capability”. (C) Retención de la capacitancia a diferentes densidades de corriente o rango de desempeño. (D) Diagrama de Nyquist. (E) Diagrama de Ragone. El eje de capacitancia del electrodo es únicamente válido para dispositivos simétricos, donde esta corresponde a por lo menos 4 veces la capacitancia del dispositivo.

La estabilidad cíclica o retención de la capacitancia posterior a exponer los dispositivos [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], [>, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] y CPMF [Ni-ZIFx5], a un ensayo GCD a 1 A/g durante 1,000 ciclos (Fig. 12 A), se registró en valores de 96.12%, 58.76% y 56.4%, respectivamente, como se observa en la Figura 12B. Cabe mencionar que los dispositivos

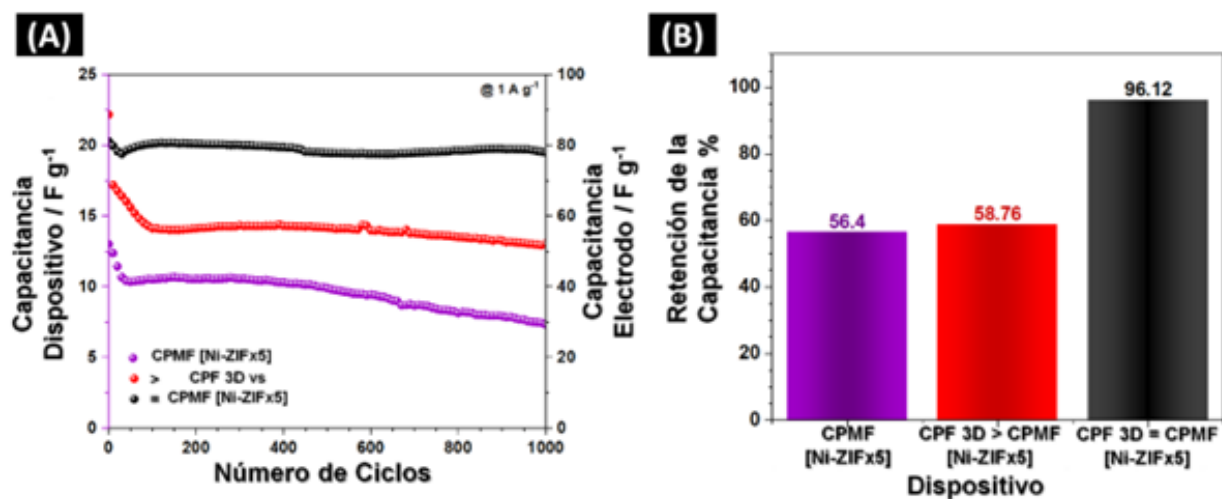
[>, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] y CPMF [Ni-ZIFx5] disminuyen la capacitancia alcanzada de forma rápida mucho antes de alcanzar los 100 ciclos, posterior a esta pérdida, el dispositivo pierde capacitancia de forma lenta y progresiva, hasta alcanzar valores de 13.02 F/g y 7.33 F/g, respectivamente, menores al dispositivo de igualdad másica entre sus electrodos (19.48 F/g) y a lo registrado en la literatura. Finalmente, el dispositivo [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] exhibió el mayor porcentaje de retención de la capacitancia, del 96.12%, mayor incluso que los valores registrados en investigaciones previas para combinaciones de materiales similares (16,22,43,46,49,51), donde la máxima retención registrada es de 92.34% a 1 A/g durante 5,000 ciclos (16).

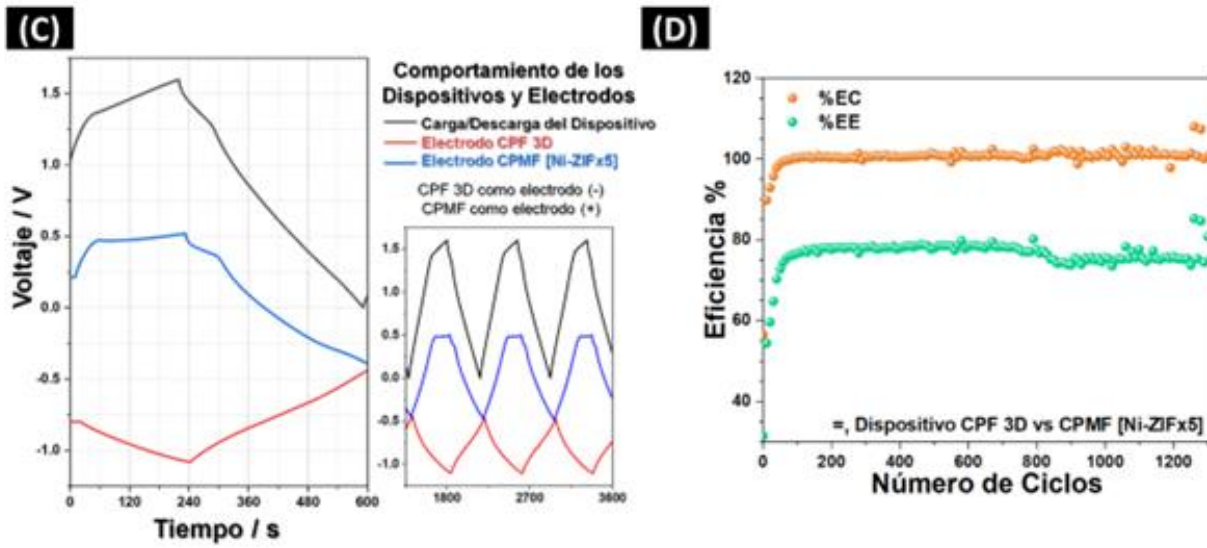
El comportamiento del dispositivo [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] y sus electrodos durante los ciclos de carga/descarga realizados mediante ensayos GCD, fue determinado evaluando el cambio de potencial (U (V)) durante el tiempo expuesto al ciclado (Fig. 12C), utilizando 3 canales de medida del potencióstato/galvanostato empleado. De esta manera, es notorio que una vez el dispositivo se dispone a realizar el proceso de carga, y por ende, incrementa el potencial alcanzado, el electrodo CPMF con Ni-ZIFx5, incrementa también su potencial, mientras que el electrodo de CPF 3D realiza un trabajo en la ventana de potenciales negativos. Consecuentemente, al iniciar el proceso de descarga, el dispositivo y el electrodo CPMF con Ni-ZIFx5 disminuyen el potencial alcanzado, mientras que el electrodo CPF 3D incrementa su potencial, haciendo un trabajo nuevamente opuesto. Este comportamiento puede relacionarse a que la CPF 3D actúa como electrodo negativo de la celda aprovechando su comportamiento tipo SCs y la CPMF con Ni-ZIFx5 actúa como electrodo positivo de la celda, tomando ventaja de las reacciones redox aportadas por el recubrimiento de Ni-ZIFx5.

Finalmente, mediante las ecuaciones 5 y 6 y el uso de los resultados de estabilidad cíclica mediante ensayos GCD, se calculó la eficiencia coulombica y la eficiencia energética que alcanzó el dispositivo destacado [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] en las diferentes etapas del ensayo, ver Figura 12D. La eficiencia coulombica (%EC) del dispositivo se mantuvo rondando el 100%, es decir, al dispositivo le toma el mismo tiempo el proceso de carga y descarga, lo que indica que en general, toda la carga eléctrica recibida por el dispositivo durante el proceso de carga fue extraída durante el proceso de descarga, es decir, la totalidad de la carga recibida es aprovechada. Entre tanto, la eficiencia energética (%EE) promedio del dispositivo se ubicó en el 76.23%, alcanzando máximo 85.27%, es decir, que de la energía eléctrica total recibida por el dispositivo en el proceso de carga, se logra extraer máximo un 85.27% de esta en el proceso de descarga. Los altos valores de %EC y %EE aportan a considerar el dispositivo [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] como tipo híbrido.

Figura 12

Respuesta Electroquímica de los dispositivos asimétricos ensamblados a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5 registradas mediante ensayos GCD





Nota. (A) Estabilidad cíclica de los dispositivos simétricos y asimétricos hasta 1,000 ciclos a 1 A/g. (B) Retención de la capacitancia de los dispositivos hasta 1,000 ciclos a 1 A/g, (C) Diagrama de Voltaje vs t generado mediante ensayos GCD aplicados al dispositivo asimétrico con electrodos de igualdad másica, registrando la respuesta del dispositivo y de los electrodos de manera independiente. (D). Eficiencia coulombica y energética del dispositivo asimétrico de igualdad másica entre sus electrodos. El eje de capacitancia del electrodo en la Fig. 12 A es válido únicamente para el dispositivo simétrico.

Para calcular el aporte de los procesos rápidos o independientes de la difusión (capacitivos, pseudocapacitivos, de doble capa eléctrica, entre otros) y de los procesos difusivos o controlados por la difusión (procesos redox faradaicos), se empleó el modelo de ajuste matemático previamente descrito en las ecuaciones 7 y 8 (Figura 13). El modelo se empleó a partir de los datos de ensayos CV efectuados a los dispositivos [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5], y el ajuste para dichos dispositivos se observa en las Figuras 13 A, 13B y 13C, respectivamente. En estas se pueden observar 4 curvas, para todos los gráficos, la curva negra es la respuesta en el CV obtenida de la experimentación del dispositivo y registrada en resultados previos (Fig. 10 A y 11 A), la curva roja hace referencia a los valores calculados de aportes difusivos o procesos lentos para cada punto del ensayo, mientras que la curva azul representa los valores calculados de aportes

rápidos o capacitivos para cada punto del CV. Los datos calculados para la curva roja y azul, es decir, los valores de los aportes difusivos y capacitivos son sumados, y de esta suma se obtiene la curva verde, que representa el total de los aportes calculados para cada punto del ensayo. Si el ajuste matemático encaja con el comportamiento del dispositivo evaluado, la curva verde se sobrepondrá a la curva negra obtenida experimentalmente, como se observa ocurre para todos los dispositivos evaluados (Fig. 13 A-C).

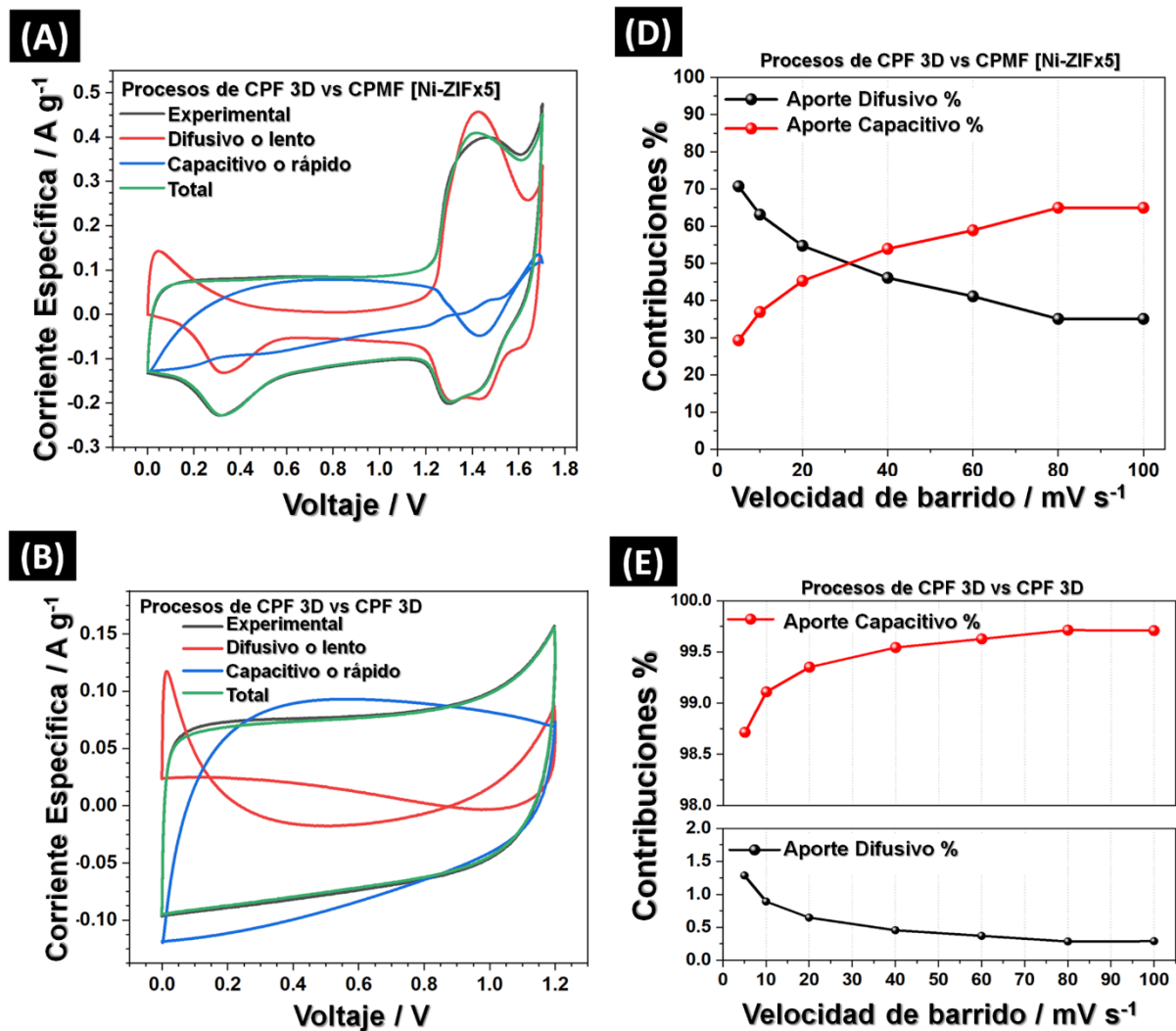
Una vez se observa que las curvas experimental (negra) y teórica (verde) encajan a las diferentes velocidades de barrido empleadas en la evaluación CV de los dispositivos, se puede proceder al análisis de los aportes. La Figura 13D, 13E y 13F, muestran el porcentaje de contribución de los aportes difusivos y capacitivos al proceso total de los dispositivos [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5], a diferentes velocidades de barrido, respectivamente. Mientras que para el dispositivo CPF 3D se tiene un aporte capacitivo cercano al 99%, el dispositivo CPMF [Ni-ZIFx5] exhibe un comportamiento mayoritariamente difusivo (85 – 97.5%), presenta aportes capacitivos del 2.5% al 15% a medida que se incrementa la velocidad de barrido, relacionados con la presencia de la espuma base de CPF 3D precursora, y el recubrimiento de Ni-ZIFx5 que induce procesos redox.

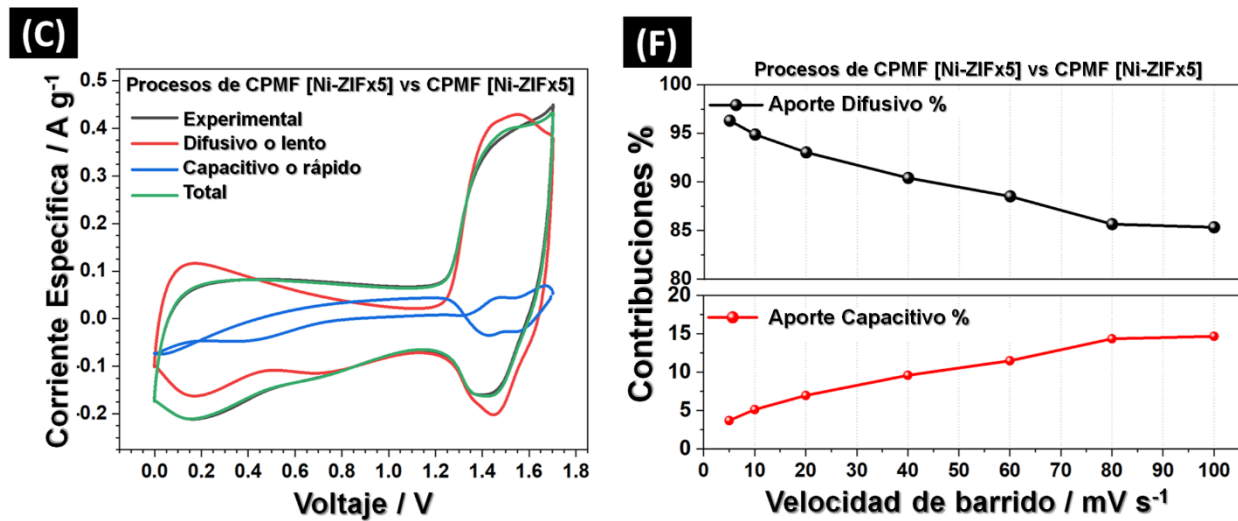
Por otro lado, el dispositivo [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]], denominado como tipo HSCs, exhibe el comportamiento híbrido esperado, oscilando los aportes capacitivos y difusivos del 30% al 70%, y alcanzando un equilibrio de aportes 50%-50% a velocidades de barridos cercanas a los 30 mV/s. En este caso, en el dispositivo predominan los aportes difusivos a bajas velocidades de barrido, donde los procesos redox aportados por el electrodo recubierto de Ni-ZIFx5 poseen tiempo suficiente para desarrollarse. No obstante, los aportes capacitivos incrementan junto con la velocidad de barrido, esto debido a que los procesos redox carecerán de

tiempo para la difusión de especies que pudiesen detenerse en determinados productos, como hidróxidos y oxihidróxidos de níquel que pudiese formar el ión Ni presente en la ZIF, por lo que será el electrodo carbonoso y la estructura carbonosa del electrodo modificado, quienes solventen el comportamiento del dispositivo a través de mecanismos de almacenamiento independientes de la difusión.

Figura 13

Contribuciones de procesos rápidos y de procesos difusivos en los dispositivos ensamblados a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5





Nota. CV del comportamiento y ajuste matemático para el aporte de procesos rápidos y difusivos en (A) dispositivo asimétrico ensamblado a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5 como electrodos, (B) dispositivo simétrico ensamblado a partir de CPF 3D como electrodos y (C) dispositivo simétrico ensamblado a partir de CPMF con Ni-ZIFx5 como electrodos. Contribuciones porcentuales capacitivas (de procesos rápidos) y difusivas (de procesos lentos o controlados por difusión) a diferentes velocidades de barrido para (D) dispositivo asimétrico ensamblado a partir de CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5, (E) dispositivo simétrico ensamblado a partir de CPF 3D y (F) dispositivo simétrico ensamblado a partir de CPMF con Ni-ZIFx5.

Las muestras de CPF 3D y de la CPMF con Ni-ZIFx5, pre y post el proceso de evaluación de estabilidad cíclica, fueron analizadas mediante XPS (Figura 14) para evaluar el estado químico elemental del sustrato base, la transformación ocurrida una vez es recubierto con un material de Ni-ZIFx5, y los cambios que sufre al ser implementado en un EESDs tipo HSCs. Para el análisis XPS pre y post del CPMF, se tomó una muestra del mismo sustrato previo a su uso en el dispositivo [=, CPF 3D vs CPMF [Ni-ZIFx5]] ensamblado, y el mismo sustrato luego de evaluación, de manera que se analizara un mismo material precursor.

El espectro de alta resolución C1s de los sustratos CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5 (pre y post) evidencia la presencia de grupos funcionales como cetona/carbonylo (O-C=O , 289 eV),

carboxilo/carbonilo (C=O, 287.5 eV), alcohol (C-O, 286.5 eV) y nitrilos (C-N, 286.5 eV), como se muestra en la Figura 14 A, junto a la señal de hibridación C Sp² (284.5 – 285 eV) (4,50,52,54,56,75). Así mismo, cuando la CPF 3D es recubierta con el Ni-ZIFx5 se observa un incremento en la señal de los grupos nitrilos, relacionado con el enlazamiento del Ni-ZIF con la superficie de la CPF 3D, posiblemente mediante los grupos N5 y N6 presentes en el anillo de imidazol desprotonado de la ZIF, y los grupos N presentes en el sustrato (52,75). En el análisis post ciclado de la CPMF con Ni-ZIFx5 se observa la reducción de la intensidad en las señales de los grupos nitrilo, mientras que los grupos con presencia de O incrementan su intensidad considerablemente, en especial el grupo cetona/carbonilo. Este incremento de intensidad para las señales de grupos O, suele estar relacionado con la interacción de la CPMF con Ni-ZIFx5 con los grupos OH presentes en el electrolito, que reaccionan con el ligante orgánico de 2MI desprotonado, presente en la Ni-ZIF, en los enlaces de C expuestos una vez que este se ha enlazado mediante los átomos de N al sustrato CPF 3D y a los iones Ni (4,52,75).

El espectro de alta resolución N1s de los sustratos CPF 3D y CPMF con Ni-ZIFx5 (pre y post) que se muestra en la Figura 14B, evidencia la presencia de grupos funcionales NX (402 – 404 eV), NQ (401.5 eV), N5 (399.8 – 400.2 eV) y N6 (398.5 eV), siendo mayor la presencia de grupos NQ, seguido de grupos N5 y N6. Como había sido mencionado en análisis previos, el grupo NQ es predominante en las CPF 3D, aportando en el buen desempeño electroquímico de estas y disminuyendo la resistencia a la transferencia de carga, así mismo, la presencia de señales N5 en mayor intensidad que el grupo N6, es relacionada con el comportamiento simultáneo de grupos N5 y NQ como sitios activos para permitir la transferencia electrónica rápida e incrementar la capacitancia del sustrato (Fig. 6B), (4,14,29,33,52,54,56,57,60,62,75,76). Una vez se recubre con Ni-ZIFx5, la CPMF muestra una reducción en la intensidad de la señal de grupos NX (casi nula),

y de grupos NQ, mientras que las señales para grupos N5 y N6 se solapan con la señal del grupo metilimidazol (-MI, 398 – 400 eV) (3,52,75), y finalmente aparece una señal de grupos -NH- (\approx 398 eV). Los grupos N5 y N6 presentes en el sustrato y en la Ni-ZIF se encuentran preferentemente enlazados mediante el par de electrones libres empleados como sitio activo adicional, al punto que sus señales coinciden con el grupo -MI. Por otro lado, el grupo -NH- se encuentra en la misma energía de señal que los enlaces Ni-N, representando el enlazamiento de grupos N con iones Ni en la Ni-ZIF y grupos N enlazados al precursor carbonoso (29,50,76). En el CPMF con Ni-ZIFx5 post ciclado evaluado, se observa un incremento en la señal de grupos NQ y -NH-, una disminución en la señal del grupo -MI, y un ligero incremento de las especies NX. Este comportamiento está relacionado con la interacción del sustrato y el electrolito en el proceso con presencia de grupos OH, evidenciada mediante el análisis del espectro C1s. Esta interacción suele generarse mayormente en los grupos -MI, específicamente en los grupos N6 presentes en el anillo -MI, que tienen afinidad como sitio activo para reaccionar con especies H, oxidando progresivamente el ligante (3).

El espectro de alta resolución del Ni 2p en la CPMF con Ni-ZIFx5 pre y post ciclado se observa en la Figura 14C. Para el pre y post ciclado se registran las señales de Ni 2p_{1/2} (880 eV) y Ni 2p_{3/2} (860 – 865 eV) representativas del enlazamiento de iones de Ni con el anillo imidazol del ligante orgánico (4,50). Adicionalmente, las señales satélite se registran para el pre ciclado a 872.8 eV y 855.32 eV, y en 873.6 eV y 856 eV para el post ciclado, respectivamente. Esto indicaría un desplazamiento de los iones de Ni posterior a que la CPMF con Ni-ZIFx5 es empleada en un EESDs, lo que se relaciona con la reacción de los iones Ni con los grupos OH presentes en el electrolito (4,50), favoreciendo la formación de hidróxidos y oxihidróxidos de níquel, que aportarían a la oxidación del ligante orgánico descrita para los espectros C1s y N1s. Dado que los

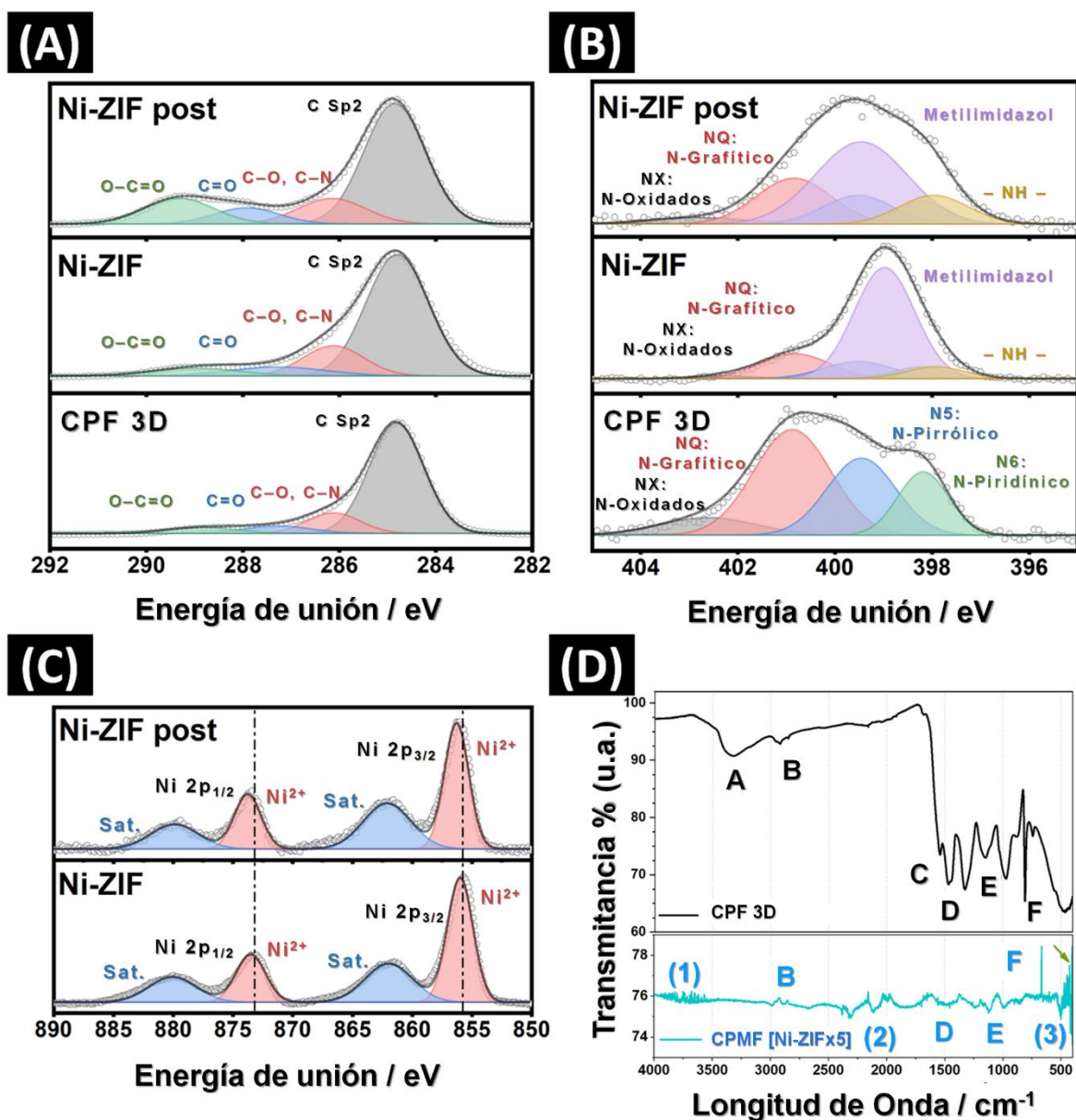
procesos redox del Ni se mantienen durante el ciclado, no se considera que haya una disolución de este en el electrolito de forma significativa para el proceso de 1,000 ciclos aplicado, sin embargo, al reaccionar con los grupos OH presentes en el electrolito, y al oxidarse el ligante orgánico, se espera que el electrodo de CPMF con Ni-ZIFx5 pierda la capacidad de generar reacciones redox bajo ciertas condiciones de implementación del dispositivo, por ejemplo, como se observó en el cálculo de aportes de los procesos con el aumento de la velocidad de barrido (Fig. 13D).

El espectro FTIR para la CPMF con Ni-ZIFx5 comparado con el espectro FTIR de la CPF 3D se registra en la Figura 14D, donde el espectro para la CPF 3D corresponde al mismo espectro mostrado en la Figura 7 A para la muestra MS-1000 °C, dado que la CPF 3D es el producto de la carbonización de la plantilla MS a 1000 °C, es decir, mismo material. Cabe resaltar, el espectro observado para la CPMF con Ni-ZIFx5 es aquel obtenido al evaluar una CPF 3D recubierta de Ni-ZIF con concentración de Ni 5 veces mayor a la base establecida en la metodología. Al comparar el espectro de la CPMF [Ni-ZIFx5] se observa la presencia de enlaces -NH- ([1], $\approx 3750 \text{ cm}^{-1}$) relacionados al enlazamiento del ligante orgánico con el precursor carbonoso (Fig. 14B) (4,41,42,50,53), B ($\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$) indica la presencia de ciclos tipo benceno característicos del anillo de triazina de la estructura de la CPF 3D precursora, pero además identifica la presencia de enlaces dobles, y enlaces de sustitución en los anillos aromáticos (N-H) (4,54). La sustitución en anillos aromáticos, característica de la Ni-ZIF y su enlazamiento con la CPF 3D precursora para crear la CPMF [Ni-ZIFx5], se ve soportada con la presencia de D, E y F ($\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$, y $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) donde D y F soportan los enlaces N-H (4,42,54), y E junto con la presencia de [2] ($\approx 2250 \text{ cm}^{-1}$) se relaciona directamente con el modo vibracional del grupo -MI, presente en la CPMF [Ni-ZIFx5], y enlazado al anillo bencénico de la estructura de la CPF

3D precursora (33,53). Finalmente, a $[3] 421 \text{ cm}^{-1}$ se observa una señal que ajusta con el modo vibracional del Ni presente en la ZIF, previamente identificado en el espectro XPS (Fig. 14C).

Figura 14

Espectro XPS y FTIR para las CPMF con Ni-ZIFx5



Nota. (A) Análisis del estado químico elemental de los enlaces de C. (B) Análisis del estado químico elemental de los grupos funcionales N. (C) Análisis del estado químico elemental del ión metálico Ni presente en la ZIF. Para las figuras A y B se muestra la CPF 3D, y para A, B Y C, la CPMF con Ni-ZIFx5

(Ni-ZIF), y la CPMF con Ni-ZIFx5 posterior a su uso en un dispositivo ensamblado en celda Swagelock y testeado mediante GCD a 1,000 ciclos (Ni-ZIF Post). (D) Espectro FTIR para la CPF sin modificar y la CPMF con Ni-ZIFx5, donde los grupos funcionales pueden ser identificados.

4.5 Selección del dispositivo de comportamiento sinérgico e híbrido tipo HSCs

El recubrimiento de la CPF 3D mediante precipitación química de Ni-ZIF, con inmersión de 24 h de los sustratos en una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.05M) y 2MI (1:5), fue la ruta metodológica que generó un sustrato modificado (CPMF) con propiedades superiores a las registradas para el sustrato base. De los dispositivos ensayados, el dispositivo asimétrico con electrodos de CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5] en igualdad másica, exhibió el comportamiento tipo HSCs deseado reteniendo hasta un 96.12% de su capacitancia (20.27 F/g) luego de 1,000 ciclos, con una eficiencia coulombica cercana al 100% y eficiencia energética máxima de 85.27%, y con aportes capacitivos y difusivos que oscilan del 30 – 70%. Las propiedades de los dispositivos ensamblados más representativos y sus electrodos se listan en la Tabla 3, con el propósito de comparar con la referencia del material previamente estudiado en los grupos de investigación GIMAT, GIMBA y CICATA (11) (0.907 F/cm³ a 0.25 mA/cm³ – retención de 36% a 5mA/cm³ y 150 ciclos mínimo), y de asegurar la coherencia académica al tratarse de un dispositivo tipo HSCs o supercapatería.

Al observar los resultados agrupados en la Tabla 3 para el dispositivo asimétrico seleccionado como el ideal de comportamiento híbrido, se observa que para cada una de sus propiedades exhibe valores destacados, superiores a los dispositivos simétricos. Además, el electrodo CPMF [Ni-ZIFx5] supera el material de referencia, obteniendo valores de capacitancia hasta 3.5 veces mayor (3.18 F/cm³) en densidades de corriente aplicadas 13 veces mayores (3.319 mA/cm³), y reteniendo la capacitancia en más del doble porcentual (72.24%) en densidades de

corriente 33 veces mayores (165.95 mA/cm^3) y a 6.67 veces la cantidad de ciclos planteada (1,000 ciclos).

Los sustratos desarrollados presentaron propiedades adecuadas para la implementación de estos en EESDs, siendo el sustrato de CPF 3D apto para emplearse como electrodo de tipo capacitor, y el sustrato de CPMF [Ni-ZIFx5] apto para su empleo como electrodo de tipo batería. Al ensamblar ambos sustratos como electrodos de igualdad másica negativo y positivo, respectivamente, derivan en un dispositivo de tipo HSCs que exhibe alta densidad de potencia y energía específica, alta conductividad eléctrica, una gran capacidad de almacenamiento de energía y excelente retención de la capacitancia (96.12%) después de 1,000 ciclos de carga y descarga galvanostática.

Tabla 3

Propiedades electroquímicas exhibidas por los dispositivos representativos de la investigación, con electrodos de CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5].

Prueba Empleada	Propiedad determinada	Dispositivo / Electrodo	F/g y A/g	F/cm ³ y mA/cm ³	C/g y A/g
Voltametría cíclica	Retención de la capacitancia a velocidades de barrido entre 5 y 100 mV/s	CPF 3D = CPMF [Ni-ZIFx5]	30.42 F/g - se retiene hasta 45.74%	1.01 F/cm³ - 45.74%	51.71 C/g - 45.74%
		MS-1000°C = CPF 3D	9.14 F/g - se retiene hasta 88.29%	0.30 F/cm ³ - 88.29%	11.88 C/g - 88.29%
		Electrodo CPF 3D	36.56 F/g	1.21 F/cm ³	47.53 C/g
		CPMF [Ni-ZIFx5]	27.06 F/g - se retiene hasta 27.01%	0.90 F/cm ³ - 27.01%	35.18 C/g - 27.01%
		Electrodo CPMF con Ni-ZIFx5	108.24 F/g	3.59 F/cm³	184 C/g

Espectroscopia de impedancia electroquímica	Resistencia a la transferencia de carga	CPF 3D = CPMF [Ni-ZIFx5]	0.01 Ω/g			
		MS-1000°C = CPF 3D	0.1 Ω/g			
		Electrodo CPF 3D				
		CPMF [Ni-ZIFx5]	0.02 Ω/g			
Ensayos de carga y descarga galvanostática	Rango de desempeño	CPF 3D = CPMF [Ni-ZIFx5]	28.08 F/g - 0.1 A/g a 5 A/g - se retiene hasta 98.82%	0.93 F/cm³ - 3.319 mA/cm³ a 165.95 mA/cm³ - 98.82%	47.74 C/g - 0.1 A/g a 5 A/g - 98.82%	
		MS-1000°C = CPF 3D	20.44 F/g - 0.1A/g a 5 A/g - se retiene hasta 36.89%	0.68 F/cm ³ - 3.319 mA/cm ³ a 165.95 mA/cm ³ - 36.89%	26.57 C/g - 0.1 A/g a 5 A/g - 36.89%	
		Electrodo CPF 3D	81.76 F/g	2.71 F/cm ³	106.29 C/g	
		CPMF [Ni-ZIFx5]	23.95 F/g - 0.1A/g a 5 A/g - se retiene hasta 72.24%	0.79 F/cm ³ - 3.319 mA/cm ³ a 165.95 mA/cm ³ - 72.24%	40.72 C/g - 0.1 A/g a 5 A/g - 72.24%	
		Electrodo CPMF con Ni-ZIFx5	95.8 F/g	3.18 F/cm³	162.86 C/g	
		Potencia y Energía específica máximas	CPF 3D = CPMF [Ni-ZIFx5]	2,871.30 W/kg y 11.43 Wh/kg		
			MS-1000°C = CPF 3D	1,824.2 W/kg y 4.64 Wh/kg		
			Electrodo CPF 3D			
			CPMF [Ni-ZIFx5]	2731.42 W/kg y 6.67 Wh/kg		
		Estabilidad Cíclica / Retención de la capacitancia hasta 1,000 ciclos	CPF 3D = CPMF [Ni-ZIFx5]	20.27 F/g - 1 A/g - se retiene hasta 96.12%	0.67 F/cm³ - 33.19 mA/cm³ - 96.12%	34.46 C/g - 1 A/g - 96.12%

MS-1000°C = CPF 3D	13.69 F/g - 1 A/g - se retiene hasta 105.11%	0.45 F/cm ³ - 33.19 mA/cm ³ - 105.11%	17.80 C/g - 1 A/g - 105.11%
Electrodo CPF 3D	54.76 F/g	1.82 F/cm ³	71.19 C/g
CPMF [Ni-ZIFx5]	13 F/g - 1 A/g - se retiene hasta 56.4%	0.43 F/cm ³ - 33.19 mA/cm ³ - 56.4%	22.1 C/g - 1 A/g - 56.4%
Electrodo CPMF con Ni-ZIFx5	52 F/g	1.73 F/cm³	88.4 C/g

Eficiencia Coulómbica ≈ 100% y Eficiencia Energética ≈ 85.27%

Otros cálculos para el dispositivo
[CPF 3D = CPMF [Ni-ZIFx5]]

Aporte capacitivo oscila entre 30 – 70%, inverso al aporte difusivo a diferentes velocidades de barrido.

Nota. Para el cálculo de las propiedades en diferentes unidades se tuvo en cuenta el valor de la densidad de los sustratos calculada en aproximadamente 0.03319 g/cm³, y la ventana de potencial de trabajo empleada de 1.7 V en presencia de Ni y 1.3 V para el dispositivo con CPF 3D ensamblado en la primera parte experimental.

5. Conclusiones

Se sintetizaron espumas porosas 3D a base de carbono a diferentes temperaturas de calcinación a partir de plantillas precursoras de esponjas de melamina (MS). Se determinó que, en busca de obtener un material a base de carbono prometedor para el uso en dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía (EESDs), es necesario exponer las plantillas de MS a temperaturas superiores a los 900 °C y menores a 1200 °C. Las MS actúan como plantilla y como material precursor para la obtención del material a base de carbono, y gracias a su estructura, un material dopado con nitrógeno (N) es obtenido luego de la calcinación. El rango de temperatura sugerido permite la grafitización de la estructura y promueve el decrecimiento de grupos funcionales de N-Piridínico y N-Pirrólico, e incrementa la presencia del grupo funcional N-Grafítico, relacionado con la hibridación Sp^2 de la estructura, que sufre una pérdida de masa y volumen considerable, cercana al 90%.

Las muestras calcinadas a 1000 °C muestran un comportamiento de tipo supercapacitor (SCs) (potencia específica de 1,824.20 W/kg, y energía específica de 4.64 Wh/kg). Estas exhiben la mejor distribución de grupos funcionales N, con un contenido relativo de N% del 2.9%, mejorando el mecanismo de almacenamiento de energía de doble capa y la conductividad eléctrica obtenida. También exhiben una buena porosidad, con un diámetro de poro promedio de 80 μm y un espesor de ligamento alrededor de 8 μm , esta morfología junto al contenido de N, promueven la estabilidad cíclica destacable, donde cerca al 100% de la capacitancia se retiene después de 10,000 ciclos ($\approx 60 \text{ F/g @ } 1 \text{ A/g}$), con una mejora de la conductividad eléctrica posterior al ciclado y una resistencia a la transferencia de carga menor a 0.1 Ω/g . Debido a este comportamiento, se seleccionó 1000 °C como la temperatura de calcinación para obtener la espuma porosa 3D base

carbono (CPF 3D) para ser posteriormente modificada (CPMF) con enrejados metal-orgánicos (MOF) y enrejados de imidazol zeolítico (ZIF).

Mediante el recubrimiento de la CPF 3D por precipitación química de una Ni-ZIF, a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.05M) y 2MI (1:5), se generó un sustrato modificado (CPMF) con propiedades superiores a las registradas para el sustrato base. El dispositivo asimétrico con electrodos de CPF 3D y CPMF [Ni-ZIFx5] en igualdad másica, exhibió el comportamiento híbrido deseado, con una potencia y energía específica de hasta 2,871.30 W/Kg y 11.43 Wh/kg, reteniendo más energía específica a altos valores de potencia específica. La presencia de grupos funcionales NQ, N6, N5 en ambos electrodos y -MI en la CPMF [Ni-ZIFx5], mejoraron la conductividad eléctrica y la estabilidad cíclica del dispositivo, donde la resistencia registrada fue de máximo 0.01 Ω/g , 10 veces menor que para el dispositivo ensamblado con la CPF 3D, y se retiene hasta un 96.12% de la capacitancia inicial a 1 A/g posterior a 1,000 ciclos de carga/descarga.

Al comparar el electrodo CPMF con Ni-ZIFx5, con la referencia del material previamente estudiado en los grupos de investigación GIMAT, GIMBA y CICATA con capacitancia de 0.907 F/cm^3 a 0.25 mA/cm^3 y retención de esta de 36% a 5 mA/cm^3 en 150 ciclos mínimo, se observa que se superan los valores de capacitancia alcanzando 3.18 F/cm^3 (95.8 F/g) a 3.319 mA/cm^3 (0.1 A/g), un valor casi 3.5 veces mayor a una densidad de corriente 13 veces más alta. Así mismo, el electrodo CPMF con Ni-ZIFx5 retiene hasta un 72.24% de la capacitancia a 165.95 mA/cm^3 (5 A/g) durante 1,000 ciclos, más del doble de retención en densidades de corriente 33 veces mayores y a 6.67 veces la cantidad de ciclos planteada.

Recomendaciones

Para efectos de este proyecto la calcinación de las plantillas de esponjas de melamina se llevó a cabo a temperatura de 1000 °C, seleccionada por exhibir la mejor estabilidad cíclica. No obstante, se sugiere la implementación de plantillas de esponjas de melamina calcinadas a 950 °C, temperatura que exhibió la mayor capacitancia, y modificar con Ni-ZIF para evaluar la obtención de un material con propiedades superiores a las alcanzadas por este proyecto.

Se concluyó que el uso de TPA como ligante orgánico para la síntesis de MOF que recubran la CPF 3D obtenida según la metodología de esta investigación, no es recomendado, al no registrarse adherencia de la MOF sobre el sustrato conductor. Así mismo, no se recomienda para una CPF 3D obtenida mediante la metodología descrita, el recubrimiento de ZIF con uso de ligante orgánico de 2MI y precursores de Zn y Co, mediante precipitación química, dado que no exhibe una mejora en la capacitancia en comparación al sustrato conductor base.

En otras investigaciones es recurrente observar la obtención de productos carbonosos a partir de la calcinación de productos tipo MOF/ZIF, por tanto, se sugiere invertir la metodología planteada, de manera que una vez obtenida la MOF/ZIF sobre la plantilla precursora, esta se calcine para obtener un sustrato dopado.

Las plantillas de esponjas de melamina que actúan como precursoras del material carbonoso se recomienda sean empleadas en sustitución a materiales como las esponjas de poliuretano, que requieren de sustancias activantes/dopantes que actúen como precursoras del material carbonoso, lo que deriva en la pérdida del control de la porosidad y de las propiedades electroquímicas exhibidas por el sustrato obtenido.

Referencias Bibliográficas

1. Kado Y, Soneda Y, Hatori H, Kodama M. Advanced carbon electrode for electrochemical capacitors. Vol. 23, *Journal of Solid State Electrochemistry*. Springer New York LLC; 2019. p. 1061–81.
2. Shi Y, Liu G, Jin R, Xu H, Wang Q, Gao S. Carbon materials from melamine sponges for supercapacitors and lithium battery electrode materials: A review. *Carbon Energy*. 2019;1:253–75.
3. Jiang M, Wang X, Xi W, Zhou H, Yang P, Yao J, et al. Upcycling plastic waste to carbon materials for electrochemical energy storage and conversion. Vol. 461, *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V.; 2023.
4. Thamilselvan A, Dang VD, Doong RA. Ni-Co bimetallic decorated dodecahedral ZIF as an efficient catalyst for photoelectrochemical degradation of sulfamethoxazole coupled with hydrogen production. *Science of the Total Environment*. 2023 May 15;873.
5. Yang B, Li B, Xiang Z. Advanced MOF-based electrode materials for supercapacitors and electrocatalytic oxygen reduction. Vol. 16, *Nano Research*. Tsinghua University; 2023. p. 1338–61.
6. Ma G, Zhang Z, Peng H, Sun K, Ran F, Lei Z. Facile preparation of nitrogen-doped porous carbon for high performance symmetric supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2016 Jun 1;20(6):1613–23.
7. Xiang X, Liu E, Xie H, Tian Y, Wu Y, Wu Z, et al. Highly stable performance of supercapacitors using microporous carbon derived from phenol-melamine-formaldehyde resin. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012 Aug;16(8):2661–6.

8. Yu L, Chen GZ. Supercapatteries as High-Performance Electrochemical Energy Storage Devices. *Electrochemical Energy Reviews* [Internet]. 2020;3:271–85. Available from: <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00063-6>
9. Shang TX, Jin XJ. Waste particleboard-derived nitrogen-containing activated carbon through KOH activation for supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2016 Jul 1;20(7):2029–36.
10. Zhang ZJ, Qi MC, Chen XY, Cui P. Nitrogen-containing nanoporous carbons by a rational template carbonization method evinced in the cases of 1, 10-phenanthroline and benzimidazole. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014;18(7):1879–87.
11. Calixto L O, Vazquez S J, Córdoba T E, Reguera E, Acevedo P P. Growth of cobalt hexacyanoferrate particles through electrodeposition and chemical etching of cobalt precursors on reticulated vitreous carbon foams for Na-ion electrochemical storage. *Solid State Sci*. 2021;116:1–13.
12. Vazquez S J, Ramírez C G, León L MÁ, Echevarría F, Cano A, Hernández G A, et al. Pseudocapacitive Mn-Co mixed oxides obtained by thermal decomposition of manganese hexacyanocobaltate in presence of carbon structures. *Electrochim Acta* [Internet]. 2021;380:1–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138218>
13. Cai J, Liu C, Tao S, Cao Z, Song Z, Xiao X, et al. MOFs-derived advanced heterostructure electrodes for energy storage. Vol. 479, *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.; 2023.
14. Jiang Y, Wang Y, Cui J, Liu J, Zhang Y, Wu Y. One-step template carbonization-activation synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbon for supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019 Aug 1;23(8):2355–66.

15. Ma X, Jing Z, Feng C, Qiao M, Xu D. Research and development progress of porous foam-based electrodes in advanced electrochemical energy storage devices: A critical review. Vol. 173, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd; 2023.
16. Zhang R, Zhang Z, Jiang J, Pang H. Recent electrochemical-energy-storage applications of metal–organic frameworks featuring iron-series elements (Fe, Co, and Ni). Vol. 65, *Journal of Energy Storage*. Elsevier Ltd; 2023.
17. Lobato P DR, Vazquez S J, Pérez O, Acevedo P P, Reguera E, Cuentas G AK. Potassium-ion aqueous supercapattery composed by solar carbon and nickel-zinc prussian blue analogue. *J Energy Storage* [Internet]. 2020;31:1–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101667>
18. Vazquez S J, Acevedo P P, Guzmán V A, Reguera E, Córdoba T E. Sucrose-based reticulated vitreous carbon foams and their modification with nickel hexacyanoferrate for energy storage applications. *Diam Relat Mater* [Internet]. 2020;109:1–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108084>
19. Vazquez S J, Acevedo P P, Guzmán V A, Reguera E, Córdoba T E. Incorporation of heteroatoms into reticulated vitreous carbon foams derived from sucrose to improve its energy storage performance. *Int J Energy Res*. 2021;45:6383–94.
20. Acuña NT, Güiza A V, Córdoba T E. Reticulated Vitreous Carbon Foams from Sucrose: Promising Materials for Bone Tissue Engineering Applications. *Macromol Res*. 2020;28:888–95.
21. Vazquez S J, Acevedo P P, González M M, Oliver T M, Padilla M I, Guzmán V A, et al. Fast kinetic redox process in layered cobaltous terephthalate MOF-type for aqueous hybrid

- devices. Magnetic properties as sensor of Co–Co interactions. *Electrochim Acta*. 2020;346:1–12.
22. Wang W, Fang Y, Wang S, Zhang Z, Zhao R, Xue W. Template-directed growth of ordered metal-organic frameworks array and derived nickel-cobalt double hydroxide electrode for hybrid supercapacitor and aqueous NiCo-Zn battery. *J Alloys Compd* [Internet]. 2022;900:1–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163532>
 23. Xiao Z, Mei Y, Yuan S, Mei H, Xu B, Bao Y, et al. Controlled Hydrolysis of Metal-organic Frameworks: Hierarchical Ni/Co-Layered Double Hydroxide Microspheres for High-Performance Supercapacitors. *ACS Nano*. 2019;13:7024–30.
 24. Zhang X, Wang J, Ji X, Sui Y, Wei F, Qi J, et al. Nickel/cobalt bimetallic metal-organic frameworks ultrathin nanosheets with enhanced performance for supercapacitors. *J Alloys Compd* [Internet]. 2020;825:1–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154069>
 25. Zhao S, Zeng L, Cheng G, Yu L, Zeng H. Ni/Co-based metal-organic frameworks as electrode material for high performance supercapacitors. *Chinese Chemical Letters* [Internet]. 2019;30:605–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.10.018>
 26. Di Pietro S. Acuerdo de París - Naciones Unidas. *Cooperativismo & Desarrollo*. 2017;25:1–29.
 27. Comisión Europea. COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSEJO EUROPEO, AL COMITÉ ECONÓMICO Y SOCIAL EUROPEO Y AL COMITÉ DE LAS REGIONES - Pacto Verde Europeo. In: *El Pacto Verde Europeo*. 2019. p. 1–5.

28. Fic K, Platek A, Piwek J, Frackowiak E. Sustainable materials for electrochemical capacitors. *Materials Today* [Internet]. 2018;21:437–54. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.005>
29. Huang S, Shi XR, Sun C, Zhang X, Huang M, Liu R, et al. Template-controlled in-situ growing of NiCo-MOF nanosheets on Ni foam with mixed linkers for high performance asymmetric supercapacitors. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2022 Jan 15;572. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151344>
30. Erçarıkci E, Dağci K, İrhan K, Topçu E. Three-Dimensional ZnCo-MOF Modified Graphene Sponge: Flexible Electrode Material for Symmetric Supercapacitor. *Energy and Fuels*. 2022 Feb 3;36(3):1735–45.
31. Zhang J, Jiang D, Liao L, Cui L, Zheng R, Liu J. Ti₃C₂T_x MXene based hybrid electrodes for wearable supercapacitors with varied deformation capabilities. *Chemical Engineering Journal* [Internet]. 2022 Feb 1;429. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132232>
32. Fiset E, Rufford TE, Seredych M, Bandosz TJ, Hulicova-Jurcakova D. Comparison of melamine resin and melamine network as precursors for carbon electrodes. *Carbon N Y*. 2015;81(1):239–50.
33. Zhang Z, Peng B, Chen W, Lai Y, Li J. Nitrogen-doped carbon nanotubes with hydrazine treatment as cathode materials for lithium-oxygen batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015 Jan 1;19(1):195–200.
34. Yu S, Chen Z, Wang Y, Luo R, Pan Y. A study of thermal insulation properties and microstructure of ultra-light 3D-carbon foam via direct carbonization of polymer foam. *Journal of Porous Materials*. 2018 Apr 1;25(2):527–36.

35. Annamalai J, Murugan P, Ganapathy D, Nallaswamy D, Atchudan R, Arya S, et al. Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications – A review. *Chemosphere* [Internet]. 2022 Jul 1;298. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134184>
36. Cheetham AK, Bennett TD, Coudert FX, Goodwin AL. Defects and disorder in metal organic frameworks. *Dalton Transactions* [Internet]. 2016;45(10):4113–26. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c5dt04392a>
37. Wang Y, Wang C, Shang H, Yuan M, Wu Z, Li J, et al. Self-driven Ru-modified NiFe MOF nanosheet as multifunctional electrocatalyst for boosting water and urea electrolysis. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2022;605:779–89. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.124>
38. Cao Z, Momen R, Tao S, Xiong D, Song Z, Xiao X, et al. Metal–Organic Framework Materials for Electrochemical Supercapacitors. Vol. 14, *Nano-Micro Letters*. Springer Science and Business Media B.V.; 2022.
39. Nabeela K, Deka R, Abbas Z, Kumar P, Saraf M, Mobin SM. Covalent Organic Frameworks (COFs)/MXenes Heterostructures for Electrochemical Energy Storage. *Crystal Growth and Design*. American Chemical Society; 2023.
40. Claudio R JA, Cano S LF, Flores G TE, Cabrera M DA. Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. 2020;14:1e–29e.
41. Beitollahi H, Shahsavari M, Sheikhshoae I, Tajik S, Jahani PM, Mohammadi SZ, et al. Amplified electrochemical sensor employing screen-printed electrode modified with Ni-

- ZIF-67 nanocomposite for high sensitive analysis of Sudan I in present bisphenol A. *Food and Chemical Toxicology*. 2022 Mar 1;161.
42. Reddy Bheeram V, Dadhich AS, Babu Mukkamala S. Rapid room temperature synthesis and CO₂ uptake performance of nanocrystalline ZIF-67 and Ni@ZIF-67. *Inorg Chem Commun*. 2023 Apr 1;150.
43. Ebrahimi Z, Rad M, Safarifard V, Moradi M. Solvent-assisted ligand exchange as a post-synthetic surface modification approach of Zn-based (ZIF-7, ZIF-8) and Co-based (ZIF-9, ZIF-67) zeolitic frameworks for energy storage application. *J Mol Liq*. 2022 Oct 15;364.
44. Rahmanifar MS, Hesari H, Noori A, Yaser M, Morsali A, Mousavi MF. Electrochimica Acta A dual Ni / Co-MOF-reduced graphene oxide nanocomposite as a high performance supercapacitor electrode material. *Electrochim Acta* [Internet]. 2018;275:76–86. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.130>
45. Zheng S, Xue H, Pang H. Supercapacitors based on metal coordination materials. *Coord Chem Rev* [Internet]. 2018;373:2–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.002>
46. Yousefipour K, Sarraf-mamoory R, Yourdkhani A. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Supercapacitive performance of Fe-doped nickel molybdate / rGO hybrids: The effect of rGO. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2022;647:129066. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129066>
47. Wei F, Zhang H, Wang J, Zhuang J, Lv Y. N, S co-doped porous carbons with well-developed pores for supercapacitor and zinc ion hybrid capacitor. *J Alloys Compd* [Internet]. 2022 Jun 25;907. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164536>

48. Cliffe MJ, Castillo M E, Wu Y, Lee J, Forse AC, Firth FCN, et al. Metal-Organic Nanosheets Formed via Defect-Mediated Transformation of a Hafnium Metal-Organic Framework. *J Am Chem Soc.* 2017;139(15):5397–404.
49. Ghosh S, Inta HR, Chakraborty M, Tudu G, Koppiseti HVSRM, Paliwal KS, et al. Nanoporous Graphitic Carbon Nitride Nanosheets Decorated with Nickel-Cobalt Oxalate for Battery-Like Supercapacitors. *ACS Appl Nano Mater.* 2022 May 27;5(5):7246–58.
50. Li G, Xie G, Gong C, Chen D, Chen X, Zhang Q, et al. Hydrogen-assisted synthesis of Ni-ZIF-derived nickel nanoparticle chains coated with nitrogen-doped graphitic carbon layers as efficient electrocatalysts for non-enzymatic glucose detection. *Microchimica Acta.* 2022 Feb 1;189(2).
51. Sharma S, Chand P. Electrochemical behavior of solvothermally grown ZIF-8 as electrode material for supercapacitor applications. *Mater Today Proc.* 2022 Jan 1;
52. Tian F, Cerro AM, Mosier AM, Wayment-Steele HK, Shine RS, Park A, et al. Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film. *Journal of Physical Chemistry C.* 2014 Jul 3;118(26):14449–56.
53. Fajri R, Wahyuningsih P, Jofrishal J, Ediati R. Doping nikel (Ni) metal in zeolitic imidazolate framework-8 using green synthesis method. *E3S Web of Conferences.* 2022;339:02003.
54. Stolz A, Le Floch S, Reinert L, Ramos SMM, Tuillon-Combes J, Soneda Y, et al. Melamine-derived carbon sponges for oil-water separation. *Carbon N Y.* 2016 Oct 1;107:198–208.

55. Chizari K, Vena A, Laurentius L, Sundararaj U. The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon* N Y. 2014 Mar;68:369–79.
56. Zhu Y, Qiu S, Ma F, Li G, Deng F, Zheng Y. Melamine-derived carbon electrode for efficient H₂O₂ electro-generation. *Electrochim Acta*. 2018 Jan 20;261:375–83.
57. Ouyang L, Xiao J, Jiang H, Yuan S. Nitrogen-doped porous carbon materials derived from graphene oxide/melamine resin composites for CO₂ adsorption. *Molecules*. 2021 Sep 1;26(17).
58. Galvagnini F, Dorigato A, Valentini F, Fiore V, La Gennusa M, Pegoretti A. Multifunctional polyurethane foams with thermal energy storage/release capability. *J Therm Anal Calorim*. 2022 Jan 1;147(1):297–313.
59. Karlik VM. Derivatives of carbamide, symmetrical triazines, and heptazines: Ecologically clean fire retardants for different thermostable compositions. *Polymer Science - Series D*. 2009 Aug;2(3):170–3.
60. Byrne TM, Gu X, Hou P, Cannon FS, Brown NR, Nieto-Delgado C. Quaternary nitrogen activated carbons for removal of perchlorate with electrochemical regeneration. *Carbon* N Y. 2014;73:1–12.
61. Della Noce R, Eugénio S, Boudard M, Rapenne L, Silva TM, Carmezim MJ, et al. One-step process to form a nickel-based/carbon nanofoam composite supercapacitor electrode using Na₂SO₄ as an eco-friendly electrolyte. *RSC Adv*. 2016;6(19):15920–8.
62. Hulicova-Jurcakova D, Seredych M, Lu GQ, Bandosz TJ. Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its

- electrochemical performance in supercapacitors. *Adv Funct Mater.* 2009 Feb 10;19(3):438–47.
63. Wang X, Zhong M, Huang Y, Li L, Zhang J, Shen W, et al. All carbon electrodes derived from semi-coke for electrochemical energy storage devices. *Ionics (Kiel)* [Internet]. 2022 Mar 18;28:1685–92. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04012-1>
64. Huang X, Wang Q, Chen XY, Zhang ZJ. N-doped nanoporous carbons for the supercapacitor application by the template carbonization of glucose: The systematic comparison of different nitridation agents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [Internet]. 2015 Jul 1;748:23–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.024>
65. Hong X, Lu Y, Li S, Wang R, Liu Y. Extremely low fractions of graphene oxide in carbon foam prepared by a spin-coating method as freestanding supercapacitor electrodes. *J Mater Sci* [Internet]. 2018 Dec 1;53(24):16476–83. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2776-4>
66. Udayakumar M, Tóth P, Wiinikka H, Malhotra JS, Likozar B, Gyergyek S, et al. Hierarchical porous carbon foam electrodes fabricated from waste polyurethane elastomer template for electric double-layer capacitors. *Sci Rep.* 2022 Dec 1;12(1).
67. Sun T, Wang C, Jiao D, Zhu M, Lv S, Xiang J, et al. Facile preparation of porous N-doped carbon via a one-step carbonization/activation treatment of polyvinylpyrrolidone/melamine formaldehyde resin with ammonium carbonate and its enhanced electrochemical performances for supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2017 Jun 1;28(12):8993–9002.

68. Ge K, Hu Y, Li G. Surface initiated encapsulation of MOF-74 (Ni) on magnetic prickly-like nickel rods combined with silver nanoparticle decoration for simultaneous and selective surface-enhanced Raman spectroscopy analysis of T-2 and deoxynivalenol. *Sens Actuators B Chem.* 2023 Jan 1;374.
69. Wu LZ, Zhou XY, Zeng PC, Huang JY, Zhang MD, Qin L. Hydrothermal synthesis of Ni(II) or Co(II)-based MOF for electrocatalytic hydrogen evolution. *Polyhedron.* 2022 Oct 1;225.
70. Chen Y, Jin H, Gao Y, Xiao T, Bi M, Li S, et al. Ferric hydroxide/NiCo-MOF composite materials as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Ionics (Kiel).* 2023 Apr 1;29(4):1285–300.
71. Azadfalah M, Sedghi A, Hosseini H. Synergistic effect of Ni-based metal organic framework with graphene for enhanced electrochemical performance of supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2019 Jul 1;30(13):12351–63.
72. Qasem KMA, Khan S, Chinnam S, Saleh HAM, Mantasha I, Zeeshan M, et al. Sustainable fabrication of Co-MOF@CNT nano-composite for efficient adsorption and removal of organic dyes and selective sensing of Cr(VI) in aqueous phase. *Mater Chem Phys.* 2022 Nov 15;291.
73. Guo H, Lu X, He J, Zhang H, Zhang H, Dong Y, et al. Co-MOF nanosheet supported on ZSM-5 with an improved catalytic activity for air epoxidation of olefins. *Mater Chem Phys.* 2023 Jan 15;294.
74. Chen Y, Guo H, Yang F, Wu N, Zhang J, Peng L, et al. Ni@NC@NiCo-LDH nanocomposites from a sacrificed template Ni@NC@ZIF-67 for high performance supercapacitor. *Int J Hydrogen Energy.* 2022 Aug 12;47(69):29636–47.

75. Xue G, Dai Q, Jiang S. Chemical Reactions of Imidazole with Metallic Silver Studied by the Use of SERS and XPS Techniques. *J Am Chem Soc* [Internet]. 1988;110:2393–5. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
76. Zhang F, Liu C, Wang R, Li K, Jia H. Epoxy Coated melamine-foam used to synthesize nitrogen-doped microporous carbon for super-capacitive energy storage. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2022 May 11;287(126359):1–6. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126359>
77. Bibi F, Masood A, Khan MI, Iqbal MF, Akhtar S, Asif MH, et al. Natural fibers and reduced graphene oxide-based flexible paper electrode for energy storage applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [Internet]. 2022;33:2222–33. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07430-z>
78. Baek SH, Si HR. Phase and morphology change of NiCo hydroxides with controlled solvothermal synthesis for high-performance hybrid supercapacitors. *Appl Clay Sci* [Internet]. 2022;217:1–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106408>
79. Wang X, Zhong M, Huang Y, Li L, Zhang J, Shen W, et al. All carbon electrodes derived from semi-coke for electrochemical energy storage devices. *Ionics (Kiel)*. 2022;28:1685–92.
80. Wei F, Zhang H, Wang J, Zhuang J, Lv Y. N, S co-doped porous carbons with well-developed pores for supercapacitor and zinc ion hybrid capacitor. *J Alloys Compd* [Internet]. 2022;907:1–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164536>
81. Lu M, Wang G. In situ growth CNT @ MOFs core – shell structures enabling high specific supercapacitances in neutral aqueous electrolyte. *Nano Res*. 2022;22:2–9.

82. Xie J, Ma R, Fang H, Shi H, Liu D. MIL-101(Fe)-Attached Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors with Sound Stability in Acid Electrolyte. *Cryst Growth Des.* 2022;22:2997–3006.
83. Liu X, Sun J, Liu Y, Liu D, Chen H, Zhuo K, et al. Electrospun NiO/C nanofibers as electrode materials for hybrid supercapacitors with superior electrochemical performance. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47:16985–95. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.179>
84. Jiao S, Zhang L, Li C, Zhang H, Zhang J, Li P, et al. Efficient construction of a carbon-based symmetric supercapacitor from soybean straw by coupling multi-stage carbonization and mild activation. *Ind Crops Prod* [Internet]. 2022;183:1–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114906>
85. Huang S, Shi XR, Sun C, Zhang X, Huang M, Liu R, et al. Template-controlled in-situ growing of NiCo-MOF nanosheets on Ni foam with mixed linkers for high performance asymmetric supercapacitors. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2022;572:1–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151344>
86. Erçarlkcl E, Dağcl Klranşan K, Topçu E. Three-Dimensional ZnCo-MOF Modified Graphene Sponge: Flexible Electrode Material for Symmetric Supercapacitor. *Energy and Fuels.* 2022;36:1735–45.
87. Zhang J, Jiang D, Liao L, Cui L, Zheng R, Liu J. Ti₃C₂T_x MXene based hybrid electrodes for wearable supercapacitors with varied deformation capabilities. *Chemical Engineering Journal* [Internet]. 2022;429:1–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132232>

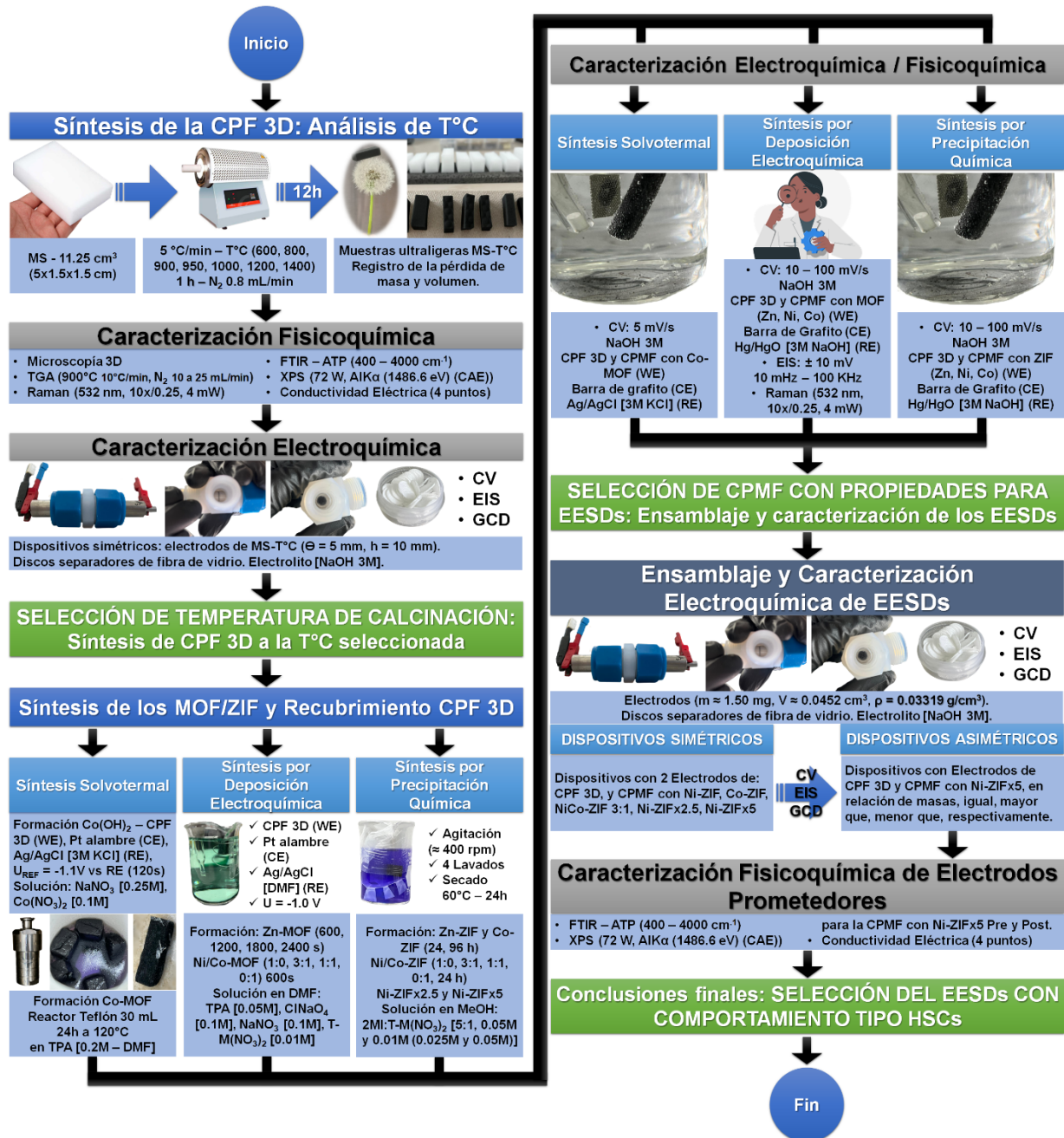
Apéndices

Apéndice A. Comparativo de las propiedades electroquímicas de los materiales recientemente estudiados para EESDs.

<i>Material / Electrodo</i>	<i>2D/ 3D</i>	<i>Capacitancia (F/g)</i>	<i>Electrolito</i>	<i>Estabilidad Cíclica</i>	<i>Densidad de Energía (Wh/kg)</i>	<i>Densidad de Potencia (W/kg)</i>	<i>Ref.</i>
Láminas de rGO/LC*		591 F/g a 5mV/s					
*Fibras Lignocelulosas	2D	228 F/g a 0.1 A/g	Na ₂ SO ₄ [1M]	82% - 200 ciclos	6.3 Wh/kg	129 W/kg	(77)
CH*-NiCo							
*Nanoalambres de hidróxidos carbonatados	2D	1078; 1116.8; 1004.5 F/g a 1 A/g	EtOH:H ₂ O [1:1 - 1:2 - 2:1]	76.4% - 10,000 ciclos a 5 A/g	43.8 Wh/kg	424.3 W/kg	(78)
ASC//ASC*							
* Semi-coque activado	2D	20.1 F/g a 1 mV/s	Etileno Carbonato/Etil metil carbonato/Di metil carbonato 1:1:1	No se registra	25.2 Wh/kg	30.2 W/kg	(79)
NSPCs*							
* Carbón poroso codopado de N y S	2D	262.7 F/g a 0.1 A/g	Zn(CF ₃ SO ₃) [1M]	99.3% - 10,000 ciclos a 5 A/g	122.6 Wh/kg	14460 W/kg	(80)
CNT/MOF	2D	150.7 F/g a 0.1 A/g	Na ₂ SO ₄ [1M]	83.5% - 10000 ciclos a 4 A/g	No se registra	No se registra	(81)
MIL-101 (Fe) / GO	2D	302.47 F/g a 1 A/g	H ₂ SO ₄ [3M]	70.6% a 8mA/cm ² y 80.01% - 9,000 ciclos	20.68 Wh/kg	315 W/kg	(82)
NFs*-NiO/C en Ni-F**							
*Nanofibras porosas, **Espuma de Ni	2D	512.51 F/g a 1 A/g	KOH [2M]	82.7% a 10 A/g y 90.9% - 5000 ciclos a 5 A/g	31.82 Wh/kg	816.36 W/kg	(83)
Sustratos carbonosos porosos a partir de Soya	2D	380.5 F/g a 0.5 A/g	KOH [1M]	73.97% - 10,000 ciclos y 99.5% - 5,000 ciclos	13.2 Wh/kg - 8.95 Wh/kg	52.03 W/kg - 25 W/kg	(84)
NiCo-MOF en Ni-F	3D	113 F/g a 1 A/g	KOH [1M]	97.7% - 10,000 ciclos	40 Wh/kg	800 W/kg	(85)

ZnCo-MOF en GS* * Esponja de Grafeno	3D	695 F/g a 1 A/g y 302 F/g a 1A/g	KOH [3M]	78% - 7,500 ciclos	108 Wh/kg	5037 W/kg	(86)
Ti₃C₂T_x/rGO en MS	3D	276 F/g a 0.5 A/g	H ₂ SO ₄ [1M]	91.3% - 10,000 ciclos a 50 mV/s	9.38 Wh/kg	345.8 W/kg	(87)
CoHCF/ RVC	3D	60.467 F/g a 0.017 A/g	Na ₂ SO ₄ [0.5M]	36% a 0.33 A/g a 50 mV/S 150 ciclos	No se registra	No se registra	(11)
N/F/B-RVC RVC-N	3D	238 F/g a 5 mV/s y 254.67 F/g a 0.03 A/g	H ₂ SO ₄ [1M]	80% - 10,000 ciclos	5.667*10 ⁻⁵ Wh/kg	6.5*10 ⁻⁴ W/kg	(19)
Espumas de Melamina (MS)	3D	221 F/g a 0.5 A/g y 280.3 F/g a 1 A/g	KOH [variable]	96% - 5,000 ciclos y 93% - 10,000 ciclos	9.34 Wh/kg	6900 W/kg	(2)
Ni/Co-MOF-rGO	2D	860 F/g a 1 A/g	KOH [6M]	91.6% - 6,000 ciclos a 1 A/g	72.8 Wh/kg	850W/kg	(44)
Ni/Co-MOF	2D	1067 F/g a 1 A/g y 780 F/g a 10 A/g	KOH [3M]	68.4% - 2,500 ciclos	No se registra	No se registra	(25)
NF@CoO@Co/NC	2D	1693.4 F/g	No registra	94.5% - 10,000 ciclos	No registra	No registra	(13)
Co₃O₄@NiCo₂O₄ = Nano láminas	2D	1157.8 F/g a 1 A/g	No registra	No registra	No registra	No registra	(13)
NF/rGO	2D/ 3D	2293 F/g a 1 A/g	No registra	85.43% - 5,000 ciclos	No registra	No registra	(15)
Ni-MOF nano	2D	977.04 F/g	No registra	92.34% - 5,000 ciclos	25.4 Wh/kg	750 W/kg	(16)
GO	2D	1189 F/g a 1 A/g	2M KOH	83.2% - 1,000 ciclos	65.03 Wh/kg	686.5 W/kg	(46)
NiCo-DH//AC	2D	0.359 mAh/cm a 0.5 mA/cm	2M KOH	91% - 5,000 ciclos	50.5 Wh/kg	750 W/kg	(22)
N-C de MS	2D	292.3 F/g a 1 A/g	6M KOH	94.7% - 8,000 ciclos	8.5 Wh/kg	103.3 W/kg	(76)
Nico MOF/NF vs rGO	2D	113 F/g a 1 A/g	1M KOH	97.7% a 10,000 ciclos	40 Wh/kg	800 W/kg	(29)
N-S-C	2D	262.7 F/g	1M Zn(CF ₃ SO ₃)	99.3% - 10,000 ciclos	122.6 Wh/kg	14.46 KW/kg	(47)
g-C₃N₄ + NiCo oxalatos	2D/ 3D	1263 F/g a 1 A/g	No registra	70% - 3,000 ciclos	35.54 Wh/kg	226.36 W/kg	(49)
Ni@NC@NiCoLDH	2D	1761.8 F/g a 1 A/g	No registra	94.74% - 25,000 ciclos	39.27 Wh/kg	757.21 W/kg	(74)
ZIF67@ZIF9	2D	300 F/g a 3 A/g	6M KOH	89% - 3,000 ciclos	8.1 Wh/kg	16 KW/kg	(43)

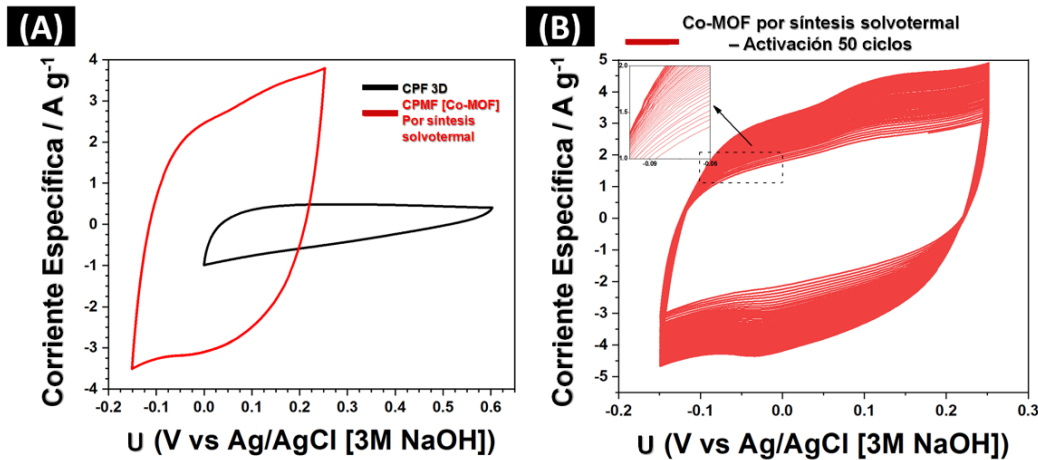
Apéndice B. Diagrama ilustrado de la metodología experimental del proyecto.



Nota: Para mayor detalle remitirse al apartado 3 del texto, las imágenes pertenecen a la autora o adaptadas de storyset.com

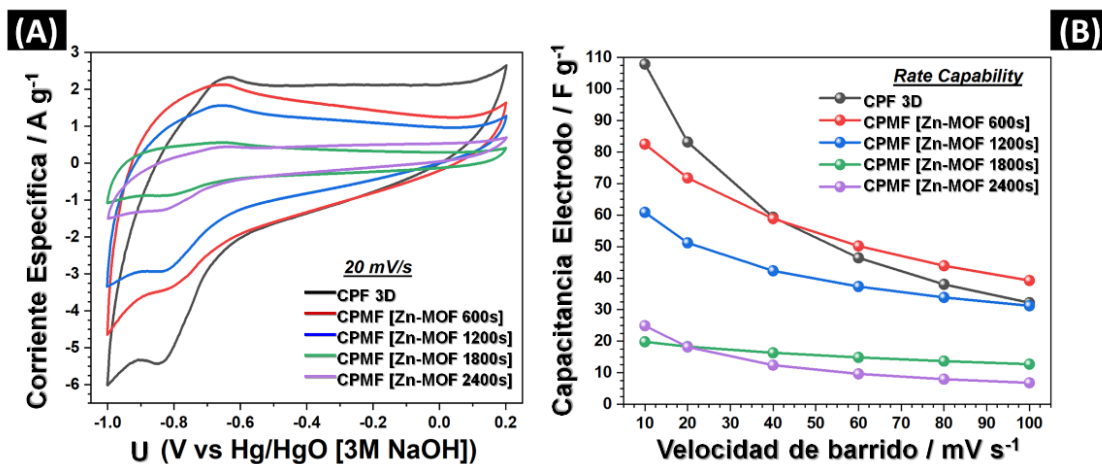
Apéndice C. Respuesta de la CPF 3D y la CPMF con Co-MOF mediante el método solvotermal.

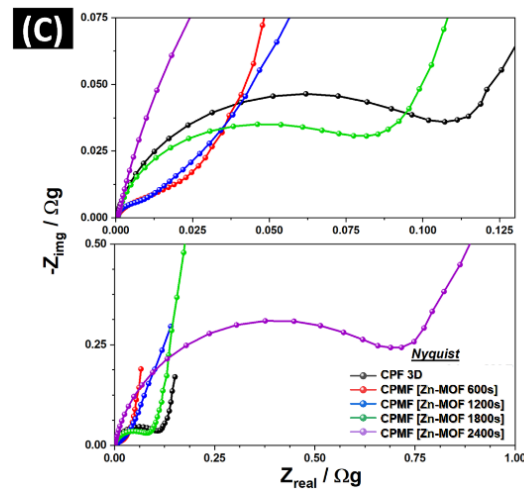
(A) CV. (B) CV evidenciando la necesidad de activación del Co-MOF sobre la CPF 3D.



Nota: La CPMF con Co-MOF presentó la deposición de cristales de gran tamaño en su superficie, siendo inadecuadas para el ensamble de un EESDs. Las muestras evaluadas mostraron un incremento en la densidad de corriente (A), sin embargo, la ventana de potencial se limita a 0.35 V, menor a la ventana de 1.0 V registrada para materiales carbonosos. El sustrato requería ser expuesto a ciclos mayores de 50 barridos en pro de la activación del recubrimiento Co-MOF (B). Desde el proceso de obtención, hasta la activación, implica una disposición de tiempo considerable que no se retribuía con resultados prometedores para la aplicación como electrodo en un EESDs.

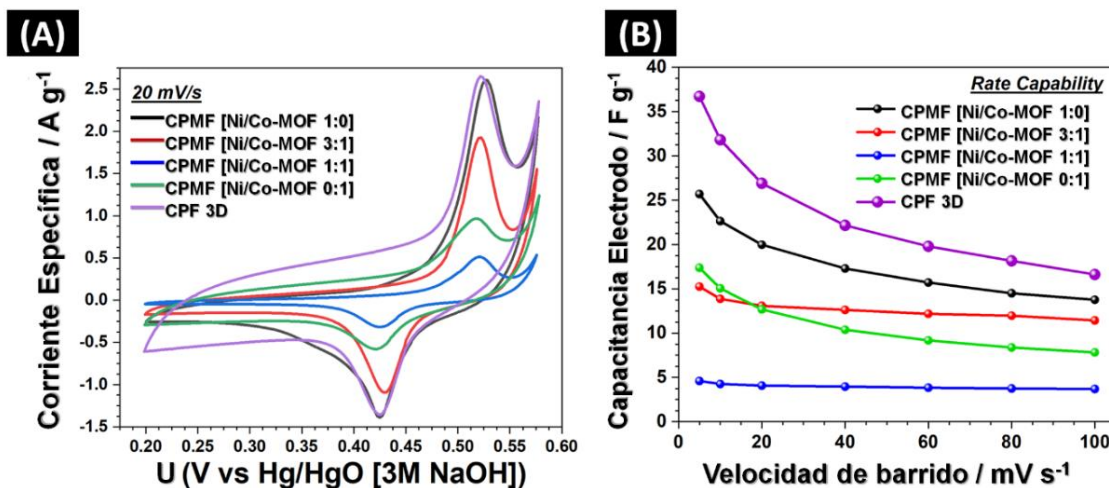
Apéndice D. (A) CV, (B) “Rate Capability” y (C) Diagrama Nyquist, a partir de ensayos CV y EIS realizados en las CPMF con Zn-MOF variando el tiempo de deposición electroquímica.

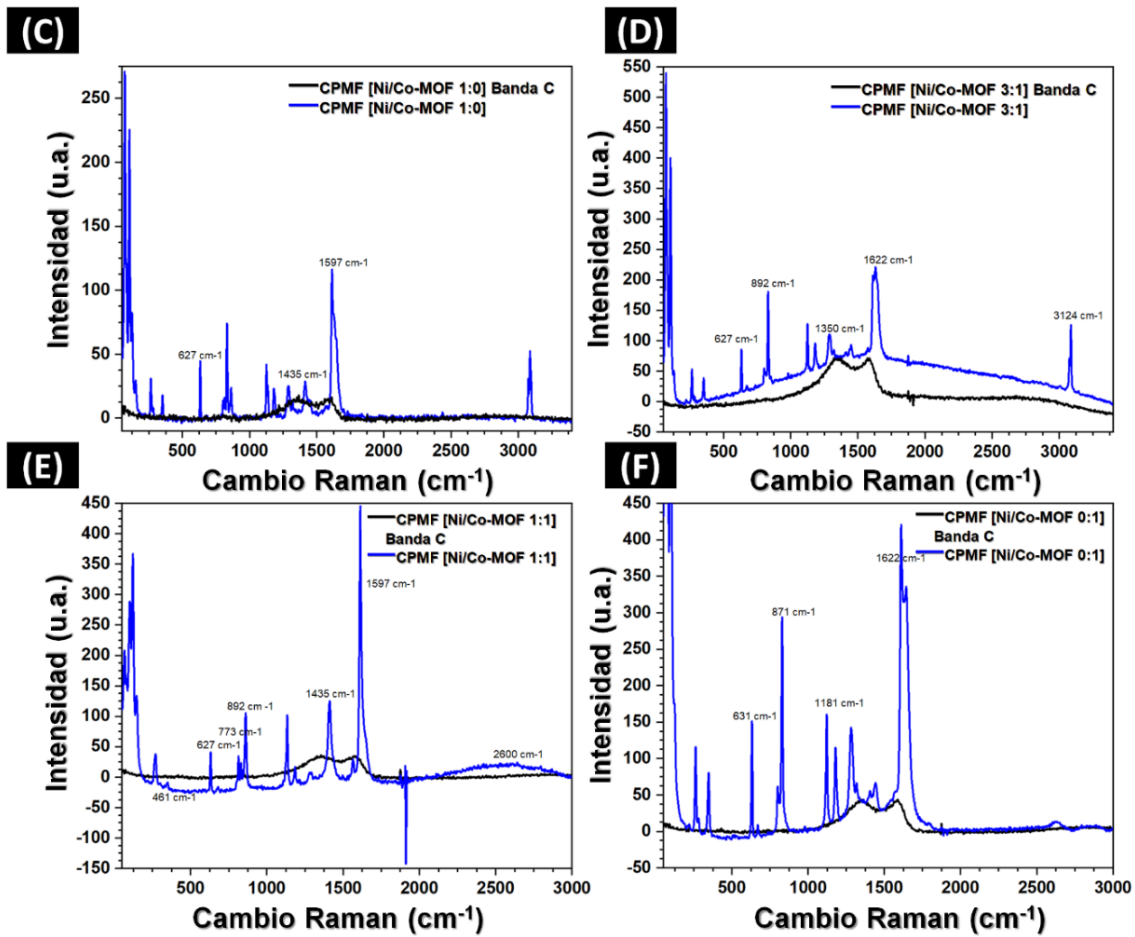




Nota: Se observa una reducción en la respuesta de densidad de corriente (A) y la presencia de un proceso de reducción no reversible, en una ventana de potencial de 1.2 V, valor superior a 1.0 V para materiales carbonosos similares, pero menor a 1.5 V registrado para materiales carbonos funcionalizados. Las CPMF con Zn-MOF presentaron una mejor retención de la capacitancia (B) a diferentes velocidades de barrido, sin embargo, esto se dio para valores de capacitancia 23% - 82% menores a la CPF 3D. Las resistencias indicadas por el Diagrama Nyquist (C) discrepan de la respuesta alcanzada a densidad de corriente, puesto que incluso con menores resistencias a la transferencia de carga, no se logra un incremento de la capacitancia.

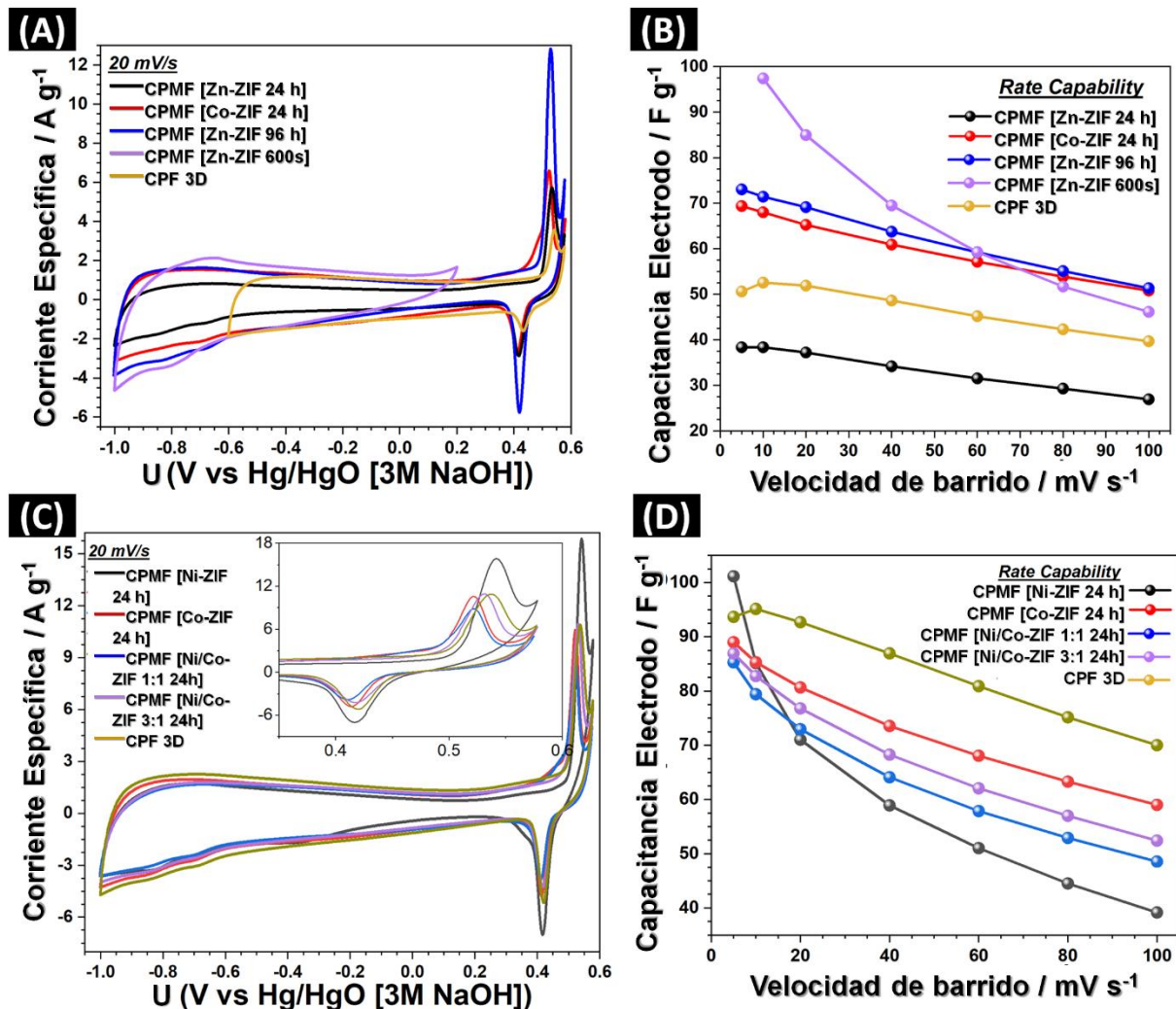
Apéndice E. (A) CV y (B) “Rate Capability”, de las CPMF con Ni-MOF, Co-MOF y Ni/Co-MOF mediante deposición electroquímica durante 600 s. Espectros Raman empleados en las CPMF (C) con Ni-MOF (1:0), (D) con Ni/Co-MOF (3:1), (E) con Ni/Co-MOF (1:1) y (F) con Co-MOF (0:1).





Nota: La CPMF con Ni/Co-MOF mostró una reducción en la respuesta en densidad de corriente en comparación a la CPF 3D (A), y la presencia de un proceso redox cuasi-reversible, atribuible a la capacidad del Ni y el Co de transformarse en hidróxidos y oxi-hidróxidos de Ni/Co. Todas las muestras alcanzaron una ventana de 0.8 V inferior a la registrada para materiales carbonosos, y al calcular la retención de la capacitancia a diferentes velocidades de barrido (B) la mejoría se registra para valores de capacitancia 30% - 87% menores a los alcanzados por la CPF 3D. Se confirmó la presencia de la Ni/Co-MOF por los resultados de espectroscopía Raman (C – F) donde las señales típicas estuvieron presentes en todos los casos.

Apéndice F. ZIF obtenidas mediante método mecanoquímico. (A) CV y (B) “Rate Capability”, entre CPMF con ZIF (Zn, Co) a diferentes tiempos de deposición, y CPMF con Zn-MOF por deposición electroquímica a 600 s. (C) CV y (D) “Rate Capability”, entre CPMF con ZIF Ni y Co.



Nota: (A) La CPMF con Zn-ZIF y Co-ZIF presentan una ventana de potencial de hasta 1.6 V, acorde a los mejores resultados registrados en trabajos posteriores con materiales carbonosos funcionalizados. Estas muestras exhibieron mejoría en la retención de la capacitancia a diferentes velocidades de barrido (B), incrementando además la capacitancia obtenida. (C) De las CPMF con Ni/Co-ZIF destacó la CPMF con Ni-ZIF alcanzando una mayor capacitancia inicial a pesar de la pérdida de retención de esta a mayores velocidades de barrido (D).