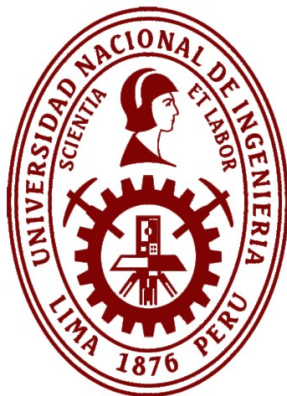


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“DESARROLLO DE ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES A
PARTIR DE FIBRAS DE CARBONO DERIVADAS DE ALMOHADILLAS
DE ALGODÓN MODIFICADAS CON ÓXIDOS DE COBALTO (Co_3O_4)
DERIVADOS DE ZIF-67”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

ANGEL BRYAN ÑAHUIS ORTIZ

ASESORA:

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

ASESOR EXTERNO:

Dr. RASMUS PALM

LIMA – PERÚ

2025

*A mis padres, a mis abuelos y a mi familia,
gracias por creer siempre en mí.*

Agradecimientos

El camino no ha sido fácil, pero ha estado lleno de aprendizajes que me han permitido crecer, madurar y fortalecerme tanto en lo académico como en lo personal. Culminar esta etapa representa el concretar un objetivo al que le he dedicado esfuerzo, tiempo, dedicación y perseverancia.

Agradezco profundamente a quienes me acompañaron en este proceso. A mis padres, abuelos, tíos y familia, por ser mi base y sostén incondicional, quienes me han abrazado, protegido y motivado a salir adelante, incluso en los momentos más difíciles.

A mi asesora, la Dra. Angelica Baena Moncada, gracias por su paciencia y compromiso en cada etapa de este trabajo y mi formación. Sus enseñanzas y exigencia fueron clave para mi desarrollo como investigador, gracias por ese empujón y palabras de aliento que me ha dado en todo este camino, por guiarme y ser una gran referente para mí.

A mi coasesor, Dr. Rasmus Palm, por su compañía, disposición y orientación técnica para entender diversos aspectos de esta tesis. Su apoyo fue fundamental en la ejecución y análisis de diversos resultados.

Al Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada, GEFA, de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, PUCE, y al Dr. Patricio Espinoza Montero, por sus enseñanzas, tiempo, dedicación y hospitalidad al realizar mi estancia en Ecuador.

Adicionalmente, también expreso mi agradecimiento al Programa Nacional de Investigación Científica y Estudios Avanzados – ProCiencia, por el apoyo financiero brindado a través del contrato 401-2019-FONDECYT, el cual fue fundamental para la realización de esta investigación.

Asimismo, extiendo un especial agradecimiento al Dr. Jaan Aruväli, del *Institute of Ecology and Earth Sciences, University of Tartu*, por su valiosa colaboración en la realización de los análisis de difracción de rayos X, isotermas de adsorción de N₂ y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), los cuales enriquecieron significativamente este trabajo.

Gracias a todos, quienes compartieron su tiempo y aportaron algo en mí.

Índice de Contenido

Resumen.....	xiii
Abstract.....	xiv
Capítulo I: Introducción.....	1
1.1 Planteamiento y Formulación del Problema.....	1
1.2 Estado del Arte.....	3
1.3 Justificación	9
1.4 Hipótesis	9
1.5 Objetivos.....	10
1.5.1 Objetivo General	10
1.5.2 Objetivos Específicos	10
Capítulo II: Marco Teórico	11
2.1 Almacenamiento de Energía.....	11
2.1.1 Sistemas de Almacenamiento de Energía.....	11
2.1.2 Tipos de Almacenamiento de Energía.....	12
2.1.3 Importancia del Almacenamiento de Energía.....	13
2.2 Supercapacitores	14
2.2.1 Definiciones Generales.....	14
2.2.2 Tipos de Supercapacitores	15
2.3 <i>Metal Organic Frameworks</i> , MOFs.....	24
2.3.1 Definiciones Generales.....	24
2.3.2 Unidades de Construcción Secundarias (SBUs)	25
2.3.3 Métodos de Síntesis de MOFs	26
2.3.4 Mecanismos y Métodos de Cristalización	27
2.3.5 Influencias en el Crecimiento de Cristales	29
2.3.6 Redes Organometálicas (MOFs) en Supercapacitores.	31

2.4	Materiales Carbonosos	32
2.4.1	Materiales Carbonosos Derivados de MOFs	33
2.4.2	Óxidos Metálicos Derivados de MOFs Para Supercapacitores	35
Capítulo III: Parte Experimental		37
3.1	Preparación y Optimización de Co_3O_4 Derivado de la Calcinación de ZIF-67.....	37
3.1.1	Síntesis de ZIF-67 a Temperatura Ambiente.....	37
3.1.2	Obtención de Óxidos de Cobalto (Co_3O_4) por Calcinación de ZIF-67.....	38
3.1.3	Optimización de los Parámetros de Calcinación del ZIF-67 Para la Obtención de Co_3O_4	38
3.1.4	Preparación de Almohadillas de Algodón (AA) Modificadas con Óxido de Grafeno (GO): AA/GO.....	39
3.1.5	Preparación de Fibras de Carbono Modificadas con Co_3O_4 y rGO	39
3.2	Caracterización Fisicoquímica y Estructural de los Materiales Carbonosos y sus Derivados	40
3.3	Evaluación y estudios electroquímicos	41
Capítulo IV: Resultados y Discusión de Resultados		43
4.1	Óxidos de Cobalto (Co_3O_4) Derivados de ZIF-67	43
4.1.1	Caracterización Fisicoquímica y Estructural de ZIF-67 y Óxidos Derivados	43
4.1.2	Caracterización Electroquímica de ZIF-67 y CoO-1.	50
4.1.3	Optimización de parámetros de calcinación del ZIF-67.....	53
4.1.4	Caracterización Electroquímica de CoO-1	57
4.2	Modificación de Fibras de Carbono con Óxidos de Cobalto, Co_3O_4	63
4.2.1	Caracterización Fisicoquímica y Estructural de Materiales de Carbonosos y sus Modificaciones con Óxidos de Cobalto.....	64

4.2.2 Caracterización Electroquímica de materiales de carbonosos y sus modificaciones con óxido de cobalto	73
Conclusiones	90
Recomendaciones	92
Referencias.....	93

Índice de figuras

Figura 1 <i>Curva de Ragone para almacenamiento de energía electroquímica.</i>	12
Figura 2 <i>Clasificación de los tipos de almacenamiento de energía.</i>	13
Figura 3 <i>Tipos y clasificación de supercapacitores.</i>	15
Figura 4 <i>Esquema del EDLC y estructura del material.</i>	17
Figura 5 <i>Clasificación de capacitores de doble capa eléctrica (EDLCs).</i>	18
Figura 6 <i>Comparación de capacitancias de varios materiales usados como electrodos para EDLC.</i>	20
Figura 7 <i>Clasificación de pseudocapacitores.</i>	21
Figura 8 <i>Estructura de MOF-5 (Zn), uno de los primeros MOFs sintetizados.</i>	24
Figura 9 <i>Unidades de construcción secundarias (SBUs) más comunes en la construcción de MOFs basados en Zinc y cobre.</i>	26
Figura 10 <i>Típica ruta de síntesis de MOFs a través del método solvotermal.</i>	27
Figura 11 <i>Diagrama de La Mer para la generación de átomos, nucleación y el crecimiento del sistema coloidal.</i>	29
Figura 12 <i>Esquema obtenido a través de Modelado coarse-grain para estudiar las preferencias de crecimiento de cristales en presencia de moduladores.</i>	30
Figura 13 <i>a) Síntesis esquemática de CNPs derivado de MOF-Zn. (b) Ilustración de supercapacitor simétrico fabricado usando CNPs derivados de MOF.</i>	34
Figura 14 <i>Esquema de conversión del MOF Co-ABTC a agregados porosos de Co₃O₄.</i> 35	
Figura 15 <i>a) Espectro IR (inset: estructura molecular del ZIF-67), b) patrón de difracción de rayos X, c) espectro XPS de Co 2p y d) espectro Raman para el ZIF-67 sintetizado por el método de temperatura ambiente.</i>	45
Figura 16 <i>a) Patrón de difracción de rayos X y b) espectro Raman del Co₃O₄ (Inserto: estructura de la espinela de Co₃O₄) derivado de la calcinación del ZIF-67.</i>	46
Figura 17 <i>Imágenes (a) SEM y (b) SEM-EDS, (c-e) imágenes del mapeo elemental EDS de Co, C y N, respectivamente; y (f) Análisis EDS del ZIF-67.</i>	48
Figura 18 <i>Imágenes (a) SEM y (b) SEM-EDS, (c-e) imágenes del mapeo elemental EDS de Co, O y C, respectivamente; y (f) Análisis EDS del CoO-I.</i>	49
Figura 19 <i>Comparación de voltamperometrías cíclicas de CoO-I en 1 mol L⁻¹ KOH en diferentes ventanas de potencial a 10 mV s⁻¹, tercer ciclo.</i>	50

Figura 20 a) Voltamperometría cíclica de ZIF-67 y CoO-1 en 1 mol L ⁻¹ KOH, tercer ciclo a 10 mV s ⁻¹ , b) curva VC de CoO-1 para la oxidación (OX) y reducción (RED).	52
Figura 21 Comparación de VCs en 1 mol L ⁻¹ KOH para los óxidos de cobalto obtenidos en diferentes condiciones, a 10 mV s ⁻¹ , tercer ciclo.....	54
Figura 22 Voltamperometrías cíclicas para óxidos de cobalto en 1 mol L ⁻¹ KOH obtenidos bajo diferentes condiciones: rampa de calentamiento de 1 °C min ⁻¹ a una temperatura de a) 350 °C y c) 450 °C y 5 °C min ⁻¹ a una temperatura de b) 350 °C y d) 450 °C, 10 mV s ⁻¹	57
Figura 23 Voltamperometría cíclica de CoO-1 en 1 mol L ⁻¹ KOH, 25 mV s ⁻¹ , 50 ciclos.	58
Figura 24 a) Voltamperometrías cíclicas en 1 mol L ⁻¹ KOH para CoO-1 a diferentes velocidades de barrido, b) capacitancias específicas calculadas a diferentes velocidades de barrido, c) Curvas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente, 9no ciclo y d) Capacitancias específicas vs densidad de corriente.	60
Figura 25 Relación entre Log (I) vs Log (v) para el CoO-1.	62
Figura 26 Retención de la capacitancia específica de CoO-1 en 1 mol L ⁻¹ KOH a 5 A g ⁻¹ , 100 ciclos.	63
Figura 27 a) ZIF-67, b) almohadillas de algodón funcionalizadas con ZIF-67 y c) fibras de carbono producto de la pirólisis de las almohadillas de algodón.	64
Figura 28 Isotermas de adsorción para diferentes materiales carbonosos.	65
Figura 29 Imágenes SEM para (a) CF, (b) CF/rGO, (c) Co ₃ O ₄ /CF y (d) Co ₃ O ₄ /CF/rGO.	66
Figura 30 Imágenes SEM-EDX para Co ₃ O ₄ /CF/rGO.	67
Figura 31 Espectros Raman para (a) Fibras de carbón (CF), (b) CF/rGO; (c) Co ₃ O ₄ /CF y (d) Co ₃ O ₄ /CF/rGO.	69
Figura 32 Espectros XPS deconvolucionados para a), b) y c) Co ₃ O ₄ /CF y d), e) y f) Co ₃ O ₄ /CF/rGO. C 1s: a) y d); Co 2p: b) y e); y O 1s: c) y f).	70
Figura 33 VC para CF derivadas de AA, 100 mV s ⁻¹ , 3 ciclos, en 3 mol L ⁻¹ KOH (Inserto: OCP de las CF luego de 30 min).	74
Figura 34 Voltamperometría cíclica de fibras de carbono en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inset: Capacitancia específica vs velocidad de barrido en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a 5 mV s ⁻¹ .)	75

Figura 35 (a) Curvas de carga-descarga y (b) capacitancia específica en 3 mol L ⁻¹ KOH para fibras de carbono (CF) a diferentes densidades de corriente.	76
Figura 36 Voltamperometría cíclica de fibras de carbono modificadas con rGO (CF/rGO) en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inserto: CE vs velocidad de barrido en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a 5 mV s ⁻¹ .)	77
Figura 37 (a) Curvas de carga-descarga y (b) capacitancia específica en 3 mol L ⁻¹ KOH para fibras de carbono modificadas con rGO (CF/rGO) a diferentes densidades de corriente.	78
Figura 38 Voltamperometría cíclica de fibras de carbono modificadas con óxido de cobalto derivado de ZIF-67 (Co ₃ O ₄ /CF) en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inset: Capacitancia específica vs velocidad de barrido en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a 5 mV s ⁻¹ .)	79
Figura 39 Curvas de carga-descarga en 3 mol L ⁻¹ KOH para fibras de carbono modificadas con óxido de cobalto derivado de ZIF-67 (Co ₃ O ₄ /CF) a diferentes densidades de corriente.	80
Figura 40 Voltamperometría cíclica de fibras de carbono modificadas con óxido de grafeno reducido y óxido de cobalto (Co ₃ O ₄ /CF/rGO) en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inset: Capacitancia específica vs velocidad de barrido en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a 5 mV s ⁻¹ .)	81
Figura 41 Curvas de carga-descarga en 3 mol L ⁻¹ KOH para fibras de carbono modificadas con óxido de grafeno reducido y óxido de cobalto (Co ₃ O ₄ /CF/rGO) a diferentes densidades de corriente.	82
Figura 42 a) Comparación de voltamperometrías cíclicas de materiales carbonosos y los modificados con Co ₃ O ₄ (Inset: Capacitancia de materiales carbonosos y los modificados con Co ₃ O ₄ vs velocidad de barrido en 3 mol L ⁻¹ KOH, 3er ciclo a 5 mV s ⁻¹ .), b) curvas de carga-descarga para materiales carbonosos y los modificados con Co ₃ O ₄ a diferentes densidades de corriente, 9no ciclo y d) capacitancia específica de materiales carbonosos y los modificados con Co ₃ O ₄ vs densidad de corriente en 3 mol L ⁻¹ KOH.	84
Figura 43 Log(i) vs Log(v) para la a) reducción y b) oxidación en el rango de -1,2 – 0,077 V para el Co ₃ O ₄ /CF/rGO a 3 mol L ⁻¹ KOH.	85
Figura 44 Corrientes de efectos capacitivos (celeste) y corriente total (naranja) para Co ₃ O ₄ /CF/rGO.	89

Índice de Tablas

Tabla 1 <i>Resumen de diferentes derivados de cobalto usados como electrodos en supercapacitores.</i>	8
Tabla 2 <i>Comparación de los tipos de supercapacitores basados en materiales de electrodo, mecanismo de almacenamiento de carga y características.</i>	16
Tabla 3 <i>Limitaciones y ventajas de diferentes materiales compósitos y expectativas a futuro.</i>	31
Tabla 4 <i>Matriz de experimentos modificando los parámetros para la calcinación de ZIF-67.</i>	38
Tabla 5 <i>Capacitancias específicas del CoO-1 calculadas para las diferentes ventanas de trabajo.</i>	51
Tabla 6 <i>Comparativa de capacitancias específicas para los diferentes óxidos de cobalto derivados de ZIF-67.</i>	55
Tabla 7 <i>Comparativa de las capacitancias específicas calculadas por técnicas diferentes.</i>	62
Tabla 8 <i>Energías de enlace y composición superficial mostradas en los espectros XPS Co 2p de ZIF-67, Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO.</i>	71
Tabla 9 <i>Energías de enlace y composición superficial mostradas en los espectros XPS O 1s de Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO.</i>	72
Tabla 10 <i>Calculo de corrientes capacitivas de oxidación en función al parámetro b.</i>	86
Tabla 11 <i>Calculo de corrientes capacitivas de reducción en función al parámetro b.</i>	87

Abreviaturas

ε_0 : Permitividad del vacío.

ε_r : Permitividad relativa del material dieléctrico.

BET: Brunauer, Emmett y Teller.

CA: Carbón activado.

CDC: Carbono derivado de carburo.

CE: Capacitancia específica.

CF: fibras de carbono.

CNP: Carbones nanoporosos

CNTs: Nanotubos de carbono.

CPs: Polímeros conductores.

Curvas GCD: Curvas galvanostáticas de carga-descarga.

CV: Voltamperometría cíclica.

DMC: Carbonato dimetílico.

DRX: Difracción de rayos X.

DSC: Calorimetría de pulso diferencial.

EC: Carbonato de etileno.

EDLC: Capacitores de doble capa eléctrica.

EMC: Carbonato de metilo de etilo.

ESR: Resonancia electrónica de espines.

FA: Fibras de algodón.

FTIR: Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier.

HUD: Hojas ultradelgadas

MOF: *Metal organic-frameworks* (redes organometálicas).

MWCNT: Nanotubos de carbón multiparedes.

NEF: Nanoesferas de carbón

NFC: Nanofibras de carbón

NTC: Nanotubos de carbón

OC: Óxido de cobalto.

OMs: Óxidos metálicos.

pH: Potencial de hidrógeno.

Redox: Reacciones de reducción-oxidación.

Redox: Reducción-oxidación.

rGO/CF: Fibras de carbono modificadas con óxido de grafeno reducido.

rGO: Óxido de grafeno reducido.

SBU, *Secondary Building Units*

SCs: Supercapacitores

SEM: Microscopia electrónica de barrido.

SWCNT: Nanotubos de carbono de pared simple.

TGA: Análisis termogravimétrico.

VC: Voltamperometría cíclica.

Resumen

El uso de fibras de carbono (CF) derivadas de almohadillas de algodón (AA) es una excelente alternativa para su aplicación en electrodos para supercapacitores (SCs), debido a su bajo costo, buena conductividad eléctrica, sustentabilidad y bajo impacto ambiental. Sin embargo, es necesario mejorar sus propiedades electroquímicas para optimizar su desempeño. En la presente investigación, las CF fueron modificadas con óxido de grafeno reducido (rGO) y óxido de cobalto (Co_3O_4), obteniéndose el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$. El proceso de síntesis se realizó en dos etapas: la primera, enfocada en la optimización de los parámetros de calcinación del ZIF-67, previamente sintetizado, para la obtención de Co_3O_4 , determinándose que las mejores condiciones son a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Bajo estas condiciones, se confirmó la presencia de enlaces Co-O, así como picos de difracción característicos del Co_3O_4 . Además, se evidenció un aumento del 43 % del contenido de O luego de la calcinación. La segunda etapa consistió en la preparación del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ mediante la pirólisis de las AA modificadas con óxido de grafeno y ZIF-67 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h en N_2 , seguida de una calcinación a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para la oxidación del ZIF-67 a Co_3O_4 . La incorporación del Co_3O_4 en CF/rGO ($150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) incrementó el área superficial específica en un 93 % ($290\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$). Además, en conjunto con el tratamiento térmico y la actividad catalítica del Co_3O_4 , se evidenció una disminución en el valor del índice $I_{\text{D/G}}$, lo que se relaciona con una mayor formación de modos vibracionales del tipo sp^2 y la aparición de microestructuras asociadas. Adicionalmente, la presencia de Co_3O_4 en la estructura de las CF/rGO mejoró significativamente su comportamiento electroquímico, incrementando la capacitancia específica en un 150 %. Como resultado, se alcanzó un valor de 319 F g^{-1} a 1 A g^{-1} en 3 mol L^{-1} de KOH. De este total, el 70 % de la carga eléctrica se atribuye a efectos capacitivos, mientras que el 30 % restante está relacionado con efectos faradaicos, que incluyen procesos difusionales y de pseudocapacitancia no difusionales. La pseudocapacitancia, junto con el excelente comportamiento electroquímico del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ lo convierten en un material con gran potencial para aplicaciones en electrodos de SCs. Además, ofrece una metodología de síntesis innovadora para la incorporación de diversos óxidos en matrices carbonosas derivadas de residuos orgánicos.

Palabras clave: *supercapacitor, ZIF-67, óxido de cobalto, fibras de carbono (CF), óxido de grafeno reducido (rGO).*

Abstract

Cotton pad derived carbon fibers (CF) are an excellent alternative as supercapacitor (SC) electrodes for their low cost, electrical conductivity, sustainability, and eco-friendliness. However, it is necessary to improve their electrochemical properties as an SC electrode material. Therefore, carbon fibers were modified with reduced graphene oxide (rGO) and cobalt oxide (Co_3O_4) to obtain the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ composite. This process was carried out in two stages: the first stage focused on the optimization of the calcination parameters of ZIF-67. It was determined that calcination at 350°C and for 1 hour yielded Co-O bonds and crystalline Co_3O_4 phase, based on Raman spectra and X-ray diffraction peaks, respectively. The formation of Co_3O_4 with high oxygen content and the degradation of 2-methylimidazole is determined from the 43% increased O content during calcination. The second stage consisted of preparing $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ through the pyrolysis of AA modified with graphene oxide and ZIF-67 at 800°C for 3 hours in N_2 , followed by calcination at 350°C for 1 hour to oxidize ZIF-67 into Co_3O_4 . The resulting composite exhibited a surface area of $290\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, much higher than CF and CF/rGO. Also, thermal treatment and the catalytic activity of Co_3O_4 resulted in a reduction of the $I_{\text{D/G}}$ ratio, indicating greater formation of sp^2 vibrational modes and the emergence of associated microstructures.

Additionally, the incorporation of Co_3O_4 into $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ increases the specific capacitance by 150%, with the composite exhibiting 319 F g^{-1} at 1 A g^{-1} in $3\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$, with 70 % of the electric charge related to capacitive effects, while the remaining 30 % is related to faradaic effects arising from diffusional and pseudocapacitive (non-diffusional) processes. The pseudocapacitive component and the excellent electrochemical performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ make it a material with great potential for application in supercapacitor electrodes and a promising synthesis methodology for incorporating various oxides into carbon matrices derived from organic waste.

Key words: *supercapacitor, ZIF-67, cobalt oxide, electrode, energy storage.*

Capítulo I: Introducción

1.1 Planteamiento y Formulación del Problema

El desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía permite el uso de diferentes tipos de energías renovables que surgen como reemplazo de la energía generada por los combustibles fósiles. Los sistemas de almacenamiento energético tienen un papel importante en el aprovechamiento y uso de estas fuentes; en particular, el almacenamiento del tipo electroquímico es de sistemas tales como baterías, supercapacitores (SCs), celdas de combustible y otros tipos de celdas electroquímicas (K. Zhao et al., 2020). Estos sistemas almacenan y liberan energía mediante procesos de carga y descarga eléctrica, los cuales dependen directamente del tipo de electrodo usado. Por esta razón, es necesario el desarrollo de electrodos con excelente difusión iónica, estabilidad química frente a procesos de carga/descarga, múltiples sitios de almacenamiento iónico, elevada conductividad y transferencia electrónica (Sheberla et al., 2017).

Actualmente, las baterías de ion litio son los sistemas de almacenamiento más utilizados, sin embargo, presentan diferentes desventajas como: limitada portabilidad, bajo rendimiento, baja densidad de potencia y problemas de sobrecalentamiento. Por ello, es indispensable el desarrollo de sistemas alternativos, siendo uno de ellos los SCs, que se caracterizan por su gran rendimiento, rápida capacidad de carga y descarga (alta densidad de potencia), además de estabilidad. La eficiencia de un SC depende de diversos factores como el comportamiento electroquímico de sus electrodos, el electrolito y propiedades superficiales intrínsecas de sus componentes, siendo necesaria la optimización de estos factores para mejorar el transporte electrónico y la difusión iónica (Muralee Gopi *et al.*, 2020).

En los últimos años, el desarrollo de electrodos para SCs se ha enfocado en materiales con elevada porosidad debido a que proporcionan sitios activos en los que pueden ocurrir diferentes reacciones químicas, además de aumentar el transporte superficial de iones, mejorando la difusión del electrolito (Xu Zhang et al., 2019). Los *metal organic-frameworks* (MOFs) son una de las clases de materiales porosos más relevantes en la actualidad debido a que presentan abundantes sitios activos, distribuciones de poro ajustables y morfologías controladas (K. Zhao et al., 2020). Sin embargo, los MOFs en su forma masiva generalmente están limitados por su baja conductividad eléctrica, baja porosidad e inestabilidad electroquímica. Con el objetivo de mejorar

dichas propiedades, se han usado los MOFs como precursores o modificadores para el desarrollo de materiales carbonosos, óxidos metálicos o compósitos de diferentes tipos (Y. Liu *et al.*, 2020) soportados en materiales conductores. Tratamientos térmicos, como la pirólisis, permiten la obtención de materiales porosos derivados de MOFs a través del control de la temperatura y rampas de calentamiento, manteniendo la elevada porosidad y estructura del material (Deng *et al.*, 2017). De manera similar, los clústers metálicos presentes en los MOFs se pueden transformar durante el tratamiento térmico, dando lugar a nanopartículas metálicas y/u óxidos metálicos dispersos en todo el material carbonoso (S. Wu *et al.*, 2019).

Una clase de MOFs de gran interés son las redes zeolíticas de imidazol (*zeolitic imidazolate frameworks*, ZIFs), en particular, el ZIF-67, un MOF basado en iones metálicos de cobalto, Co^{2+} , y el ligando orgánico 2-metilimidazol, formando clusters poliédricos con estructura cúbica (G. Zhong *et al.*, 2018). El tratamiento térmico del ZIF-67 genera diversos compuestos, siendo el de más relevancia el Co_3O_4 . Zhang *et al.* demostraron que el calentamiento a 450 °C del ZIF-67 en presencia de oxígeno genera microcristales con estructura dodecaédrica rómbica y una capacitancia de 1100 F g⁻¹ de 0 – 0,5 V a 1,25 A g⁻¹ en 3 mol L⁻¹ KOH con elevada estabilidad y eficiencia coulombica (95,1 %, 6 000 ciclos) (Y. Z. Zhang *et al.*, 2014).

La facilidad de obtener ZIF-67 a través de diferentes vías de síntesis permite su incorporación en diferentes soportes como matrices carbonosas (B. Li *et al.*, 2020), orgánicas (Qu *et al.*, 2021), nanopartículas (Yating Zhang *et al.*, 2021), etc. La incorporación *in-situ* del ZIF-67 y posterior tratamiento térmico facilita la obtención de sistemas híbridos de matrices carbonosas y óxidos derivados del ZIF-67, cambiando las propiedades químicas y electroquímicas del compuesto. Rabani *et al.* sintetizaron compósitos de nanofibras de carbono modificadas con óxido de cobalto derivado de la pirólisis del ZIF-67, obteniendo capacitores simétricos con capacitancias de 214 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ en 3 mol L⁻¹ KOH (Rabani *et al.*, 2021).

En esta investigación se propone estudiar la influencia de la incorporación de óxidos de cobalto derivados del tratamiento térmico del ZIF-67 en las propiedades electroquímicas de fibras de carbono y derivados para su aplicación como electrodos en SCs híbridos. Asimismo, se plantea la pregunta: ¿En qué medida la modificación de matrices carbonosas derivadas de fibras de algodón y óxido de grafeno con óxidos de cobalto derivados del ZIF-67 influye en la conductividad, capacitancia y estabilidad frente a sucesivos ciclos de carga y descarga?

1.2 Estado del Arte

La demanda energética mundial actual no se satisface con la energía producida por combustibles fósiles, una fuente inviable a largo plazo debido a su agotamiento y los efectos ambientales adversos que genera (Mohammadi & Mehrpooya, 2018). El desarrollo de tecnologías para la producción de energía sostenible a partir de fuentes renovables podría mitigar en gran parte a la demanda actual de energía. Las energías renovables pueden transformarse en otro tipo de energías que puedan ser almacenadas y usadas cuando se necesiten. Las principales técnicas de almacenamiento de energía se clasifican en: sistemas magnéticos, electroquímicos, hídricos, compresor de aire, mecánicos y térmicos (Rahman *et al.*, 2020). Los métodos de almacenamiento de energía difieren en costos, aplicaciones, y parámetros energéticos, entre otros, sin embargo, la mayoría de investigaciones actuales se enfocan principalmente en el almacenamiento de energía por métodos electroquímicos (Koochi-Fayegh & Rosen, 2020), debido a la versatilidad de los materiales que los componen, facilidad de adaptación a los sistemas eléctricos, facilidad de transporte, bajo impacto ambiental y costo. Los dispositivos más usados son las baterías y los SCs. Las baterías exhiben una elevada densidad de energía, pero limitada densidad de potencia, mientras que los SCs tienen elevada densidad de potencia, pero baja densidad de energía (Y. Yang *et al.*, 2024). Las limitaciones de ambos dispositivos restringen su aplicación en diferentes procesos electroquímicos, por lo que actualmente la mayoría de las investigaciones se enfoca en el desarrollo de SCs ecoamigables, sustentables y con elevadas densidades energéticas a partir de materiales con bajo impacto ambiental (Muzaffar *et al.*, 2024).

Los SCs son sistemas electroquímicos que almacenan carga eléctrica a través de diferentes mecanismos, pudiendo ser del tipo de doble capa eléctrica, híbridos, pseudocapacitivos o de intercalación (Najib & Erdem, 2019). El componente más importante en los SCs es el material usado como electrodo, el cual debe cumplir características básicas para ser utilizado, como: elevada conductividad eléctrica, gran área superficial específica, estabilidad térmica, distribución de poros con tamaño efectivo, resistencia a la corrosión y bajo costo (L. Zhang *et al.*, 2018). Los materiales que pueden ser usados son diversos, desde óxidos metálicos, matrices poliméricas, hasta materiales basados en carbono (Khan *et al.*, 2024).

Los materiales carbonosos generalmente se derivan del tratamiento térmico y/o químico de un precursor orgánico. Entre ellos, destaca el carbón activado (AC) debido a su versatilidad,

facilidad de producción y bajo costo. La eficiencia electroquímica de materiales basados en carbono depende directamente de sus parámetros texturales y el medio en el que se encuentran (Hu et al., 2024), siendo por ejemplo, una desventaja de los AC su abundante microporosidad a lo largo de la estructura que genera limitaciones en el transporte iónico (Y. Wang et al., 2020). Estas características dependen del precursor orgánico usado, parámetros de la calcinación y el tipo de activación del carbón. Existen diferentes precursores orgánicos a utilizar, sin embargo, en los últimos años, hay un interés creciente en el uso de fuentes orgánicas renovables para la generación de SCs sustentables y económicos, usando biomásas como precursores orgánicos, especialmente el algodón (Hu et al., 2024).

El algodón es una fibra textil de origen vegetal, compuesto por moléculas de glucosa conectadas a través de enlaces glucosídicos presentando además interacciones puente hidrógeno inter e intramoleculares. Estas interacciones hacen posible la incorporación de diferentes grupos funcionales más reactivos, generando materiales derivados de algodón como carboximetilcelulosa, éteres, derivados de ésteres, entre otros (Dhiman et al., 2023). Fan *et al.* utilizaron estas propiedades para fabricar aerogeles 3-D dopados con nitrógeno derivados de la calcinación de fibras de algodón modificadas con urea y melanina, obteniendo una capacitancia específica (CE) de 240 F g^{-1} a 1 A g^{-1} en $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ (Fan et al., 2015), demostrando que es posible incorporar heteroátomos como nitrógeno en la estructura carbonosa para mejorar sus propiedades texturales y electroquímicas. Mientras que la modificación de fibras naturales de algodón con NaH_2PO_4 y posterior carbonización genera estructuras tubulares huecas de carbono con elevada mesoporosidad y CE de 278 F g^{-1} a 1 A g^{-1} (Jiang et al., 2019). La versatilidad para incorporar grupos funcionales, además de su elevada porosidad, bajo costo, buenas propiedades estructurales, baja densidad y su bajo impacto ambiental, hacen del algodón un precursor orgánico ideal para la obtención de carbones.

Una fuente de algodón de interés son las almohadillas de algodón (AA), productos comerciales de limpieza facial, debido a que representan una fuente económica y sustentable. El tratamiento térmico de las AA se puede dividir en tres etapas: hidrólisis ($350 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$), carbonización ($1000 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}$) y grafitización ($> 2000 \text{ }^\circ\text{C}$), obteniendo una elevada área superficial para los materiales carbonizados (Ma et al., 2018). La carbonización de AA con urea a

por 1 h a 1000 °C genera matrices carbonosas liofílicas con elevada porosidad ($1348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y con heteroátomos de N uniformemente dispersos (C. Lu et al., 2022).

Las propiedades electroquímicas y superficiales de las matrices carbonosas derivadas de AA se pueden mejorar con la incorporación de compuestos metálicos, como los óxidos metálicos. Estos compósitos pueden sintetizarse por métodos *in situ* o *ex situ* (Bijesh et al., 2021). Los métodos *ex situ* requieren controlar la morfología y tamaño de los compósitos, mientras que los métodos *in situ* generan compósitos con excelentes propiedades en un solo paso. Un ejemplo de ello es la incorporación de óxido de titanio (TiO_2) en nanofibras mesoporosas de carbono con óxido de grafeno formando el compósito $\text{TiO}_2@\text{PCNF-GA}$ con una retención de capacitancia de 93,3 % luego de 10 000 ciclos a 5 A g^{-1} en $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ (C. Yang et al., 2019). La incorporación de óxidos de metales de transición para la obtención de SCs altamente funcionales aprovecha la elevada capacitancia específica y la relación volumen-superficie que poseen, en especial el cobalto, que además es un material de bajo costo y ecoamigable (Rabani et al., 2021).

En relación con la influencia del comportamiento pseudocapacitivo de los óxidos de cobalto (OC), estudios han demostrado que su incorporación en matrices carbonosas como las nanofibras de carbón (NFC) incrementa el área superficial específica, la velocidad de transferencia electrónica, la estabilidad mecánica y actividad electroquímica (Y. Zhao et al., 2019). Los factores previamente mencionados impactan en la CE del material, por ejemplo, al incorporarse en NFC aumenta la CE de 300 a 2376 F g^{-1} (M. Zhang et al., 2020). El caso contrario también ha sido estudiado, donde la incorporación de nanotubos de carbón (NTC) en OC aumenta un 69,7 % la CE (Sheng et al., 2024). Mientras que la modificación de una hoja ultradelgada (HUD) de OC para formar el compuesto $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NSs/NTC-5\%}$ genera compuestos con CE de 1280 F g^{-1} a 1 A g^{-1} en $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, debido a que los NTC previenen el daño estructural en los ciclos de carga/descarga, además de mejorar el área de contacto entre el electrolito y el electrodo (Xiaoyu Zhang et al., 2021).

La incorporación de los OC en matrices carbonosas de forma *in situ* se ha realizado en diversas matrices; como por ejemplo la síntesis *in situ* de OC en nanoesferas de carbón (NEC) a través del método hidrotermal para la formación del óxido y luego la carbonización para la formación de las NPCs (Arjunan et al., 2023). También se ha realizado la incorporación de OC en carbones derivados de restos de lúcumo (Zou et al., 2022) y escamas de pescado (B. Wang et al.,

2023). El control de los parámetros como temperatura y tiempo es fundamental para la obtención directa de OC, pues estos parámetros afectan directamente al tamaño de los óxidos y su morfología (Treifeldt et al., 2020). Sin embargo, generalmente estas rutas sintéticas generan el crecimiento excesivo de los OC y con ello, el colapso estructural de los poros de la matriz carbonosa y disminución del área superficial específica, afectando negativamente en sus propiedades electroquímicas y superficiales (Frackowiak et al., 2013). Una alternativa para la obtención de OC con mejores características fisicoquímicas, superficiales y electroquímicas es usar precursores, como las redes zeolíticas de imidazol (ZIF, *zeolitic imidazole frameworks*). El ZIF-67 es un compuesto de Co^{2+} enlazado tetraédricamente con átomos de N provenientes del anillo aromático del 2-metilimidazol para formar un compuesto cristalino con una morfología tipo sodalita con tamaños de poro de 0,34 nm (Duan et al., 2022). Las rutas sintéticas para la obtención de ZIF-67 modificado son muy variadas, sencillas, eficientes y ecoamigables, lo que lo convierte en un precursor ideal para la formación de OC. La calcinación de ZIFs facilita la oxidación de elementos volátiles como C, N e H para la formación de productos gaseosos generando así óxidos metálicos derivados con poros interconectados; esto representa una estrategia efectiva para la formación de estructuras porosas de óxidos de metales de transición (Bibi et al., 2021). Por ejemplo, se ha usado el ZIF-67 para la formación de compósitos basados en estructuras poliédricas huecas de OC con carbones dopados con N ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}$) con elevada CE (1144 F g^{-1} a 1 A g^{-1} en $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$) (H. Wang et al., 2023), demostrando que la presencia de heteroátomos derivados del ligando 2-metilimidazol del ZIF-67 contribuye con las propiedades del material.

Los parámetros del tratamiento térmico juegan un papel importante en la obtención de materiales con propiedades electroquímicas adecuadas, por ejemplo, la calcinación de ZIF-67 a una temperatura de 350°C por 3 h permite obtener nanopartículas de OC con una CE de 190 F g^{-1} y buena retención de la capacitancia (71 % luego de 5000 ciclos) (Saraf et al., 2019). Además, la calcinación a 500°C por 2 h genera un OC con una CE de 1015 F g^{-1} (Y. Lu et al., 2021), mientras que a 600°C por 3 h se obtiene un OC en una matriz carbonosa dopada con N (709 F g^{-1} a 1 A g^{-1}) (Al & Nasser, 2022). La combinación de tratamientos térmicos para el ZIF-67 como la pirólisis en presencia de gases inertes (N_2 y Ar) y la posterior calcinación en presencia de aire permite sintetizar derivados con propiedades particulares, por ejemplo, la pirólisis a 800°C por 3 h en N_2 y luego la calcinación a 350°C por 2 h en aire, permite la obtención de OC en matrices carbonosas con CE de $332,3 \text{ mF cm}^{-2}$ (T. Y. Chen et al., 2021). Sin embargo, si se realiza la pirólisis a 500°C

por 2 h en Ar y la calcinación a 350 °C por 1 h en aire, se obtiene el $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}-500$ con CE de 703,3 F g^{-1} a 1 A g^{-1} (Shu et al., 2021). Por otro lado, la pirólisis a 900 °C por 2 h en N_2 y la calcinación a 300 °C por 3 h produce aerogeles carbonosos que al ser modificados con polímeros, logran CE de hasta 1600 F g^{-1} a 1 A g^{-1} (M. Zhang et al., 2023), demostrando la versatilidad de compuestos derivados de OC que se pueden obtener con la modificación de los parámetros como el tratamiento térmico y la síntesis del ZIF-67.

La facilidad de obtención del ZIF-67 lo hace un precursor ideal para la modificación de diferentes matrices carbonosas que sirvan de soporte para el crecimiento de OCs, brinden conductividad eléctrica y área superficial; como por ejemplo, las telas de carbono que, luego de la carbonización, generan compuestos híbridos (OC/carbón derivado de ZIF-67/tela de carbono) con CE de 90 F g^{-1} a 20 mV s^{-1} (T.-Y. Chen et al., 2022). También se ha logrado la incorporación de ZIF-67 en NTC y luego la posterior calcinación genera compuestos mixtos de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-NTC}@\text{CNF}$ con capacitancias específicas de 238 mA h g^{-1} (Mukhiya et al., 2021) o compuestos híbridos con celulosa y NTC con capacitancia específica de 665 mF cm^2 (Qu et al., 2021). Por otro lado, el óxido de grafeno (OG) disminuye la resistencia intrínseca de los OC al obtener el compósito $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GO}$ con capacidad específica de 234 mAh g^{-1} (Panahi et al., 2022). La importancia de los parámetros como el tratamiento térmico, la naturaleza del ZIF-67 y el tipo de matriz carbonosa que puede ser usada para obtener compuestos carbonosos con OC se describen en la **Tabla 1**.

Con base en lo descrito anteriormente y debido a la búsqueda constante de materiales para electrodos con elevadas CE, retención de la capacitancia frente a largos ciclos de carga y descarga; y excelente densidad de energía, en la presente investigación se propone el desarrollo de electrodos para SCs a partir de fibras de carbono derivadas de la calcinación de almohadillas de algodón modificadas con óxido de cobalto derivado de la calcinación del ZIF-67.

Tabla 1 Resumen de diferentes derivados de cobalto usados como electrodos en supercapacitores.

Electrodo derivado	Método de síntesis	Capacitancia específica (F g ⁻¹)	Condiciones de medida	Retención de la capacitancia	Referencias
Nanopartículas de Co₃O₄ derivadas de ZIF-67	300 °C, 3 h, aire	190	5 A g ⁻¹ , 6 mol L ⁻¹ KOH	71,42 % luego de 5000 ciclos	(Saraf et al., 2019)
	500 °C, 2 h, aire	1015	1 A g ⁻¹ , 2 mol L ⁻¹ KOH	78,2 % luego de 5000 ciclos	(Y. Lu et al., 2021)
	600 °C, 3 h, aire	709	1 A g ⁻¹ , 1 mol L ⁻¹ KOH	100 % luego de 5000 ciclos	(Al & Nasser, 2022)
Co₃O₄/NC	700 °C, 3 h, Ar 300 °C, 2 h, aire	1144	1 A g ⁻¹ , 6 mol L ⁻¹ KOH	87,6 % luego de 10000 ciclos	(H. Wang et al., 2023)
OC carbonoso C67/O	800 °C, 3 h, N ₂ 350 °C, 2 h, aire	332,3 (mF cm ²)	20 mV s ⁻¹ , 3 mol L ⁻¹ KOH	100 % luego de 4000 ciclos	(T. Y. Chen et al., 2021)
Co₃O₄/C-500	500 °C, 2 h, Ar 350 °C, 1 h, aire	703	1 mol L ⁻¹ KOH, 1 A g ⁻¹	100 % luego de 10000 ciclos	(Shu et al., 2021)
Aerogeles carbonosos con polímeros	900 °C, 2 h, N ₂ 300 °C, 3 h, aire	1600	3 mol L ⁻¹ KOH, 1 A g ⁻¹	90,5 % luego de 30000 ciclos	(M. Zhang et al., 2023)
OC/carbón derivado de ZIF-67/tela de carbono	800 °C, 3 h, N ₂ 350 °C, 2 h, aire	90	20 mV s ⁻¹ , 6 mol L ⁻¹ KOH	70 % luego de 6000 ciclos	(T.-Y. Chen et al., 2022)
Co₃O₄/N-NTC@CNF	800 °C, 3 h, N ₂ 350 °C, 2 h, aire	238 mA h g ⁻¹	1 mol L ⁻¹ KOH, 1 A g ⁻¹	90,1 % luego de 10000 ciclos	(Mukhiya et al., 2021)
Co₃O₄ con celulosa y NTC	400 °C, 0,5 h, N ₂ 350 °C, 2 h, aire	875	5 mV s ⁻¹ , 6 mol L ⁻¹ KOH	98 % luego de 1000 ciclos	(Qu et al., 2021)

1.3 Justificación

Actualmente, la demanda energética de la población mundial es muy elevada, y la sustentabilidad energética representa uno de los mayores desafíos. Los combustibles fósiles son la fuente del 85,5 % de la energía utilizada a nivel global (Prasad & Tripathi, 2018), lo cual genera grandes cantidades de gases de efecto invernadero y otros contaminantes que contribuyen al calentamiento global y que afectan negativamente a los ecosistemas circundantes. Esto ha impulsado un movimiento global hacia la descarbonización de la economía energética.

Una posible solución a este problema es el desarrollo de energías renovables, que incluyen fuentes intermitentes como la energía eólica y solar. Sin embargo, estas energías tienen la desventaja de no poder integrarse de manera eficiente en los sistemas de red eléctrica actuales, que son de naturaleza constante, sin causar interrupciones. De hecho, una participación del 20 % de energías renovables intermitentes en la red puede ser suficiente para desestabilizarla significativamente. Por lo tanto, es necesario almacenar estas energías en dispositivos a gran escala. Los sistemas de almacenamiento energético permiten mejorar la confiabilidad del suministro de energía eléctrica a la red, además de gestionar eficazmente la generación de energía y facilitar su integración total en la red eléctrica (Gür, 2018).

En este contexto, es fundamental desarrollar sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos eficientes, como los SCs y las baterías, ya que desempeñarían un papel crucial en la mejora de la eficiencia, la rentabilidad, el impacto ambiental y la versatilidad en la integración de las energías renovables en las redes eléctricas de uso común.

1.4 Hipótesis

La modificación de fibras de carbono/rGO con óxidos de cobalto derivados del ZIF-67 mejoran su conductividad eléctrica, capacitancia específica y estabilidad frente a sucesivos ciclos de carga y descarga.

1.5 Objetivos

1.5.1 *Objetivo General*

Desarrollar electrodos para SCs basados en fibras de carbono y óxido de grafeno reducido funcionalizados con óxido de cobalto derivado de la calcinación del ZIF-67.

1.5.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar fibras de carbono derivadas de almohadillas de algodón impregnadas con óxido de grafeno reducido con óxidos de cobalto derivados del ZIF-67 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$) a través del método a temperatura ambiente y evaluar los parámetros de calcinación del ZIF-67 (temperatura, tiempo y rampa de calentamiento) para la obtención de óxidos de cobalto (Co_3O_4).
- Caracterizar los compósitos obtenidos por técnicas fisicoquímicas y estructurales, tales como: análisis de fisisorción de N_2 (BET), espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrofotometría infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .
- Evaluar la actividad electroquímica de los materiales desarrollados en celdas de tres electrodos, a través de diferentes técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y curvas galvanostáticas de carga-descarga (GCD).

Capítulo II: Marco Teórico

2.1 Almacenamiento de Energía

2.1.1 *Sistemas de Almacenamiento de Energía*

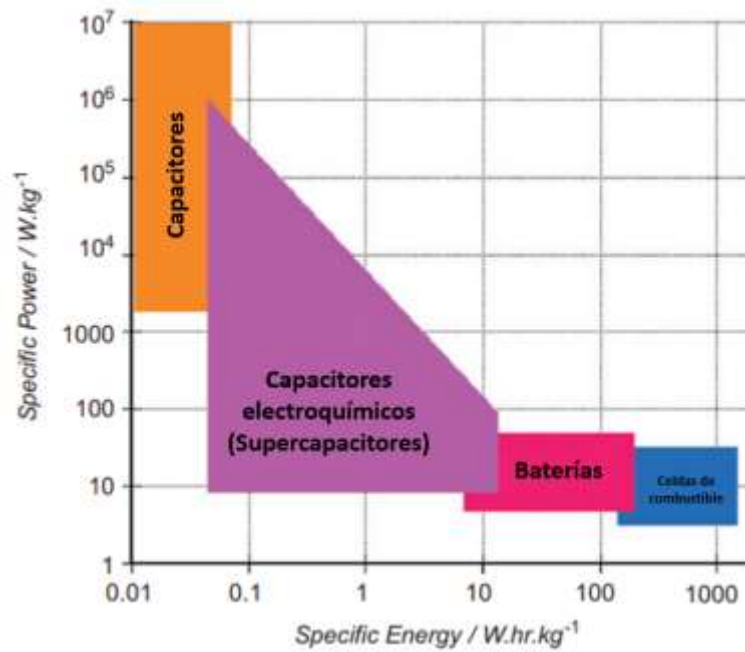
Los sistemas energéticos son cruciales para el uso de la energía proveniente de diferentes fuentes y su transformación acorde a la aplicación que se le vaya a dar. Mientras que la energía proveniente de combustibles fósiles puede ser usada libremente y no necesita almacenamiento, otras fuentes energéticas renovables tales como la energía solar o eólica necesitan ser captadas cuando están disponibles y almacenadas hasta que se requieran (Koohi-Fayegh & Rosen, 2020).

El almacenamiento de energía ofrece grandes ventajas para los sistemas energéticos. Muchos sistemas de almacenamiento energético existen y pueden ser clasificados de diversas formas. Por ejemplo, las características de almacenamiento para los diferentes tipos de almacenamiento de energía electroquímica se representan en una curva de Ragone (Hall & Bain, 2008), donde se colocan en términos de energía y potencia específicas. Este tipo de gráficos permite identificar el potencial de cada tipo de almacenamiento para compararlos con las diferentes aplicaciones requeridas en función de las capacidades de almacenamiento, lo cual facilita seleccionar el tipo de almacenamiento más adecuado para la aplicación de interés (Hall & Bain, 2008).

La densidad de almacenamiento de energía es la energía que se acumula por unidad de masa (volumen) y la densidad de potencia es la energía que se transfiere por unidad de masa (volumen). Cuando la energía que se genera no está disponible por largos periodos de tiempo se requieren dispositivos con elevada densidad energética que puedan almacenar grandes cantidades de energía. La curva de Ragone (**Figura 1**) también explica la diferencia entre los capacitores y las baterías; los capacitores son dispositivos que tienen elevada potencia de salida específica ($10^3 - 10^7 \text{ W kg}^{-1}$) pero baja densidad de energía específica ($0.01 - 1 \text{ Wh kg}^{-1}$), mientras que las baterías presentan elevadas densidades de energía (aprox. $10 - 100 \text{ Wh kg}^{-1}$) pero baja potencia de salida específica (menor a 100 W kg^{-1}).

Figura 1

Curva de Ragone para almacenamiento de energía electroquímica.



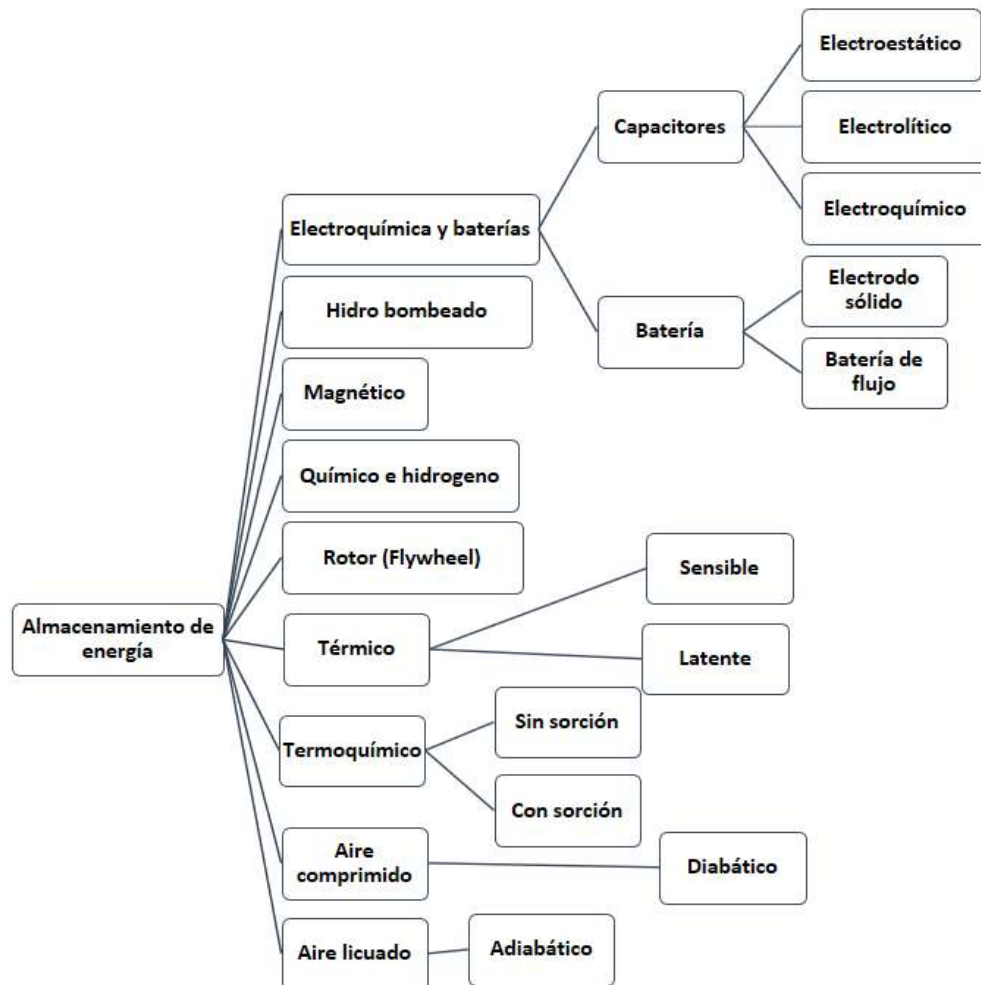
Nota: Modificado de (Hall & Bain, 2008).

2.1.2 Tipos de Almacenamiento de Energía

Los tipos de almacenamiento de energía se pueden dividir en diversas categorías, basados en el tipo de energía que almacenan, tal como se describe en la **Figura 2**.

Figura 2

Clasificación de los tipos de almacenamiento de energía.



Nota. Modificado de (koohi-fayegh & rosen, 2020).

2.1.3 Importancia del Almacenamiento de Energía

La importancia de estos sistemas radica en las diferentes aplicaciones que pueden tener estas tecnologías, las cuales se categorizan en base a las aplicaciones. Por ejemplo, el almacenamiento de energías híbridas combina dos o más tipos de almacenamientos de energía. Éstas se utilizan usualmente cuando un solo tipo de tecnología de almacenamiento no puede satisfacer los requerimientos de manera efectiva.

El uso de los sistemas de almacenamiento de energía en redes de servicios es un tema muy importante. Actualmente, el enfoque de estos sistemas se centra en las energías intermitentes, como las que proporcionan muchas fuentes de energía renovable, las cuales tienen potencias de salida inestables que pueden dañar equipos como generadores y motores alimentados por ellas. El combinar sistemas de energía renovable con tecnologías de almacenamiento de energía ayuda a optimizar y mejorar el rendimiento energético de este tipo de fuentes para que puedan ser aplicadas e integradas a sistemas más grandes, como cableado público, entre otros.

Algunas de las aplicaciones de los sistemas de almacenamiento de energía en redes eléctricas incluyen (Carnegie, 2013):

- Reducción de la congestión en sistemas de transmisión.
- Almacenar energía durante periodos de baja demanda para su uso en periodos de alta demanda.
- Compensar contingencias inesperadas, tales como la falla de una unidad generadora de energía.
- Mantenimiento a tiempo real del balance entre generación y carga.

2.2 Supercapacitores

2.2.1 Definiciones Generales

Los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica comprenden dos mecanismos para la generación de carga eléctrica: a través de reacciones faradaicas (materiales tipo baterías) o a través de procesos no faradaicos, como los capacitores y ultracondensadores. Sin embargo, sistemas como los SCs pueden usar solo procesos no faradaicos (EDLC) o una combinación de ambos (híbridos, pseudocapacitores). Los SCs están compuestos de dos placas conductoras separadas por un material dieléctrico (Mendez Garces, 2020) y se diferencian de un capacitor en la cantidad de carga que almacenan, puesto que un capacitor opera en órdenes de milifaradios, sin embargo, un supercapacitor almacena energía en órdenes mayores como faradios; además de tener capacidad de carga/descarga en intervalos muy cortos de tiempo (segundos). Su actividad se basa principalmente en la concentración de cargas electrostáticas en los electrodos (carga) para luego liberarla (descarga) (Otárola, 2008). Adicionalmente, los SCs presentan largos tiempos de vida,

requieren poco mantenimiento, poseen elevada densidad de potencia, pueden ser cargados a altas velocidades y son mucho más seguros que las baterías (Najib & Erdem, 2019).

2.2.2 Tipos de Supercapacitores

Los SCs se clasifican en función a la composición del material dieléctrico o de los electrodos que los componen. La capacitancia de un capacitor se basa principalmente en la doble capa eléctrica o pseudocapacitancia, que son resultados de reacciones de reducción-oxidación (redox) reversibles o de intercalación. Los capacitores que usan simultáneamente ambos mecanismos se denominan SCs híbridos.

Los SCs se clasifican entonces en 3 grupos: de doble capa eléctrica (EDLC), pseudocapacitores e híbridos, descritos en la **Figura 3**.

Figura 3

Tipos y clasificación de supercapacitores.



Nota: Modificado de (Najib & Erdem, 2019).

Las diferencias claves entre los diferentes tipos de SCs se pueden ver en la **Tabla 2** (Zhi, 2013).

Tabla 2

Comparación de los tipos de supercapacitores basados en materiales de electrodo, mecanismo de almacenamiento de carga y características.

	EDCL	Pseudocapacitor	Capacitor híbrido
Material	Electrodo basado en carbono.	Electrodo basado en MOs y CPs.	Electrodos basados en carbono y MOs/CPs.
Mecanismo	Doble capa eléctrica (procesos no farádicos).	Reacciones redox (procesos Farádicos).	Procesos farádicos y no farádicos.
Propiedades	Bajo E_d , alta velocidad y estabilidad de ciclo, bajo CE .	Alta CE , E_d , P_d , baja velocidad.	Alta E_d , P_d , ciclabilidad, estabilidad del compuesto polímero/carbón.

Nota: Modificado de (Zhi, 2013).

2.2.2.1 Capacitores Electroquímicos de Doble Capa (EDLCs)

El principio de la doble capa eléctrica está basado en el almacenamiento electrostático de cargas. Para los capacitores se utiliza la ecuación fundamental:

$$C = \frac{\epsilon_0 * \epsilon_r * A}{d} \quad (\text{Ecuación 1})$$

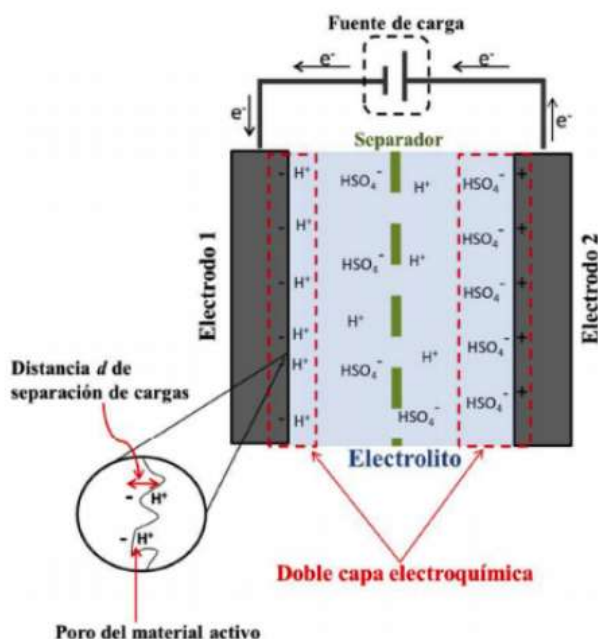
En donde, C es capacitancia, A es área superficial del electrodo; ϵ_0 es la permitividad del vacío; ϵ_r es la permitividad relativa del material dieléctrico; y d es la distancia entre dos electrodos opuestos.

A partir de la **Ecuación 1**, se infiere que la capacitancia de un capacitor puede incrementarse por una aumento de la constante dieléctrica del material, el área superficial y con el reducción del grosor interplanar. Otros aspectos que también pueden mejorar la actividad

electroquímica del material son las modificaciones del tamaño de partícula a tamaños nanométricos (Najib & Erdem, 2019) y el dopado con iones metálicos (Fe, Mn, Cr, Co), que pueden aumentar la conductividad eléctrica del electrodo, mejorando la capacitancia. Los capacitores con electrodos simétricos o que trabajan mediante reacciones farádicas, eventualmente experimentarán una mejora en la actividad electroquímica. En la **Figura 4** se ilustra el principio de la doble capa eléctrica para EDLCs.

Figura 4

Esquema del EDLC y estructura del material.



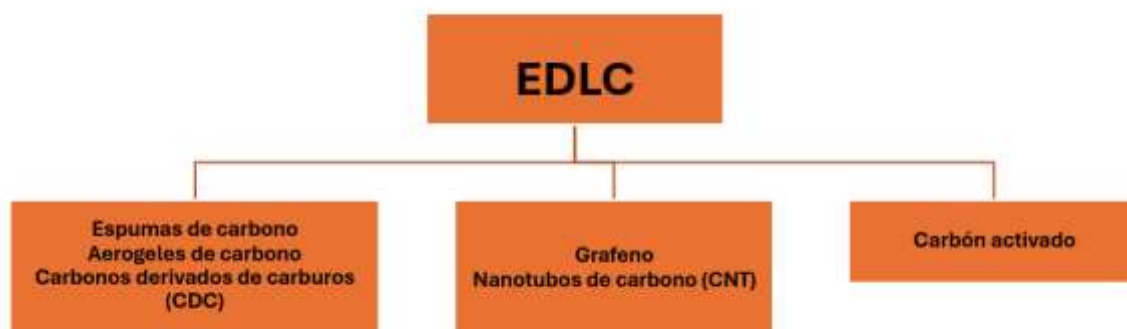
Nota: Modificado de (Mendez Garces et al., 2020).

Los procesos farádicos se originan debido a las transferencias de carga que ocurren en la interfase electrodo-electrolito, siguiendo la ley de Faraday. Sin embargo, cuando la ley no se cumple, surgen los procesos no farádicos, como los procesos de adsorción-desorción en interfases electrodo-electrolito. Los procesos no farádicos favorecen la capacitancia de los EDLC al aumentar la reversibilidad de los ciclos carga/descarga desarrollados debido a mecanismos eléctricos no farádicos.

En relación con los EDLCs, un aspecto fundamental es la selección del material de los electrodos. Clasificando estos materiales por su contenido de carbono, se pueden identificar diferentes materiales carbonosos con variadas funciones, basados en morfología, hibridación y defectos estructurales. La clasificación de los EDLC se muestra en la **Figura 5** (Najib & Erdem, 2019).

Figura 5

Clasificación de capacitores de doble capa eléctrica (EDLCs).



Nota: Modificado de (Najib & Erdem, 2019).

a) Aerogeles de Carbono, Espumas de Carbono y Carburos Derivados de Carbono

Los aerogeles de carbono son uno de los materiales más ligeros conocidos hasta la actualidad, con elevada área superficial y una densidad de $200 \mu\text{g cm}^{-3}$ (Sun *et al.*, 2013). Estos materiales presentan excelentes propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas, incluyendo una elevada compresibilidad y adsorción. Tradicionalmente, se obtenían a través de procesos sol-gel o mediante liofilización de suspensiones de carbono; sin embargo, en la actualidad, los aerogeles de carbono consisten en redes tridimensionales de nanotubos de carbono (NTCs) con el módulo de Young incrementado, es decir, con propiedades de supercompresión y elasticidad (Dos Santos, 2018), mejorando las propiedades mecánicas y de transporte en toda la red de NTCs, los cuales interactúan únicamente por fuerzas intermoleculares de van der Waals.

Las propiedades de este tipo de materiales permiten desarrollar sistemas ligeros de almacenamiento de energía o sensores que responden a la deformación debido a que son sensibles a los cambios de temperatura. Los diferentes métodos de síntesis pueden producir materiales con tamaños de poro variables, los cuales dependen del pH, pirólisis y la activación (Moreno-Castilla, 2005).

b) Grafeno y Nanotubos de Carbono (NTCs)

El grafeno es un alótropo del grafito, consistente en una monocapa de átomos de carbono de grosor atómico con propiedades eléctricas, mecánicas y también la capacidad de incluir grupos funcionales en su estructura que pueden mejorar sus características (Najib & Erdem, 2019). Es un material capaz de formar estructuras de diferentes dimensiones (0D, 1D, 2D y 3D), con áreas superficiales definidas. Además, presenta estabilidad química, conductividad térmica y elevada resistencia mecánica, cualidades que proporcionan alta densidad de potencia y excelentes velocidades de carga/descarga.

El estudio del grafeno para la formación de diferentes compósitos es de gran interés, ya que, dependiendo de las modificaciones, se pueden obtener materiales con mejores características y capacitancias, como los NTCs. Al enrollar las capas de grafeno, se forman los NTCs, obteniendo un material con elevada conductividad gracias al fenómeno de transporte balístico, en el cual los transportadores de carga recorren un camino libre sin dispersión, evitando así el calentamiento Joule, que es uno de los principales problemas de los conductores eléctricos.

Los NTCs se dividen en dos tipos:

- Nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT): poseen elevada flexibilidad y área superficial, con tamaños en el rango de 5 nm. Sin embargo, presentan dificultades en su obtención debido a la tendencia de enredarse y formar empaquetamientos con diferentes propiedades.
- Nanotubos de carbono multiparedes (MWNTs): contienen un mayor número de defectos en su estructura a comparación de los SWNTs, lo cual resulta en un cambio en su estructura y propiedades intrínsecas, presentando una mayor resistencia. Su tamaño se encuentra en el rango de 20 nm, presentando un mayor volumen que los SWNTs.

Algunos métodos de modificación de los NTCs incluyen procesos en solución, fundición, modelado por compresión y deposición de vapor químico, permitiendo la producción de fibras, compósitos de NTC, entre otros (Coleman & Gun'ko, 2006).

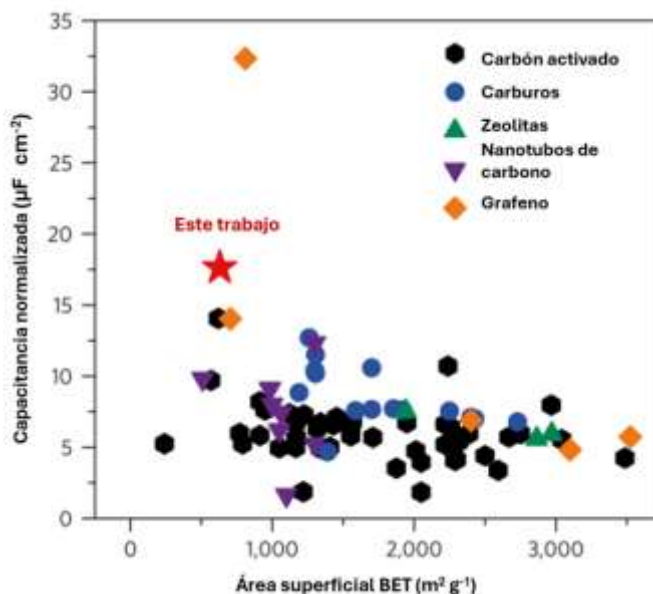
c) Carbón Activado (CA)

Los CA son de los primeros materiales usados para electrodos EDLC debido a su bajo costo y excelente actividad como electrodos de supercapacitores, a pesar de su baja conductividad eléctrica (1250 a 2500 Sm^{-1}). Su estructura porosa consiste en microporos, mesoporos y macroporos que permiten el contacto a nivel superficial. Para lograr elevadas capacitancias, la estructura porosa del CA debe ser compatible con el tamaño iónico del electrolito, ya que deben estar correlacionados para producir efectos sinérgicos y desarrollar una elevada actividad electroquímica al usarlo en capacitores (Heimböckel, 2019).

En la **Figura 6** se muestra una comparación de los diversos materiales usados como electrodos en supercapacitores del tipo EDLC, comparándose con un material carbonoso derivado de MOF $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ (Sheberla et al., 2017).

Figura 6

Comparación de capacitancias de varios materiales usados como electrodos para EDLC.



Nota: Modificado de (Sheberla et al., 2017).

2.2.2.2 Pseudocapacitores

Esta clase de materiales desarrollan un almacenamiento de carga pseudocapacitivo, el cual ocurre cuando el transporte de masa de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo es mucho más rápido que la velocidad de la reacción redox electroquímica. Sin embargo, adicional a ello, las especies electroactivas también formarán una doble capa electroquímica transitoria con una capacitancia aparente asociada, similar a un proceso capacitivo. Pero, la carga que se transfiere a través de esta interfaz es de naturaleza faradaica producto de una reacción REDOX. Por ello, se describe a la pseudocapacitancia como un fenómeno macroscópico de almacenamiento de carga en sistemas electroquímicos similares a los capacitores, pero, con naturaleza faradaica (Schoetz et al., 2022).

En base a ello, los materiales pseudocapacitivos muestran propiedades electroquímicas que son similares a los supercapacitores basados en EDLC, con cargas rápidas debido a que los procesos de la interfaz no están limitados por la difusión. Como ejemplos de estos materiales se encuentran a los óxidos metálicos (MO), carbono dopado con metales y polímeros conductores (CPs) (Vangari, 2013), tal como se describe en la **Figura 7**.

Figura 7

Clasificación de pseudocapacitores.



Nota: Modificado de (Vangari, 2013).

a) *Polímeros Conductores*

Pseudocapacitores basados en CPs presentan elevadas capacitancias y conductividades eléctricas, además de buena densidad de potencia. Ejemplos de este tipo de polímeros incluyen el polipirrol, polianilina y politiofeno (Halper & Ellenbogen, 2006), los cuales presentan elevada flexibilidad y conductividad, permitiendo obtener mejores capacitancias que los EDLCs. No obstante, los electrodos basados en polímeros tienen la desventaja de presentar menor estabilidad frente a ciclos de carga/descarga (Kausar, 2019).

b) *Óxidos Metálicos (OM)*

Son principalmente usados en sistemas con comportamiento tipo baterías, sin embargo, materiales como el RuO_2 mostraron que a pesar de tener un mecanismo de transferencia faradaica son bastante reversibles, exhibiendo un comportamiento capacitivo y siendo uno de los primeros materiales usados para formar SCs (Conway, 1991). Las principales ventajas de los OM son sus elevadas capacitancias y elevadas energías a bajas densidades de corrientes; sin embargo, su principal desventaja es la degradación de los electrodos debido a su baja estabilidad, ya que los poros no pueden ser diseñados o alterados a las formas requeridas (Reddy & Ramaprabhu, 2007).

Es por esto que la formación de compósitos entre carbono y OM de metales de transición es de gran interés, logrando valores muy altos de CE para materiales como RuO_2 , Co_3O_4 , MnO_2 , Fe_3O_4 , ZnO (Halper & Ellenbogen, 2006). Los procesos de obtención de los MOs incluyen inserción, intercalación, sol-gel, deposición anódica, deposición por spray, síntesis hidrotermal, síntesis oxidativa, entre otras (Ho *et al.*, 2014).

2.2.2.3 Supercapacitores Híbridos

Este tipo de SCs combina electrodos polarizables basados en carbono y electrodos no polarizables basados en MOs o CPs. El mecanismo de almacenamiento de carga está basado en procesos farádicos y no farádicos, logrando un elevado almacenamiento energético con mejor capacidad de ciclado y menor costo que los EDLCs. Estos se dividen principalmente en asimétricos, compósitos y tipo batería:

a) Supercapacitores Híbridos Asimétricos

Presentan dos electrodos diferentes, diseñados específicamente para trabajar en simultáneo y cumplir los requerimientos de densidades de potencia y energía y están conformados por dos electrodos: uno capacitivo y otro farádico. Usualmente el electrodo basado en carbono es usado como cátodo, mientras que el electrodo de MO sirve como ánodo. Estos tienen el potencial de ofrecer mayores densidades energéticas y estabilidad cíclica que los SCs simétricos (Yoo *et al.*, 2016).

b) Supercapacitores Híbridos Compósitos (CHSs)

Tienen la ventaja de presentar efectos sinérgicos que mejoran la capacitancia específica, la estabilidad cíclica y la conductividad. En estos SCs se aprovechan las propiedades intrínsecas de los electrodos basados en carbono, como elevada área superficial, sin calentamiento joule, baja resistencia y buena fuerza mecánica, para la formación de compósitos con materiales metálicos que puedan mejorar su baja densidad energética. Este efecto sinérgico entre los carbones y óxidos metálicos proporciona canales para el transporte de carga, además del almacenamiento de carga a través de reacciones redox propias de los óxidos metálicos, contribuyendo a la obtención de una elevada capacitancia específica y densidad energética (Zhi *et al.*, 2013). Las limitaciones de este tipo de compósitos dependen de sus constituyentes y de la combinación de estos con el electrolito.

c) Supercapacitores híbridos recargables tipo batería

Uno de los SCs que siguen en estudio, ya que, según la curva de Ragone (**Figura 1**), presentan valores prometedores de capacitancia, densidad de energía y potencia de salida. Los principales factores incluyen la síntesis de un material compósito perfecto y la optimización de la microestructura de los poros. En la construcción de materiales nanocompósitos con MOs, existen diferentes especies electroactivas que pueden proveer rápidas reacciones electroquímicas. Una técnica de mejora en la producción de electrodos consiste en el desarrollo de gránulos en fracciones desproporcionadas en la superficie del electrodo, obteniendo una granularidad fractal en la interfaz electrodo-electrolito, lo cual provoca una mayor exposición superficial, aumentando la energía total capacitor. Mientras que, si se aplica el concepto de doble capa eléctrica a este tipo de SCs, es posible crear una doble capa de Helmholtz y almacenar la energía en la interfaz de los electrodos de carbono y electrolito. Este efecto ocurre debido a la atracción con los contraiones en la interfaz

electrodo-electrolito, provocando un mecanismo de almacenamiento energético físico que mejora las densidades energéticas (Dubal, 2015).

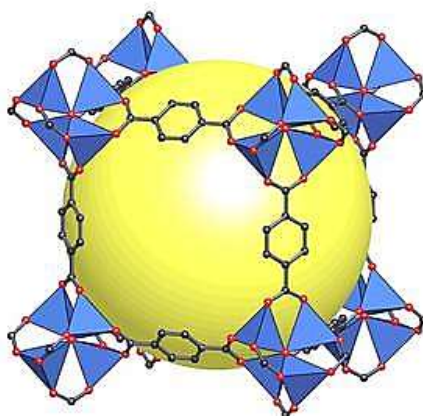
2.3 Metal Organic Frameworks, MOFs.

2.3.1 Definiciones Generales

En las últimas décadas se ha hecho mucho énfasis en el desarrollo de sólidos cristalinos moleculares: redes organometálicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) contruidos desde clústeres metálicos como puntos de conexión con ligandos orgánicos que generalmente forman estructuras de red tridimensionales (**Figura 8**). Estas estructuras presentan cavidades que pueden clasificarse como microporos (poros con diámetro inferior a 2 nm) o mesoporos (diámetro entre 2-50 nm) (J. Wang *et al.*, 2012). El metal, además actuar como un nodo o punto de conexión, determina la geometría de coordinación de los clústeres metálicos y los ligandos; además, sirve como puente para la unión de nodos metálicos y presenta grupos funcionales, ofreciendo una combinación sinérgica de propiedades, que pueden ser aprovechadas para múltiples aplicaciones, tales como la captura de dióxido de carbono, adsorción selectiva de gases (Nasalevich *et al.*, 2014), catálisis (Sun-Kou, 2014), sensores electroquímicos, fotocátalisis, electrofotocatalizadores, desionización capacitiva, capacitores, entre otros.

Figura 8

Estructura de MOF-5 (Zn), uno de los primeros MOFs sintetizados.



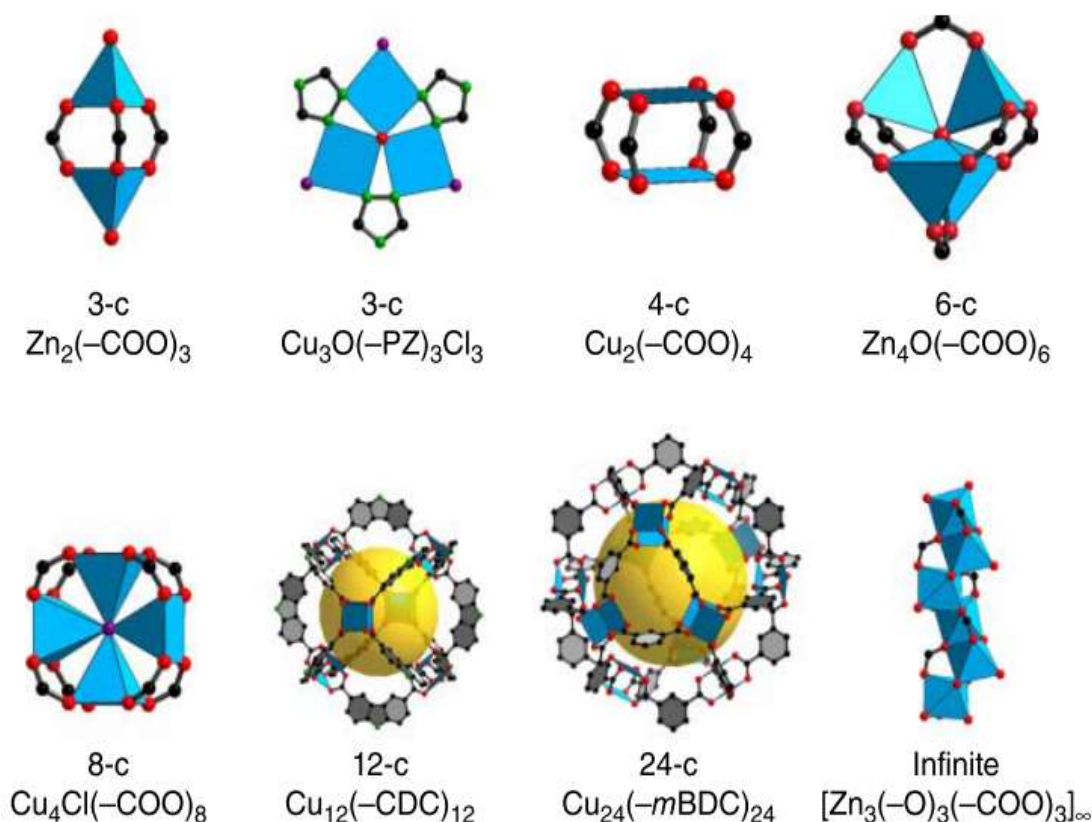
Nota: Obtenido de (Furukawa *et al.*, 2010).

2.3.2 Unidades de Construcción Secundarias (SBUs)

Las diversas funcionalizaciones en los ligandos o la elección del metal central modifican la estructura final del MOF, la identificándose a través de las unidades de construcción secundarias (SBUs, *Secondary Building Units*). Estas se definen como agregados de iones metálicos unidos entre sí a través de grupos funcionales multidentados, como carboxilatos, en forma de clústeres. Las SBUs son complejos moleculares (clústeres) donde los nodos de coordinación del ligando y el entorno de coordinación del metal pueden ser utilizados en la transformación de estos fragmentos en estructuras extendidas y porosas usando ligandos politópicos (por ejemplo, 1,4-benzenodicarboxilato), dando origen a redes organometálicas bi o tridimensionales (MOFs). Los atributos geométricos y químicos de las unidades de construcción y de los ligandos permiten predecir la topología del MOF y, en consecuencia, el diseño y síntesis de nuevas clases de materiales con estructuras robustas y de elevada porosidad (Eddaoudi et al., 2001). Gracias a la versatilidad de las SBUs, los MOFs han evolucionado significativamente en los últimos años, con más de 90 000 MOFs sintetizados y 500 000 estructuras predichas (Conway, 1991). Sin embargo, solo existe un pequeño grupo de unidades constructoras de alta simetría que tienen redes estables (Zanella, 2012a) obtenidas por enlace directo y lineal en forma de polígonos o poliedros siendo las geometrías más típicas las mostradas en la **Figura 9**. Este tipo de redes permite su funcionalización o expansión sin alterar la topología de redes subyacentes (Kaskel, 2016).

Figura 9

Unidades de construcción secundarias (SBUs) más comunes en la construcción de MOFs basados en Zinc y cobre.



Nota: Obtenido de (Kaskel, 2016).

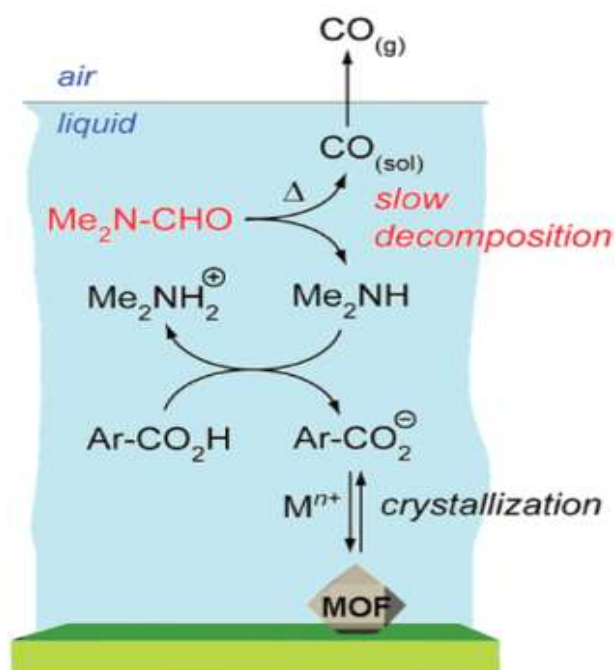
2.3.3 Métodos de Síntesis de MOFs

Uno de los métodos estandarizados para la obtención de MOFs es el **método solvotermal** (Figura 10). Este método de síntesis agrupa técnicas en las que el precursor metálico y el ligando se encuentran usualmente disueltos en una solución de N,N-dimetilformamida (DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$), contenida en un recipiente cerrado herméticamente (reactor solvotermal). Las características de los cristales de MOF dependen de parámetros como: tiempo de reacción, temperatura de reacción, relación molar metal/ligando, pH de la solución y composición de solvente (Mulyati *et al.*, 2015). El objetivo de este método es lograr la disolución de los componentes del sistema (Zanella, 2012), además de la desprotonación lenta de los ligandos

orgánicos para permitir que estos se coordinen con el metal y formen SBUs, que al agregarse forman a los MOFs.

Figura 10

Típica ruta de síntesis de MOFs a través del método solvotermal.



Nota: En la figura, se muestra la desprotonación del ligando orgánico aromático ($\text{Ar-CO}_2\text{H}$) debido a la descomposición lenta del solvente, DMF ($\text{Me}_2\text{N-CHO}$) y la reacción con el ión metálico (M^{n+}) para formar el MOF (M. Li & Dincă, 2011).

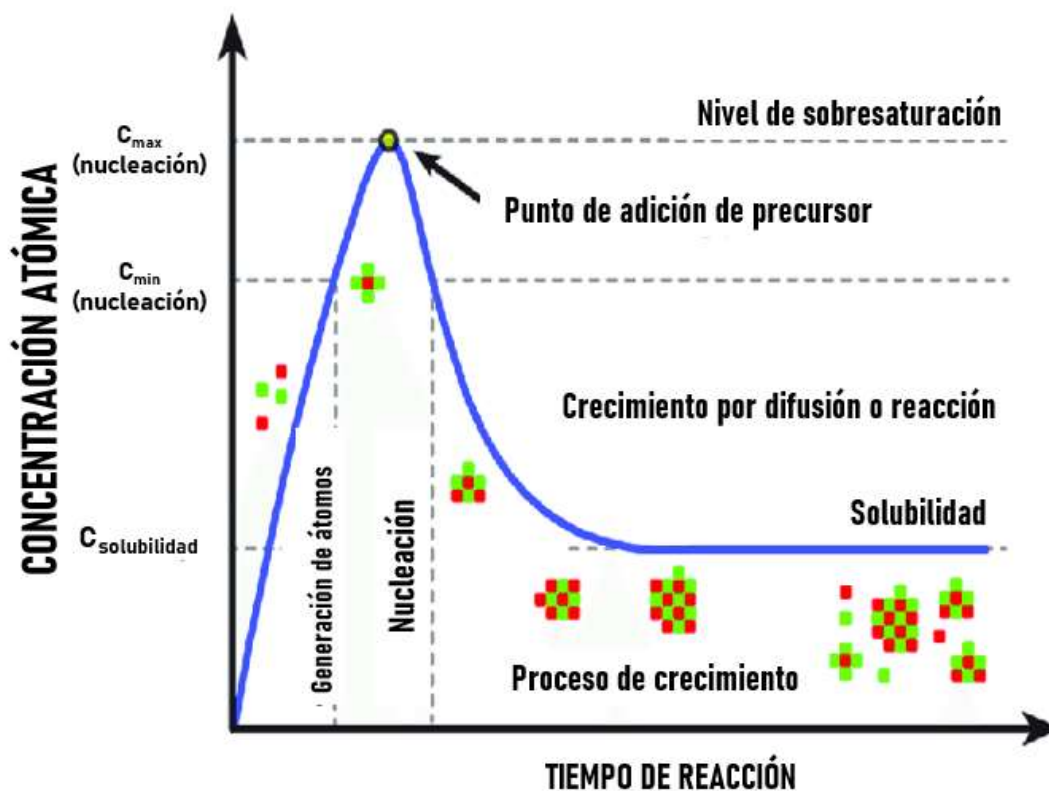
2.3.4 Mecanismos y Métodos de Cristalización

Generalmente, los MOFs cristalizan desde la solución, especialmente en solventes orgánicos, mostrando la obtención de materiales altamente porosos en los que los poros pueden estar ocupados por moléculas huésped como solvente, ligando desprotonado o sin reaccionar, y aniones provenientes de los precursores metálicos, etc. La presencia de estas moléculas huésped y la cinética de formación de las SBUs, juegan un papel importante en la formación de MOFs. El

proceso de cristalización se considera de dos pasos, donde la nucleación está seguida por el crecimiento de los cristales. La nucleación es el ensamblaje de los iones o moléculas para formar los clústeres metálicos (SBUs), que deben alcanzar un tamaño determinado para ser estables y no re-disolverse en la solución; al menor tamaño estable del clúster se le llama tamaño crítico r_c o núcleo (rango nanométrico y estabilidad termodinámica). No obstante, el proceso de cristalización depende tanto de procesos termodinámicos como de factores cinéticos (C. M. Lu *et al.*, 2010). La dependencia del crecimiento de los cristales desde la solución puede ser descrito por el diagrama de La Mer (**Figura 11**), en el cual se observa que a $t = 0$ los reactantes están combinados y la reacción comienza con la formación de los precursores, es decir las unidades de construcción inorgánicas y/o la desprotonación de las moléculas ligando, incrementando la concentración, c . Cuando la concentración supera la solubilidad termodinámica C_s (solubilidad del producto), se forma una solución sobresaturada. En este régimen, ocurre una nucleación heterogénea, es decir, nucleación en superficie (paredes del recipiente, impurezas, semillas del cristal, burbujas, etc). La nucleación homogénea ocurre sin una nucleación de sitios preferencial, alrededor de la concentración de nucleación crítica C^*_{min} . Luego del periodo de nucleación, las semillas crecen para formar cristales hasta que la concentración disminuya a C_s (Zubieta, 2015). El proceso de cristalización puede ser investigado a través de caracterizaciones in situ, mientras que el proceso de nucleación es más difícil de estudiar, debido a que las partículas son pequeñas y su arreglo atómico no puede ser determinado.

Figura 11

Diagrama de La Mer para la generación de átomos, nucleación y el crecimiento del sistema coloidal.



Nota: Adaptado de (Zubieta, 2015).

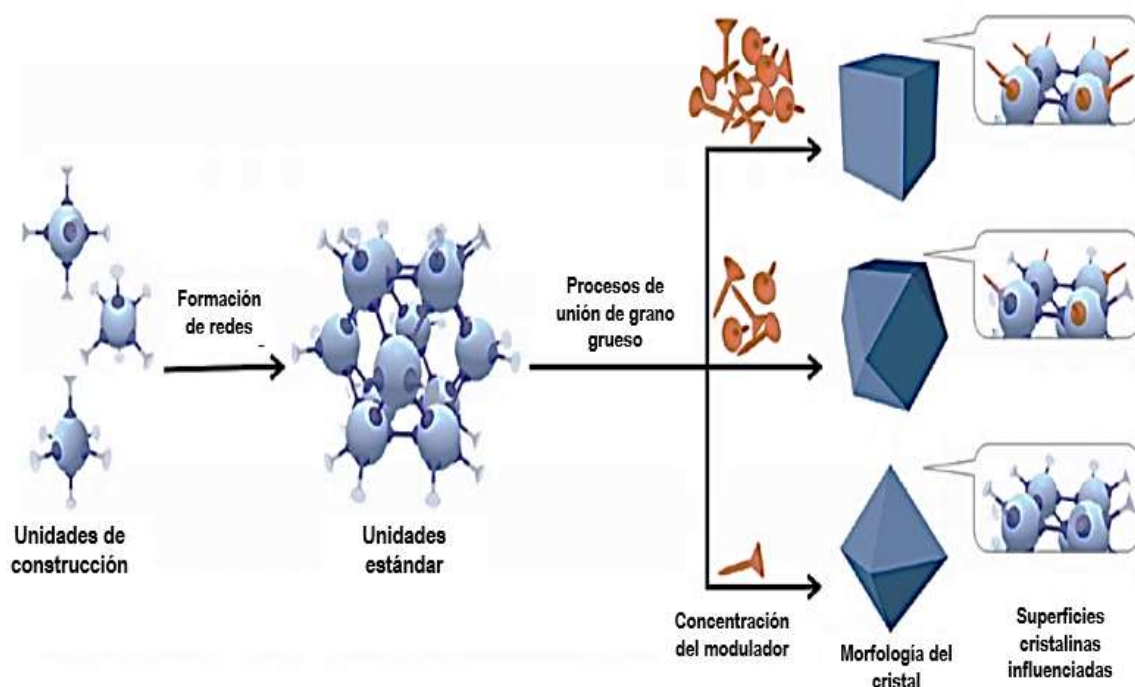
2.3.5 Influencias en el Crecimiento de Cristales

Las dimensiones de los cristales de MOFs dependen de parámetros como temperatura, tiempo de reacción, pH. Sin embargo, el tamaño de partícula también varía según el método de aplicación de energía a la mezcla de reacción. El uso de radiación de microondas o métodos sonoquímicos en general ofrece productos de tamaño nanométrico (C. M. Lu et al., 2010). Aun así, la composición química de la mezcla de reacción tiene una influencia mayor, incluyendo el solvente, la sal metálica empleada y el uso de aditivos. Actualmente, hay un gran interés en el uso de aditivos que no se incorporan en la red organometálica para controlar el tamaño de los cristales. El uso de ácidos carboxílicos alifáticos que cumplen la función de moduladores (M), incrementa la cristalinidad de los sólidos obtenidos debido a que son moléculas (ácido benzoico, fórmico o

acético) que compiten con el ligando para coordinarse con el metal y formar complejos reduciendo así la cinética de cristalización (Kaskel, 2016) y permitiendo el control del crecimiento de partículas, como se muestra en la **Figura 12**. En general los moduladores se encuentran en exceso, por ejemplo, para el caso de los MOFs de Zr, inicialmente se forma un oxocluster monocarboxilado de zirconio $Zr_6O_4(OH)_4(M)_{12}$, como precursor de la unidad de construcción secundaria (SBUs). Durante la síntesis, el modulador en el oxocluster monocarboxilado de zirconio es reemplazado por los ligandos para formar el MOF deseado (Drache & Kaskel, 2016).

Figura 12

Esquema obtenido a través de Modelado coarse-grain para estudiar las preferencias de crecimiento de cristales en presencia de moduladores.



Nota: Adaptado de (Umemura et al., 2011).

2.3.6 Redes Organometálicas (MOFs) en Supercapacitores.

Los MOFs son de gran interés para dispositivos de almacenamiento de energía y en particular, para SCs. Sin embargo, las aplicaciones electroquímicas son limitadas por su naturaleza no conductora. La combinación de materiales que puedan desarrollar reacciones tipo redox como los MOFs con materiales conductores como los carbones, puede producir materiales compósitos que presenten características como sitios redox activos, elevada área superficial y estabilidad electroquímica. La formación de estos compósitos se ha desarrollado por diferentes métodos, siendo uno de ellos la incorporación de los ligandos del MOF en la matriz carbonosa, para luego incorporar los precursores metálicos, permitiendo que los MOFs crezcan dentro de los poros del soporte carbonoso (Fleker *et al.*, 2016). Es decir, materiales como los MOFs con sitios activos redox, pero con baja conductividad eléctrica no pueden ser incorporados como electrodos de SCs sin soportes en matrices conductoras estables para formar compósitos altamente conductores con actividad redox. En la **Tabla 3** se muestra una comparativa de materiales agrupados, destacando y limitaciones al ser usados como electrodos.

Tabla 3

Limitaciones y ventajas de diferentes materiales compósitos y expectativas a futuro.

Grupo de materiales	Desafíos e inconvenientes	Ventaja del electrodo compuesto	Futuros desarrollos
Carbón activado	Área superficial específica, conductividad, capacitancia específica.	Desarrollo de estructuras porosas, fuerza, buena integración eléctrica	Carbonización integrada con nanocarbones
Nanocarbones (NTCs, grafeno, puntos cuánticos de C)	Capacitancia volumétrica, aglomeración, nano-microtransformaciones	Manejo y preparación fácil, plataformas conductoras	Ensamblaje de nanomateriales 3D
Óxidos metálicos con comportamiento pseudocapacitivo	Conductividad, accesibilidad iónica, estabilidad intrínseca	Porosidad, adhesión, conductividad	Métodos de recubrimiento de película fina en materiales porosos
Óxidos metálicos-actividad redox farádica	Conductividad, costo, abundancia	Estructura porosa, conductividad	Desarrollo de procesos ALD
Moléculas orgánicas redox	Estabilidad química y mecánica, desvanecimiento de la capacitancia	Estabilidad, enlace covalente, plataforma conductora	Enlace químico a carbones porosos activados

Redes organometálicas	Conductividad, estabilidad	Conductividad, estabilidad química, capacitancia máxima	Integración de MOFs 3d con complejos carbonosos 3D
-----------------------	----------------------------	---	--

Nota: Adaptado de (Borenstein et al., 2017).

2.4 Materiales Carbonosos

Las matrices carbonosas juegan un papel importante en el comportamiento electroquímico del material a desarrollar, brindando una elevada área superficial, mesoporosidad, grupos funcionales activos (hidroxi y carboxílicos), elevada conductividad eléctrica y ser amigables con el medio ambiente (Jain *et al.*, 2017). Además, sirven como soporte para el crecimiento de MOFs en toda su estructura. Las matrices carbonosas de interés incluyen:

- **Nanofibras de carbono (NFC):** Estas nanoestructuras de carbono poseen excelentes propiedades mecánicas, electrónicas y químicas, lo que permite su uso en el desarrollo de sensores y materiales adsorbentes. En estas estructuras, los átomos de carbono se agrupan en estructuras filiformes logrando diámetros de hasta 100 nm, y longitudes de 1000 μm . La formación de enlaces del tipo sp^2 entre átomos de carbono a lo largo de un eje paralelo al plano basal permite obtener una elevada razón longitud/diámetro (cociente de aspecto), originando un crecimiento filamentario que da origen a las CNF. Por esta razón, este tipo de sustrato conductor puede exhibir una excelente conductividad eléctrica, muy similar al grafito, además de su estabilidad química, cualidades que favorecen su uso como soporte para la síntesis de MOFs.
- **Nanotubos de carbono (NTC):** Los nanotubos de carbono están constituidos por una lámina de grafito de grosor atómico enrollada. Cuando están constituidos por una sola lamina de grafito se llaman nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT), mientras cuando son varias capas coaxiales se le conoce como nanotubos de carbono multiparedes (MWCNT) (M.S. Dresselhaus, 2000). Estos materiales presentan excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas y ópticas. En particular, las propiedades electrónicas de estos compuestos dependen de dos factores: la forma en la que se enrollan las capas de grafeno y la complejidad de la estructura, pues de estas formas se incrementa la presencia de defectos estructurales (Serp et al., 2003). La activación de este tipo de materiales y formación de grupos funcionales en su superficie permite que existan

interacciones intermoleculares con los precursores orgánicos que presentan grupos carboxílicos funcionales (COOH), facilitando su uso como soporte para la formación de MOFs.

2.4.1 Materiales Carbonosos Derivados de MOFs

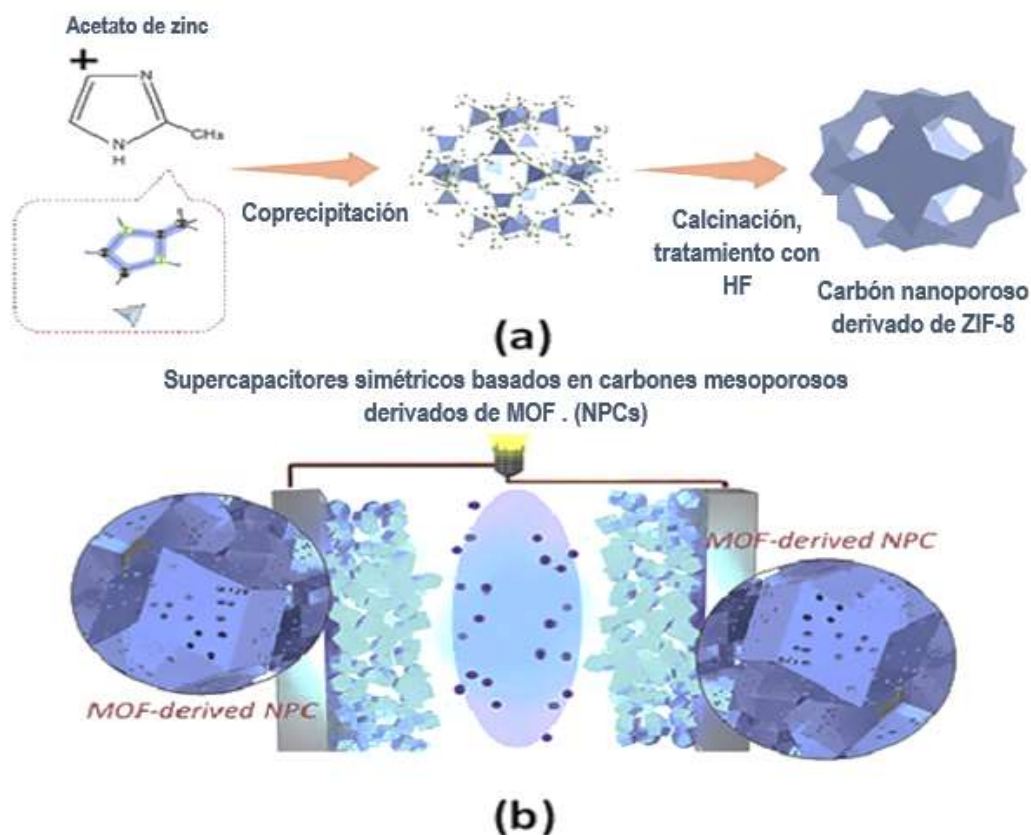
La búsqueda de fuentes para la obtención de materiales carbonosos para su uso como electrodos en SCs se ha centrado en los MOFs como precursores debido a su porosidad, capacidad de ajuste y distribución de poro definidas. Los carbones nanoporosos (CNPs) pueden derivarse de MOFs por pirólisis a elevada temperatura en atmósfera inerte (Ar o N₂) y un posterior tratamiento químico para la eliminación de metales, obteniendo CNPs con mejor conductividad eléctrica y mayor área superficial que los provenientes de fuentes orgánicas. El mecanismo de carga eléctrica para estos SCs es de doble capa, es decir, son EDLCs (a diferencia del mecanismo inicial de los MOFs, que es pseudocapacitivo). Esto permite que los electrodos muestren una actividad electroquímica excelente y largos ciclos de vida.

En general, los CNPs derivados de la pirólisis de MOFs pueden proveer buena actividad electroquímica como SCs, sin embargo, se han observado mejores resultados al dopar el MOF con átomos de nitrógeno, a través de la incorporación de grupos, obteniendo una distribución más uniforme de los poros generados.

La **Figura 13** muestra un ejemplo de CNPs generados por la conversión de ZIF-8 por tratamiento térmico a 800 °C bajo atmósfera de N₂(g), obteniendo un electrodo con una capacitancia específica de 251 F g⁻¹ (a 5 mV s⁻¹) (Salunkhe *et al.*, 2014).

Figura 13

a) Síntesis esquemática de CNPs derivado de MOF-Zn. (b) Ilustración de supercapacitor simétrico fabricado usando CNPs derivados de MOF.



Nota: Adaptado de (Salunkhe et al., 2014).

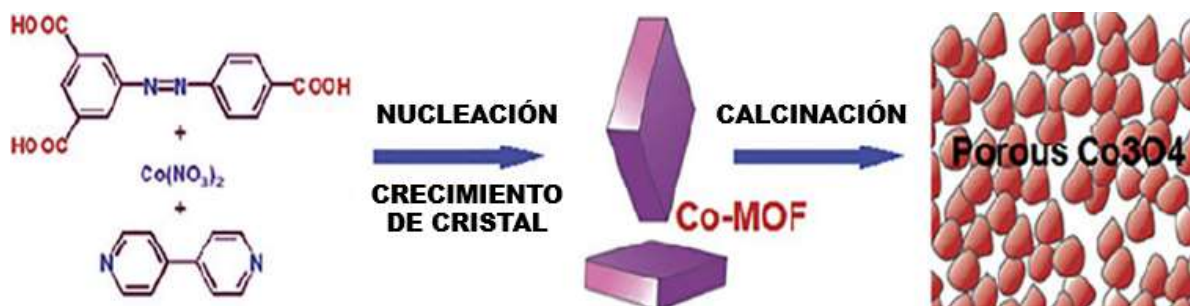
Adicionalmente, los procesos de pirólisis a alta temperatura permiten la conversión de la materia inicial (MOF) en carbono conductor, manteniendo las propiedades intrínsecas de elevada área superficial y porosidad del MOF en el producto final. Además, los CNPs obtenidos muestran una mayor homogeneidad en la distribución de poros (relación meso/microporos) debido a la generación de diferentes morfologías en el proceso de pirólisis. Esto permite que los CNPs derivados de MOFs conserven el alto grado de porosidad y área específica comparado con carbones activados tradicionales (Sundriyal *et al.*, 2018).

2.4.2 Óxidos Metálicos Derivados de MOFs Para Supercapacitores

Los MOFs pueden ser utilizados como soportes para la preparación de óxidos metálicos porosos con elevadas áreas superficiales y formas controladas, obteniendo materiales aplicables en pseudocapacitores. Sin embargo, la principal desventaja de los óxidos metálicos usados en pseudocapacitores son las limitaciones entre sus propiedades eléctricas, área superficial y tamaño de poro. La calcinación de MOFs en presencia de aire (**Figura 14**) puede generar compósitos basados en óxidos metálicos de transición (TMOs) (Sundriyal *et al.*, 2018). Entre las características de los TMOs se destaca una mejora en la porosidad con una gran área superficial disponible para la difusión iónica, incrementando la actividad electroquímica del electrodo (Dubal, 2013).

Figura 14

Esquema de conversión del MOF Co-ABTC a agregados porosos de Co_3O_4 .



Nota: (Sundriyal *et al.*, 2018).

La optimización de la obtención de óxidos metálicos a partir de los MOFs se centra en (Wu *et al.*, 2019):

- **Óxidos metálicos binarios a partir de MOFs bimetálicos:** óxidos metálicos con dos cationes metálicos poseen mejor conductividad eléctrica y mayor concentración de sitios activos que los óxidos metálicos simples.

- **Compósitos de óxidos metálicos carbonosos derivados de MOF (MO@C):** el dopaje de carbono con óxidos metálicos facilita el transporte electrónico y también contribuye con una capacitancia de doble capa extra.
- **Compósitos de óxidos metálicos híbridos derivados de MOF (MO@MO):** los compósitos entre óxidos metálicos pueden tener efectos sinérgicos, mejorando su actividad.
- **Óxidos metálicos con cavidades huecas derivados de MOF:** estructuras huecas pueden acortar las distancias de difusión iónica y adaptarse al volumen de expansión generado durante procesos de intercalación/extracción.

Esto demuestra que los MOFs son adecuados como precursores para la síntesis de óxidos metálicos con porosidad controlada, elevada área superficial, buena estabilidad química y térmica, además de conductividad eléctrica. Estas propiedades pueden mejorar las capacidades de almacenamiento de energía a través de mecanismos farádicos superficiales, donde los iones del electrolito difunden eficientemente en los poros del electrodo (Fujiwara *et al.*, 2015).

Capítulo III: Parte Experimental

En esta investigación, se desarrollaron materiales carbonosos, derivados de la pirólisis de almohadillas de algodón impregnadas con óxido de grafeno, modificados posteriormente con óxidos de cobalto, Co_3O_4 . La adherencia de ligandos orgánicos en las fibras de carbono modificadas con óxido de grafeno reducido permite la funcionalización con ZIF-67, obteniendo un primer compuesto, ZIF/CF. Posteriormente, la calcinación de estos materiales condujo a la formación de fibras de carbono modificadas con óxido de cobalto, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$.

Finalmente, se prepararon tintas basadas en estos materiales para evaluar parámetros electroquímicos como capacitancia específica, estabilidad, potencial de circuito abierto (OCP), ventana de trabajo, entre otros, en un sistema de tres electrodos.

El desarrollo de la investigación se estructuró en las siguientes etapas:

- Obtención de Co_3O_4 derivado de la calcinación de ZIF-67, y optimización de los parámetros de calcinación.
- Preparación de fibras de carbono derivadas de la pirólisis de almohadillas de algodón impregnadas con GO.
- Preparación de fibras de carbono modificadas con rGO y Co_3O_4 derivadas de la calcinación de ZIF-67/CF/rGO.
- Caracterización fisicoquímica de los compósitos y su evaluación electroquímica en celda de tres electrodos.

3.1 Preparación y Optimización de Co_3O_4 Derivado de la Calcinación de ZIF-67

3.1.1 Síntesis de ZIF-67 a Temperatura Ambiente.

Se disolvieron 436,5 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL (1:1 metanol/etanol) y 494,7 mg de 2-metilimidazol en 10 mL (1:1 metanol/etanol), ambas soluciones se mezclaron bajo agitación vigorosa por 5 min, la solución obtenida se mantuvo en reposo por 24 h a temperatura ambiente. Los cristales fucsias obtenidos se lavaron tres veces con etanol y luego se secaron a 80 °C por 6 h (G. Zhao et al., 2020).

3.1.2 Obtención de Óxidos de Cobalto (Co_3O_4) por Calcinación de ZIF-67.

Se seleccionaron los parámetros de calentamiento del ZIF-67 (**Tabla 4**), que incluyen temperatura, tiempo y rampa de calentamiento: 350 y 450 °C durante 1, 2 y 3 h, usando rampas de 1 y 5 °C min⁻¹; respectivamente (Saraf et al., 2019; Y. Z. Zhang et al., 2014; Y. Zhao et al., 2019).

Tabla 4

Matriz de experimentos modificando los parámetros para la calcinación de ZIF-67.

Codificación	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Rampa (°C min ⁻¹)
CoO-1	1	350	1
CoO-2	1	350	5
CoO-3	1	450	1
CoO-4	1	450	5
CoO-5	2	350	1
CoO-6	2	350	5
CoO-7	2	450	1
CoO-8	2	450	5
CoO-9	3	350	1
CoO-10	3	350	5
CoO-11	3	450	1
CoO-12	3	450	5

3.1.3 Optimización de los Parámetros de Calcinación del ZIF-67 Para la Obtención de Co_3O_4

La elección de los parámetros más eficientes y adecuados se realizó en base a las propiedades fisicoquímicas, texturales y electroquímicas de los materiales obtenidos, comparando principalmente la CE del electrodo de trabajo en un sistema de tres electrodos en medio alcalino. La CE se determinó por VC a 5 mV s⁻¹ en 1 mol L⁻¹ KOH, a través del tercer ciclo.

3.1.4 Preparación de Almohadillas de Algodón (AA) Modificadas con Óxido de Grafeno (GO): AA/GO

3.1.4.1 Preparación de Solución de Óxido de Grafeno (GO)

El GO se sintetizó por el método de *Hummers* modificado (Shahriary & Athawale, 2014; Surekha et al., 2020), en donde 1 g de grafito y 0,5 g de nitrato de sodio se mezclaron agregando 23 mL de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{cc})}$ bajo agitación constante. Luego de 1 h, se añadieron 3 g de KMnO_4 , manteniendo una temperatura de reacción menor a 20 °C. Finalmente, se calentó a 35 °C por 12 h. La suspensión se trató con H_2O_2 al 30 % y se lavó con 0,5 mol L^{-1} HCl (ac) y H_2O . El GO se dispersó en H_2O para formar una solución de 2 mg GO mL^{-1} de solución.

3.1.4.2 Preparación de Fibras de Carbono Impregnadas con rGO

La preparación de las fibras de carbono (CF) siguió el procedimiento descrito por Arias-Pinedo et al. (Arias-pinedo et al., 2024). Primero, las CF se prepararon mediante la carbonización directa de almohadillas de algodón (AA) comerciales en un horno tubular a 800 °C por 3 h en atmósfera de N_2 . Para la funcionalización de las CF con rGO, se agregaron 6 mL de una solución de 2 mg mL^{-1} de GO a la almohadilla de algodón (AA/GO) en una placa Petri. Luego de 30 min se retiró el exceso y se secó en estufa a 60 °C durante toda la noche. Posteriormente, se realizó la pirólisis a 800 °C por 3 h en atmósfera de N_2 para obtener el compuesto CF/rGO (Pei & Cheng, 2012; Saleem et al., 2018).

3.1.5 Preparación de Fibras de Carbono Modificadas con Co_3O_4 y rGO

3.1.5.1 Funcionalización de AA y AA/GO con ZIF-67

Las AA y AA/GO se secaron previamente a 60 °C durante 24 h. Posteriormente, se sumergieron en 60 mL de una solución 4 % m/v de 2-metilimidazol en etanol, manteniéndose en agitación constante por 24 h. Las muestras funcionalizadas se retiraron de la solución y se lavaron con etanol tres veces, para luego secarse nuevamente a 60 °C por 24 h. A continuación, se añadieron a 60 mL de una solución al 0,25 % m/v de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, manteniéndose en agitación constante durante 24 h. El cambio de color a fucsia indicó la formación de ZIF-67/AA y ZIF-67/AA/GO.

3.1.5.2 Obtención de Fibras de Carbono Modificadas con Co_3O_4 y rGO

Los materiales previamente funcionalizados, ZIF-67/AA y ZIF-67/AA/GO, se carbonizaron a 800 °C durante 3 h en una atmósfera de N_2 para la reducción térmica de GO a rGO (Pei & Cheng, 2012; Saleem et al., 2018). Posteriormente, se calcinaron a 350 °C, durante 1 h, obteniéndose así $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$.

3.2 Caracterización Fisicoquímica y Estructural de los Materiales Carbonosos y sus

Derivados

La identificación de los grupos funcionales se realizó a través de los espectros infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR), medidos a temperatura ambiente entre 650 y 4000 cm^{-1} con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), usando un espectrofotómetro IR Shimadzu. Estos análisis se complementaron con espectroscopía Raman (Zplora, HORIBA Scientific) con un láser de 532 nm. Para la evaluación de la morfología de los materiales obtenidos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) VO MA 15 (Zeiss, Alemania) con un voltaje de aceleración de 20 kV. Un espectrómetro de rayos X dispersivo en energía Oxford MAX80 con $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) (Oxford Instruments, UK) integrado en el dispositivo SEM para determinar la composición elemental. Para obtener imágenes de mayor resolución a aumentos de x2000, x5000 y x10000, las muestras se recubrieron con una capa delgada de Pt depositada por pulverización catódica para aumentar la conductividad y disminuir el comportamiento capacitivo. Las isothermas de adsorción de N_2 se midieron utilizando un analizador de adsorción 3Flex (Micromeritics, USA) a 77 K. Las muestras se desgasificaron con Ar a 200 °C y 13 μbar durante 24 h antes de las mediciones de adsorción. Las áreas superficiales específicas, S_{BET} , se calcularon según el método BET (Thommes et al., 2015) en el rango p/p_0 de 0,05 a 0,2. El volumen de poros, V_{tot} , se calculó a partir de la cantidad de N_2 adsorbido a $p/p_0 = 0,95$, correspondiente al llenado de poros con anchos de hasta 41 nm, basado en la ecuación de Kelvin modificada aplicada para N_2 adsorbido a 77 K en poros cilíndricos. Los espectros XPS se realizaron utilizando un espectrómetro SCIENTA SES 100 (SCIENTA, Uppsala, Suecia) con un tubo de rayos X de ánodo gemelo no monocromático (Thermo XR3E2, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.). Los espectros se obtuvieron con $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV). Se utilizó el software Casa XPS (v2.3.24, Casa Software, Tokio, Japón, 2020) para analizar los espectros.

3.3 Evaluación y estudios electroquímicos

El óxido de cobalto (Co_3O_4) obtenido de la calcinación del ZIF-67 fue usado para modificar electrodos de carbono vítreo (GCE) según la siguiente metodología:

- **Tinta del material:** 2 mg del material a evaluar se dispersaron en 400 μL de H_2O ultrapura, 100 μL de isopropanol y 20 μL de nafión, luego se sonicaron en ultrasonido por 30 min.
- **Preparación de GCE:** El GCE fue pulido por 10 min en alúmina de 0,3 y 0,05 μm .
- **Preparación de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$:** Se agregaron 10 μL de la tinta de Co_3O_4 en alícuotas de 5 μL al GCE, usando una lámpara IR para el secado.

Todos los estudios electroquímicos se realizaron en un potenciostato ($\mu\text{Autolab}$ tipo III, Autolab/Eco chemie) usando una celda típica de 3 electrodos, con un alambre de platino como contraelectrodo, un electrodo de Hg/HgO , NaOH (1 mol L^{-1}) comercial como electrodo de referencia, y el electrodo modificado de GCE como electrodo de trabajo, en una solución de 1 y 3 mol L^{-1} de KOH . Las voltamperometrías cíclicas (VC) se realizaron de -1,2 a 0,077 V a diferentes velocidades de barrido (5 – 100 mV s^{-1}), mientras que las curvas galvanostáticas de carga y descarga (GCD) se realizaron a diferentes corrientes específicas (1 - 20 A g^{-1}) en una ventana de potencial de -1,2 a 0,077 V.

Para el cálculo de la CE del electrodo de trabajo mediante VC en celdas de tres electrodos se utilizó la siguiente ecuación:

$$CE = \frac{\int_{E_0}^E I(E) dt}{m * \Delta E * v} = \frac{Q}{m * \Delta E * v} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde C_s (F g^{-1}) es la capacitancia específica, $\int_{E_0}^E I(E) dt$ representa el área del voltamperograma correspondiente al proceso de descarga, donde E_0 es el potencial máximo aplicado y E el potencial mínimo, con una ventana de trabajo de $E_0 - E$. Q es la carga de descarga (C), m es la masa del material activo (g), ΔE es la ventana de potencial (V) y v es la velocidad de barrido (V s^{-1}) (Sharma & Chand, 2023).

Para las curvas GCD, el cálculo de la capacitancia específica del electrodo de trabajo se realizará por la siguiente ecuación:

$$C_s = \frac{I * \Delta t}{\Delta E * m} \quad (\text{Ecuación 3})$$

En donde C_s (F g^{-1}) es la capacitancia específica del material activo, m es la masa del material activo (g), I es la corriente aplicada (A), Δt es el tiempo de descarga (s) y ΔE es la ventana de potencial (V) (Sharma & Chand, 2023).

Capítulo IV: Resultados y Discusión de Resultados

4.1 Óxidos de Cobalto (Co_3O_4) Derivados de ZIF-67

4.1.1 Caracterización Fisicoquímica y Estructural de ZIF-67 y Óxidos Derivados

Los cristales de ZIF-67 presentan color fucsia intenso, y su formación es un proceso rápido y dinámico, observándose la aparición de precipitados desde el inicio de la adición del precursor metálico a la solución de ligando. Después de 24 h de agitación, la solución muestra color fucsia y alta turbidez, lo que evidencia la formación de un sólido disperso en la solución etanólica. La calcinación del ZIF-67 genera materiales de color azul oscuro, característico de los óxidos de cobalto (Abdelfattah et al., 2024).

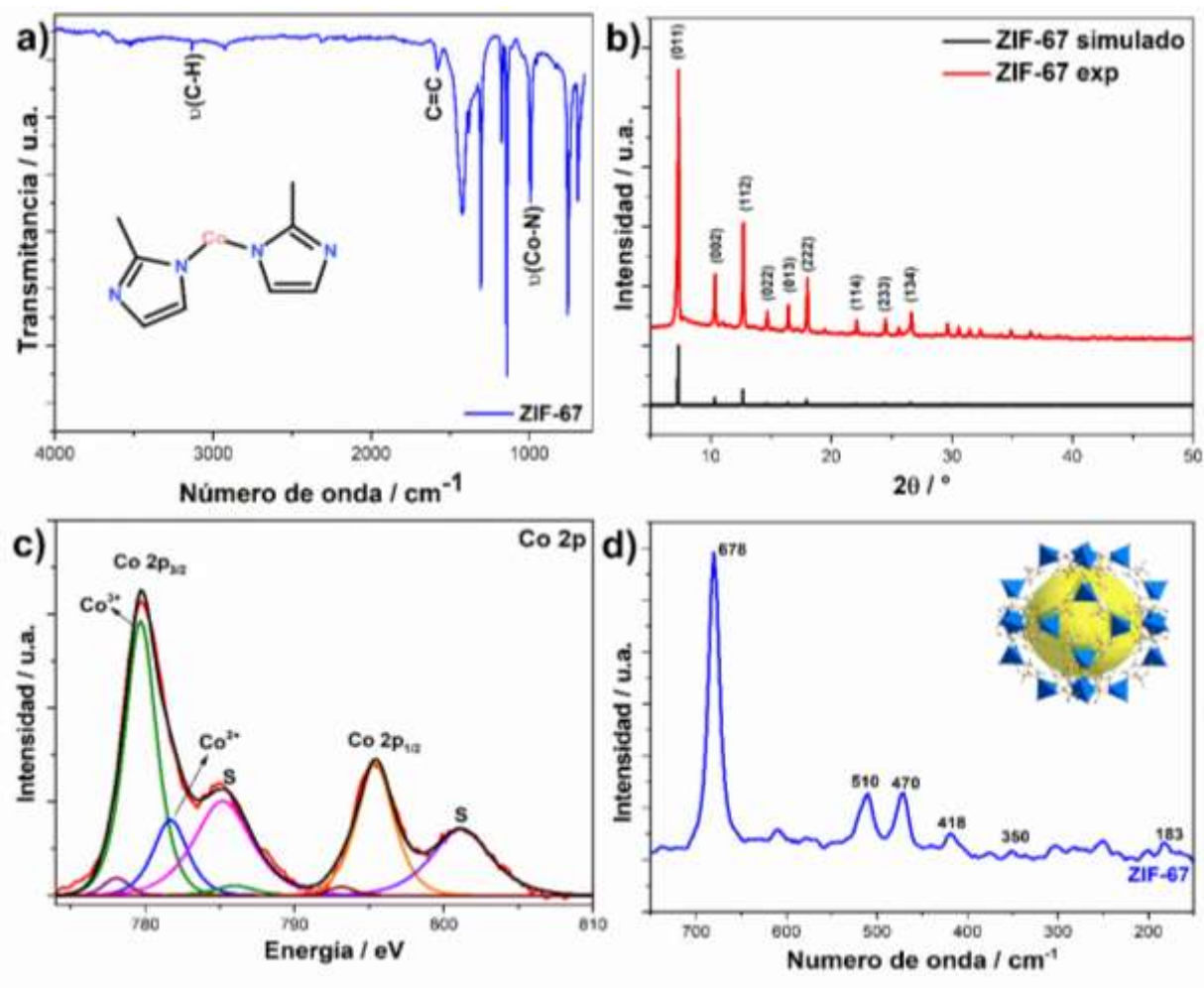
Para el análisis estructural y fisicoquímico del ZIF-67 se emplearon diferentes técnicas de caracterización mostradas en la **Figura 15**. A través de la espectroscopía IR (**Figura 15a**) es posible evaluar los modos vibracionales presentes en la estructura del ZIF-67, observándose dos pequeñas bandas en 2929 y 3125 cm^{-1} , generalmente asociadas a las vibraciones del C-H alifático (grupo CH_3) y del anillo imidazol, respectivamente. Además, en 1583 cm^{-1} se observa un pico asociado a las vibraciones simétricas de $\text{C}=\text{C}$ presentes en el anillo imidazol (ligando) (C. Wu et al., 2019). Finalmente, el pico ubicado a 997 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del Co-N (Xu et al., 2020), evidenciando una interacción química entre los átomos de cobalto y el 2-metilimidazol para la formación del ZIF-67. Además, para la evaluación de la cristalinidad, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (**Figura 15b**) mostrando que la síntesis del ZIF-67 a temperatura ambiente y en las proporciones molares ligando: metal de 58:1 genera materiales altamente cristalinos debido a la presencia de picos delgados y definidos en el difractograma (T.-Y. Chen et al., 2022). La comparación con el difractograma simulado muestra que el material sintetizado presenta difracciones a ángulos 2θ de $7,3^\circ$; $10,4^\circ$; $12,7^\circ$; $14,6^\circ$; $16,4^\circ$; $18,1^\circ$; $18,5^\circ$; $22,1^\circ$; $24,5^\circ$ y $26,7^\circ$, asociados generalmente a los planos de difracción (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233) y (134) (Qian et al., 2012), los cuales son planos característicos para los cristales de ZIF-67 (Guo et al., 2016).

La composición química y los estados de oxidación se analizaron a través del espectro XPS del Co 2p (**Figura 15c**), evidenciando dos picos a $779,7\text{ eV}$ y $795,4\text{ eV}$, asociados a las energías de enlace de Co $2p_{3/2}$ y Co $2p_{1/2}$, respectivamente, con dos picos satélites ubicados a $785,2$ y $801,7$

eV; siendo el pico de Co 2p_{3/2} el de mayor intensidad. Este pico es originado por el solapamiento de las señales de los iones Co²⁺/Co³⁺, que a través de la deconvolución de este se pueden observar en 779,7 eV y 781,6 eV, respectivamente (G. Zhang et al., 2024). La relación entre la intensidad de los picos de Co³⁺/Co²⁺ tiene el valor de 3,38; evidenciando que el ZIF-67 contiene una mayor composición molar de iones Co³⁺ en su estructura (J. Zhong et al., 2020). Los resultados se complementan a través del análisis del espectro Raman (**Figura 15d**), en el cual se identifican 6 picos ubicados en 678, 608, 510, 470, 418 y 183 cm⁻¹, relacionados a los modos vibracionales del 2-metilimidazol y los átomos de cobalto ligados a ellos, en donde los picos a 350 y 678 cm⁻¹ se asocian a las vibraciones $\delta(CC)$ y $\nu(CC)$, respectivamente, correspondiente al modo vibracional A¹ (Carter & Pemberton, 1997). Sin embargo, los picos a 678 cm⁻¹ y 183 cm⁻¹ también se relacionan a las especies de Co²⁺ y Co³⁺, respectivamente, siendo el pico a 678 cm⁻¹ el de mayor intensidad, lo que sugiere un solapamiento de las señales correspondientes a Co³⁺ y $\nu(CC)$, confirmando así la presencia de iones Co³⁺ coordinados al 2-metilimidazol a través del enlace Co-N (Feng & Carreon, 2015), demostrando que la técnica a temperatura ambiente para la síntesis de ZIF-67 genera sólidos altamente cristalinos, con un alto contenido de iones Co³⁺ en su estructura.

Figura 15

a) Espectro IR (inset: estructura molecular del ZIF-67), b) patrón de difracción de rayos X, c) espectro XPS de Co 2p y d) espectro Raman para el ZIF-67 sintetizado por el método de temperatura ambiente.



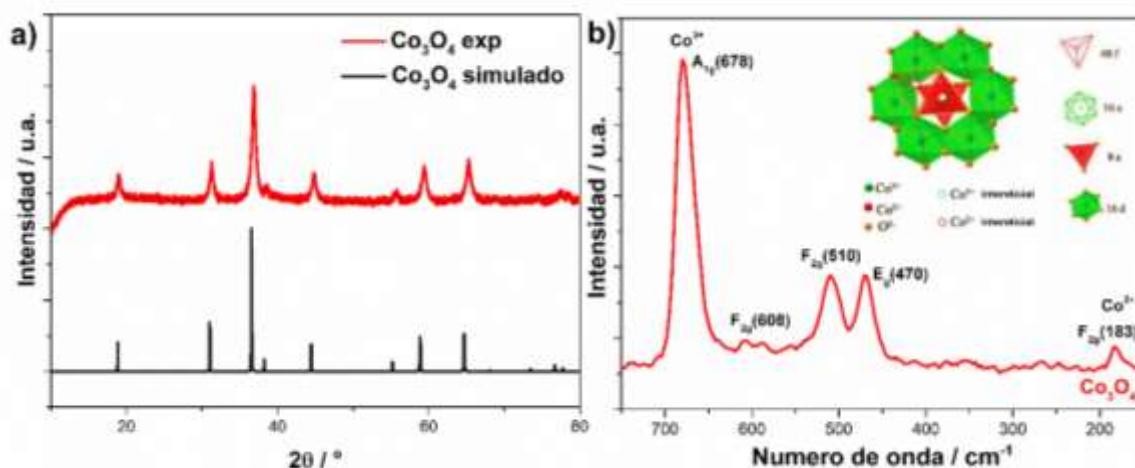
Mientras que la evaluación fisicoquímica y estructural del CoO-1, derivado de la calcinación del ZIF-67 a 350 °C por 1 h, se muestra en la **Figura 16**. La estructura cristalina evaluada por el difractograma (**Figura 16a**) muestra la presencia de varios picos de difracción ubicados en los ángulos $2\theta = 19,0^\circ$; $31,3^\circ$; $36,8^\circ$; $44,8^\circ$; $55,7^\circ$; $59,4^\circ$; $65,2^\circ$; $77,3^\circ$ y $78,4^\circ$ correspondientes a los planos de reflexión (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) y (622) característicos de la espinela de Co_3O_4 (Z. Sun et al., 2017), confirmando así la completa

transformación del ZIF-67 (**Figura 15b**) a una fase pura y altamente cristalina de Co_3O_4 . La comparación con el patrón simulado para el Co_3O_4 puro, evidencia que no hay subfases cristalinas remanentes del ZIF-67 o asociadas a impurezas presentes en el material.

El análisis estructural por la espectroscopía Raman (**Figura 16b**) evidencia 5 picos ubicados a 183, 470, 510, 608 y 678 cm^{-1} . Generalmente, estos picos activos en Raman se relacionan a la estructura de espinela típica del Co_3O_4 , la cual tiene una conformación del tipo: $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4^{2-}$ (con un grupo espacial O_h^7). Además, consta de una celda primitiva de 14 átomos, y al ser parte del grupo de simetría O_h solo presenta 3 modos activos en Raman: A_{1g} , E_g y F_{2g} (Alsharaeh et al., 2016). El pico a 183 cm^{-1} corresponde al modo simétrico F_{2g}^1 relacionado a los sitios tetraédricos (CoO_4) atribuidos a las vibraciones del $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$; mientras que el pico a 678 cm^{-1} corresponde al modo vibracional A_{1g} relacionado a las vibraciones simétricas de los sitios octaédricos (CoO_6) de las vibraciones $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$, característicos de la espinela de Co_3O_4 . Sin embargo, también se evidencia que la intensidad del pico relacionado a las vibraciones del Co^{3+} es mucho mayor que la del Co^{2+} , indicando que la estructura de Co_3O_4 lograda está constituida principalmente por iones Co^{3+} (Deng et al., 2017; Z. Liu et al., 2019).

Figura 16

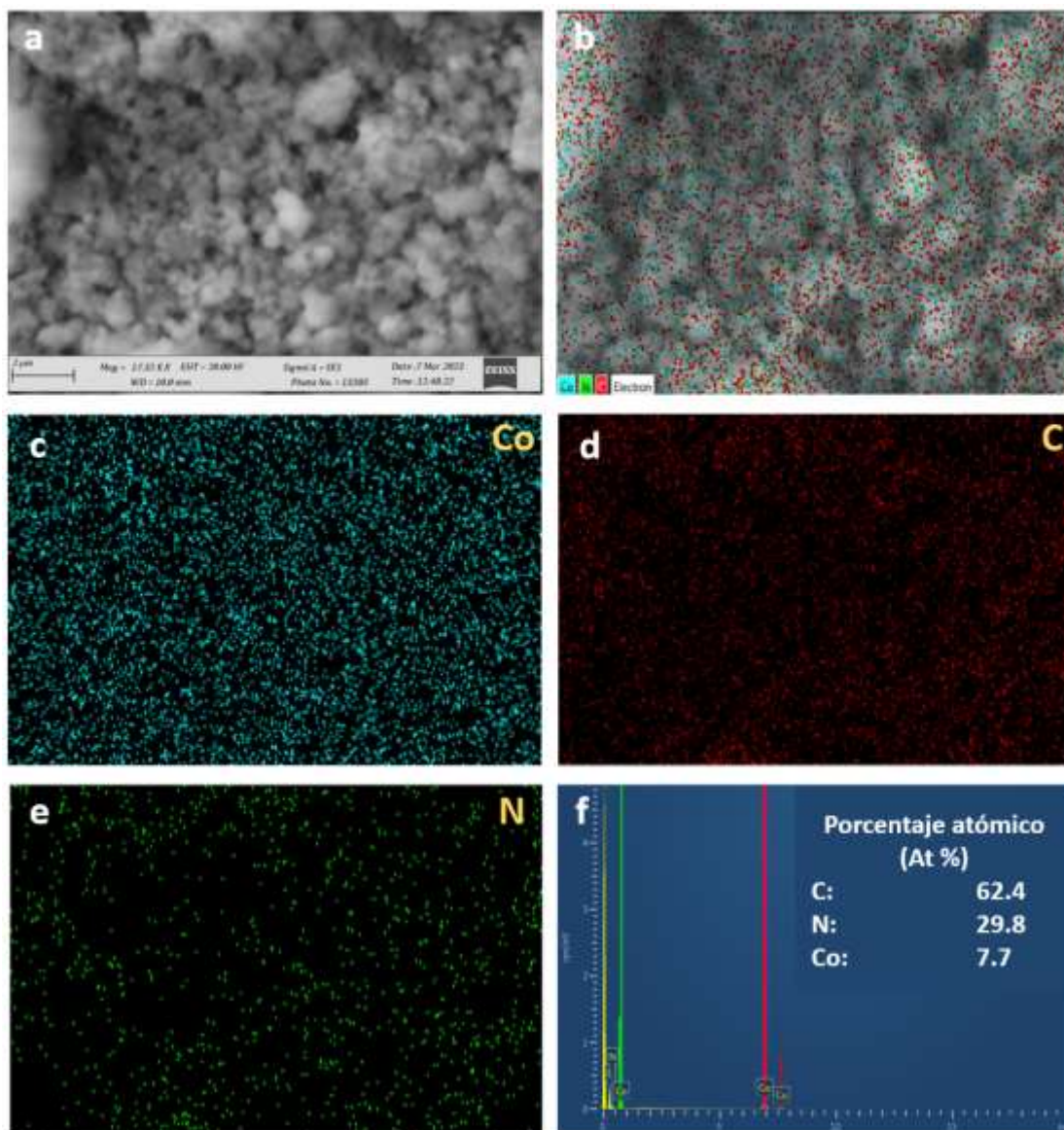
a) Patrón de difracción de rayos X y b) espectro Raman del Co_3O_4 (Inserto: estructura de la espinela de Co_3O_4) derivado de la calcinación del ZIF-67.



El estudio de la morfología superficial del ZIF-67 se realizó a través de imágenes SEM, mostradas en la **Figura 17**. La **Figura 17a** muestra que las partículas de ZIF-67 están en un rango de tamaño de 200 – 400 nm. Además, las **Figura 17b-e** muestran la distribución por colores de los elementos que componen al ZIF-67, indicando que los átomos de cobalto están dispuestos en toda la superficie del material al igual que el nitrógeno en una relación Co:N de 0,258, bastante cercana a la relación existente en la fórmula molecular del ZIF-67 ($C_{768}H_{960}N_{384}Co_{96}$), con una relación teórica Co:N de 0,25 (X. Sun et al., 2021). La diferencia se debe principalmente a que el análisis EDS se realizó solo sobre una región de la superficie y para obtener información más precisa se requiere analizar diversos puntos del material y calcular el promedio de ellos.

Figura 17

Imágenes (a) SEM y (b) SEM-EDS, (c-e) imágenes del mapeo elemental EDS de Co, C y N, respectivamente; y (f) Análisis EDS del ZIF-67.

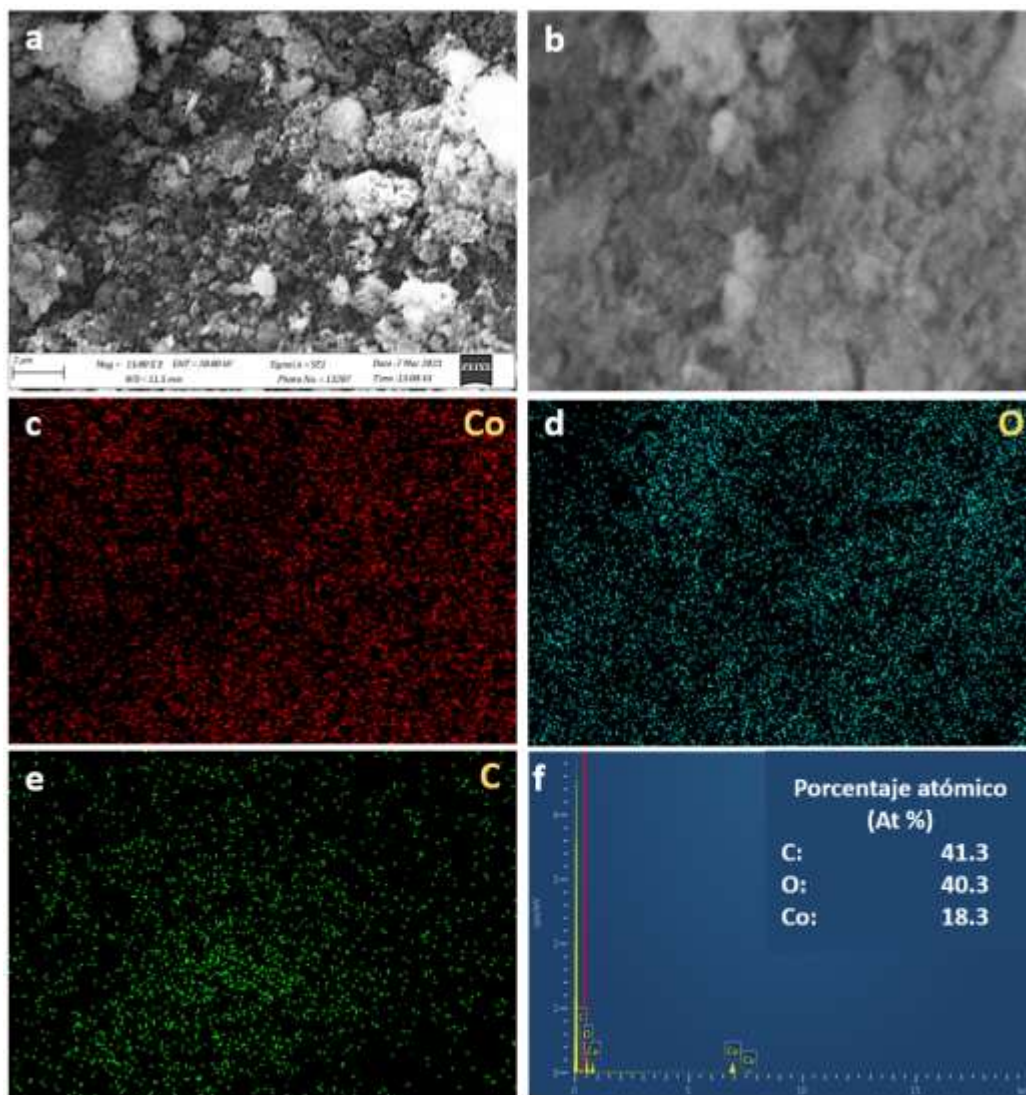


La **Figura 18** muestra las imágenes SEM-EDS para el CoO-1 derivado de la calcinación de ZIF-67. El tamaño de las partículas de CoO-1 se mantiene en el rango de 200 - 400 nm, con una morfología poliédrica. Sin embargo, la principal diferencia con el ZIF-67 se evidencia en el análisis elemental (**Figura 18f**) mostrando un alto contenido de oxígeno (40,3%) con una relación

Co:O de 0,45. Para el CoO-1 no se observa la presencia de átomos de nitrógeno, lo cual se puede atribuir a la degradación del ligando 2-metilimidazol debido a la calcinación. La información obtenida por el análisis SEM-EDS, en conjunto con la presencia de enlaces Co-O y la estructura cristalina característica de los OC (**Figura 16**), confirman la obtención de espinelas de Co_3O_4 luego de la calcinación del ZIF-67.

Figura 18

Imágenes (a) SEM y (b) SEM-EDS, (c-e) imágenes del mapeo elemental EDS de Co, O y C, respectivamente; y (f) Análisis EDS del CoO-1.



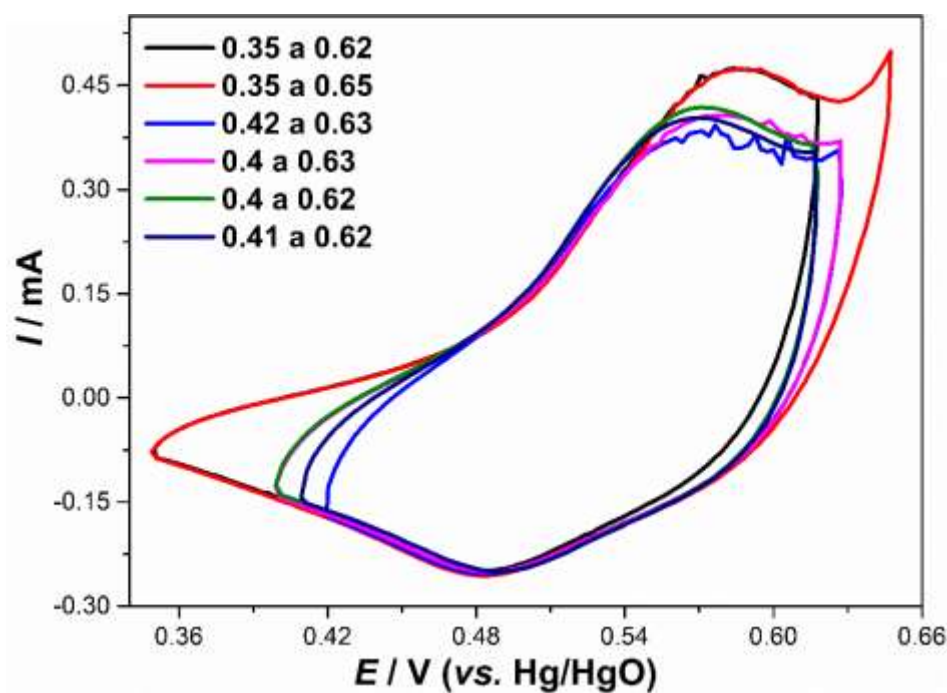
4.1.2 Caracterización Electroquímica de ZIF-67 y CoO-1.

4.1.2.1 Optimización de la Ventana de Trabajo de Óxidos de Cobalto

Es importante establecer la ventana de potencial de trabajo de los materiales obtenidos a fin de facilitar la comparación entre ellos. Este rango de trabajo debe involucrar solo los fenómenos electroquímicos referidos a procesos de doble capa eléctrica y reacciones redox intrínsecas del material, considerando reacciones como la evolución de oxígeno o hidrógeno como reacciones negativas para el sistema. El estudio de la dependencia de la *CE* respecto a la ventana de trabajo se realizó para el CoO-1, cuyos resultados se muestran en la **Figura 19**.

Figura 19

Comparación de voltamperometrías cíclicas de CoO-1 en 1 mol L⁻¹ KOH en diferentes ventanas de potencial a 10 mV s⁻¹, tercer ciclo.



Debido a que las masas y velocidad de barrido son iguales para el electrodo, se espera que la *CE* del material será inversamente proporcional a la ventana de potencial de trabajo, pero directamente proporcional a la carga que se genere en la misma, por lo que la comparación de

diferentes ventanas de potencial permite identificar en cual se tiene la mayor generación de carga eléctrica, y con ello, mayor CE. Las CE calculadas a través de la Ecuación 2 a 10 mV s^{-1} , se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5

Capacitancias específicas del CoO-1 calculadas para las diferentes ventanas de trabajo.

Ventana de trabajo	$\Delta E \text{ (V)}$	CE (F g^{-1})
0,35 – 0,62	0,27	146,6
0,35 – 0,65	0,30	169,1
0,42 – 0,63	0,21	188,1
0,40 – 0,63	0,23	182,0
0,40 – 0,62	0,22	186,3
0,41 – 0,62	0,21	188,5

No se evidencia una relación directa entre el ancho de la ventana de trabajo y la CE, sin embargo, se observa que ventanas de trabajo con potenciales de inicio mayores a 0,40 V presentan CE más altas. Por otro lado, para potenciales mayores a 0,65 V se observa un aumento exponencial en las corrientes, probablemente asociadas a la reacción de oxidación del electrolito alcalino, siendo una reacción parasitaria indeseable en el sistema debido a la formación de burbujas de O_2 en la superficie del electrodo, las cuales actúan como aislantes y bloquean la transferencia electrónica entre electrodo-electrolito, resultando en menores corrientes eléctricas. En base a ello, el rango ideal para la comparación electroquímica de las CE de los materiales carbonizados es de 0,40 a 0,62 V.

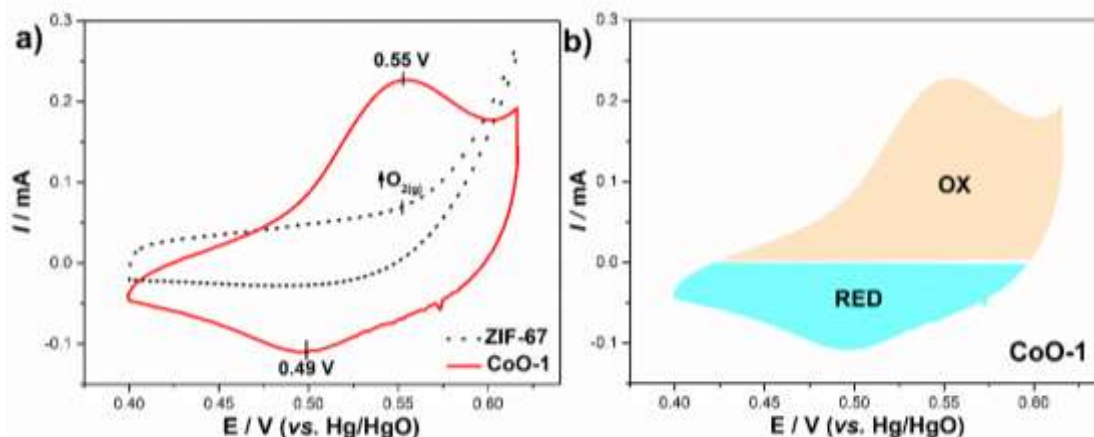
4.1.2.2 Comparativa del Comportamiento Electroquímico Entre el ZIF-67 y CoO-1

La VC para el ZIF-67 (**Figura 20**) se realizó en $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ a 10 mV s^{-1} , considerando el tercer ciclo para el análisis. La curva VC no muestra reacciones redox asociados a óxido de cobalto en la ventana de potencial de trabajo (0,40 – 0,62 V). El comportamiento electroquímico

del ZIF-67 es característico de un material pseudocapacitivo, en el cual se tiene influencia de corrientes faradaicas y de doble capa. Esto se debe a la presencia de los átomos de nitrógeno del anillo imidazol presente en el ligando 2-metilimidazol, los cuales incrementan la conductividad eléctrica del material debido a los electrones deslocalizados que poseen y a la formación de intermediarios en los procesos redox (Gayathri et al., 2021), además de reacciones del tipo faradaicas por las especies de cobalto que se encuentran presentes en el material, ambas contribuyendo a la CE, calculada mediante la **Ecuación 2** para el ZIF-67, resultando en valores de CE de $39,9 \text{ F g}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} .

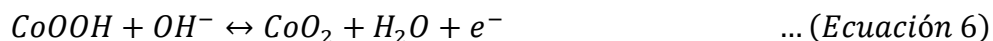
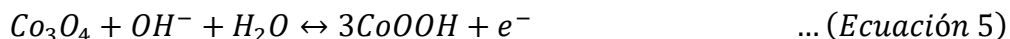
Figura 20

a) *Voltamperometría cíclica de ZIF-67 y CoO-1 en $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, tercer ciclo a 10 mV s^{-1} , b) curva VC de CoO-1 para la oxidación (OX) y reducción (RED).*



La calcinación de ZIF-67 en presencia de O_2 permite la obtención de óxidos de cobalto (M. X. Wang et al., 2019). Sin embargo, las características fisicoquímicas y estructurales de los óxidos dependerán directamente del método de síntesis del ZIF-67 y parámetros de la calcinación (**Tabla 4**) (Saraf et al., 2019). En la **Figura 20a** se muestra la curva VC del CoO-1 calcinado a 350°C por 1 h con una rampa de 1°C min^{-1} , el cual a comparación del ZIF-67, presenta predominantemente corrientes faradaicas asociadas a reacciones redox. En esta ventana, se observa un pico de reducción de 0,49 V y de oxidación de 0,55 V (par redox) que podría estar relacionado con los

procesos electroquímicos que realiza el Co_3O_4 en medio alcalino, descrito en las siguientes ecuaciones químicas (M. X. Wang et al., 2019):



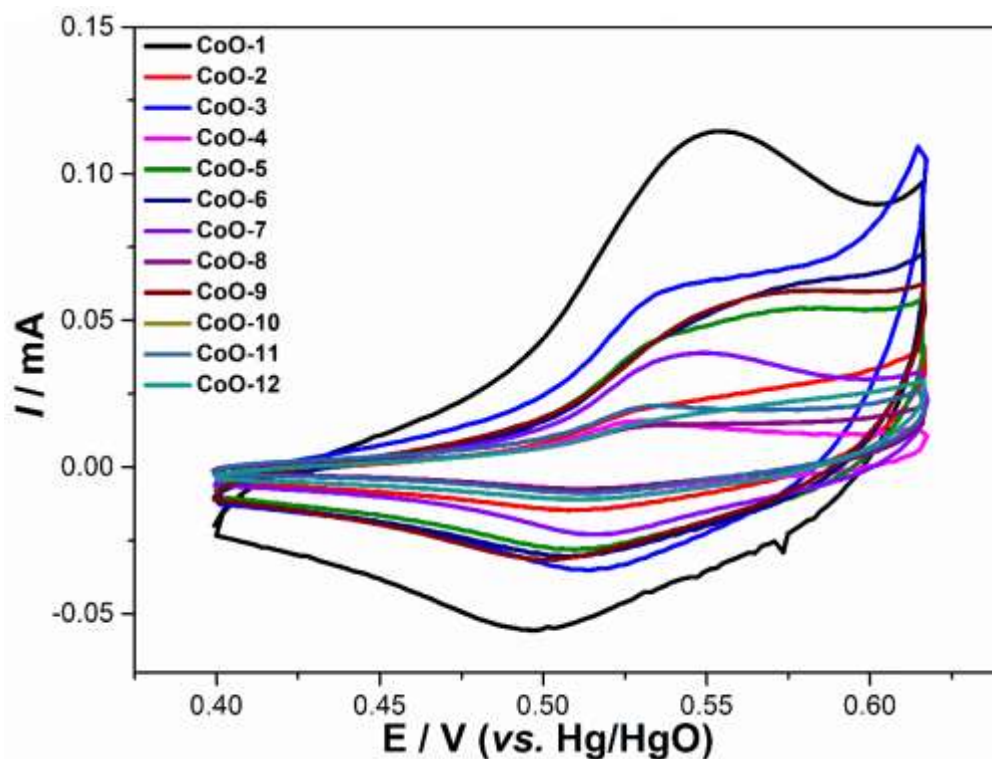
En la **Ecuación 5**, los centros metálicos de Co^{2+} que conforman la espinela del óxido de cobalto ($\text{Co}^{2+/3+}$) se oxidan a Co^{3+} , formando la especie intermedia de CoOOH . Este pico no se observa en la curva VC, probablemente porque la especie Co^{2+} se encuentra en pequeñas proporciones en comparación del Co^{3+} , según los resultados obtenidos por el análisis Raman (**Figura 16b**). En la **Ecuación 6** se muestra la oxidación de los iones Co^{3+} a Co^{4+} , en forma de CoO_2 (M. X. Wang et al., 2019). Sin embargo, el estudio de la reversibilidad de esta reacción se da a través de la **Figura 20b**, se observa que la reducción a 0,49 V exhibe un pico mucho más ancho que el pico de oxidación, lo cual se relaciona a que es necesario mayores sobrepotenciales para la reducción de Co^{4+} a Co^{3+} , sugiriendo que es un proceso limitado por la velocidad de reacción (Ahmad et al., 2020). Además, al analizar las áreas se tiene que la carga desarrollada en el proceso de oxidación es 50 % mayor que en la reducción (relación de áreas 3:2, respectivamente), confirmando que no es un proceso reversible probablemente por reacciones intermedias o parasitarias con el electrolito o con la estructura carbonosa del Co_3O_4 (Y. Z. Zhang et al., 2014).

4.1.3 Optimización de parámetros de calcinación del ZIF-67

Con la ventana de potencial determinada de 0,40 a 0,62 V, se realizaron VCs en 1 mol L^{-1} de KOH, con una velocidad de 10 mV s^{-1} , durante 3 ciclos a los óxidos obtenidos bajo diferentes condiciones de calcinación (Tabla 4). Las curvas VC obtenidas se muestran en la **Figura 21** y su comparación permite identificar los parámetros óptimos para la calcinación de ZIF-67 a fin de obtener un Co_3O_4 con la CE máxima.

Figura 21

Comparación de VCs en 1 mol L⁻¹ KOH para los óxidos de cobalto obtenidos en diferentes condiciones, a 10 mV s⁻¹, tercer ciclo.



La **Figura 21** confirma la influencia de los parámetros de calcinación en el comportamiento electroquímico de los diferentes óxidos formados, exhibiendo diferentes áreas y con ello, diferentes CE asociadas. A través de la Ecuación 2, se pueden calcular las CE para los óxidos de cobalto obtenidos, las cuales se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6

Comparativa de capacitancias específicas para los diferentes óxidos de cobalto derivados de ZIF-67.

Material	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Rampa (°C min ⁻¹)	CE (F g ⁻¹)
ZIF-67	-	-	-	165.3
CoO-1	1	350	1	223.7
CoO-2	1	350	5	51.1
CoO-3	1	450	1	131.7
CoO-4	1	450	5	30.6
CoO-5	2	350	1	104.4
CoO-6	2	350	5	111.3
CoO-7	2	450	1	76.7
CoO-8	2	450	5	29.6
CoO-9	3	350	1	110.5
CoO-10	3	350	5	152.9
CoO-11	3	450	1	20.7
CoO-12	3	450	5	40.3

La optimización de los parámetros de síntesis se lleva a cabo comparando las CE de los materiales obtenidos en una celda de tres electrodos a través de las curvas VC. La evaluación de la influencia de la temperatura y el tiempo de calcinación se realiza a partir del análisis de la **Figura 22**, que agrupa los materiales obtenidos en función de la rampa y temperatura de calcinación. En la **Figura 22a** se muestran los 3 materiales obtenidos con una rampa de 1 °C min⁻¹ y 350 °C; con 1 h de calcinación, se tiene el CoO-1, que presenta la mayor CE, con un valor de 223,7 F g⁻¹ (**Tabla 7**).

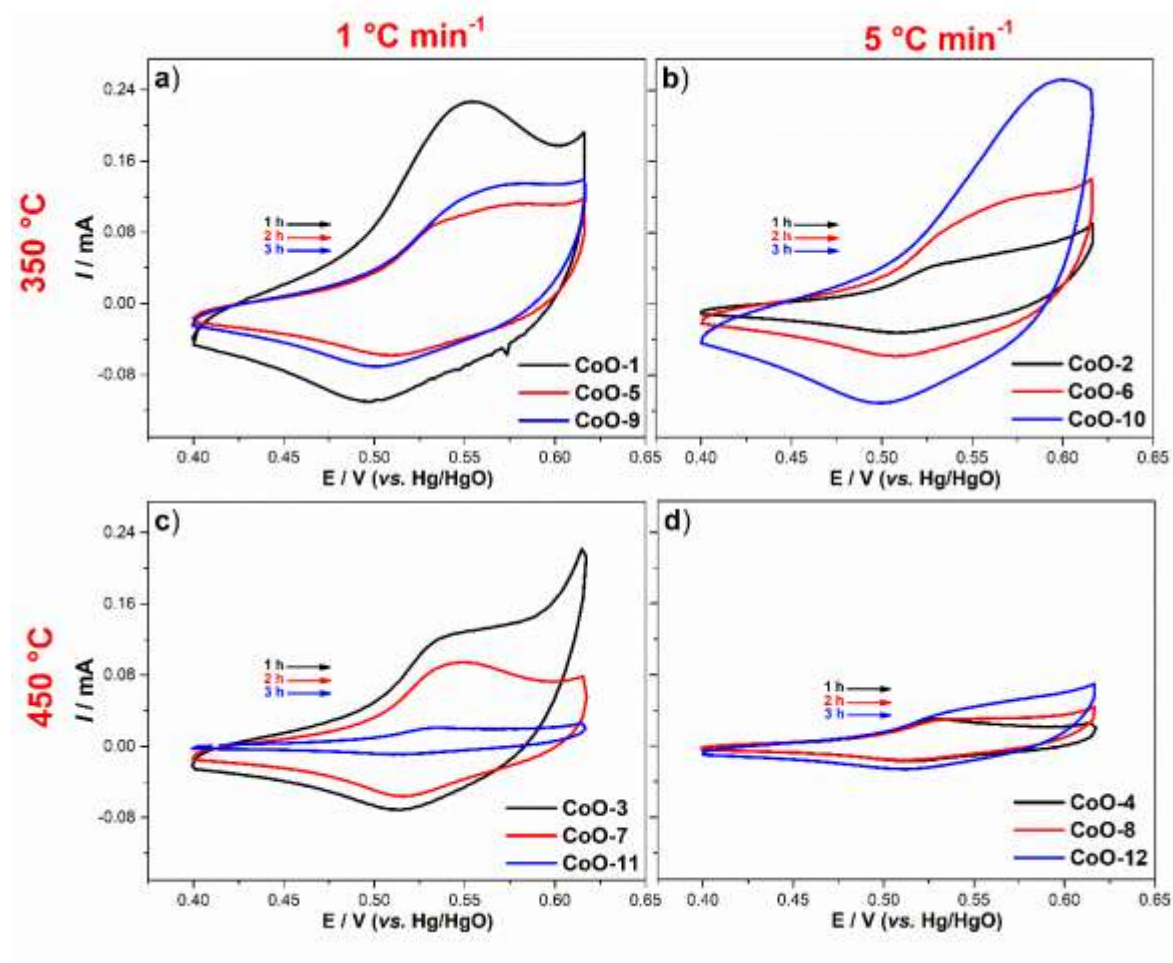
Al comparar la **Figura 22c**, con la misma rampa de calentamiento, se evidencia que el aumento de temperatura mejora la reversibilidad y la definición de los picos redox relacionados al óxido de cobalto, mientras que el tiempo de calcinación las disminuye. Esto puede deberse a que un mayor tiempo de calcinación en presencia de O₂ puede facilitar la sinterización del material, además de la generación de especies intermedias que disminuyan la porosidad del mismo (Ahmad et al., 2020). La estructura mesoporosa de los óxidos de cobalto es un factor importante que influye

directamente en la CE, ya que puede mejorar la accesibilidad iónica, la estabilidad del área superficial específica y reducir la resistencia al transporte de masa de los iones del electrolito al interior de sus poros, generando así una mayor acumulación de carga y, por ello, mayor CE (J. Liu et al., 2016).

Para una rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ se tienen las **Figura 22b y d**. La **Figura 22b** muestra una relación directa entre el tiempo de calcinación y la CE, evidenciando que el aumento en el tiempo de calcinación a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ provoca el aumento de la CE de los materiales. En cambio, el aumento de temperatura a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 22d**) causa que el material disminuya su CE a tal punto que no hay diferencia de CE entre los diferentes tiempos de calcinación, lo cual puede relacionarse con un colapso en la estructura del material y, por ello, el decrecimiento de su actividad electroquímica (Fernández et al., 2009). Finalmente, se concluye, en base a la comparativa de CE de los materiales sintetizados, que las condiciones óptimas de calcinación son 1 h a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 22

Voltamperometrías cíclicas para óxidos de cobalto en 1 mol L⁻¹ KOH obtenidos bajo diferentes condiciones: rampa de calentamiento de 1 °C min⁻¹ a una temperatura de a) 350 °C y c) 450 °C y 5 °C min⁻¹ a una temperatura de b) 350 °C y d) 450 °C, 10 mV s⁻¹.



4.1.4 Caracterización Electroquímica de CoO-1

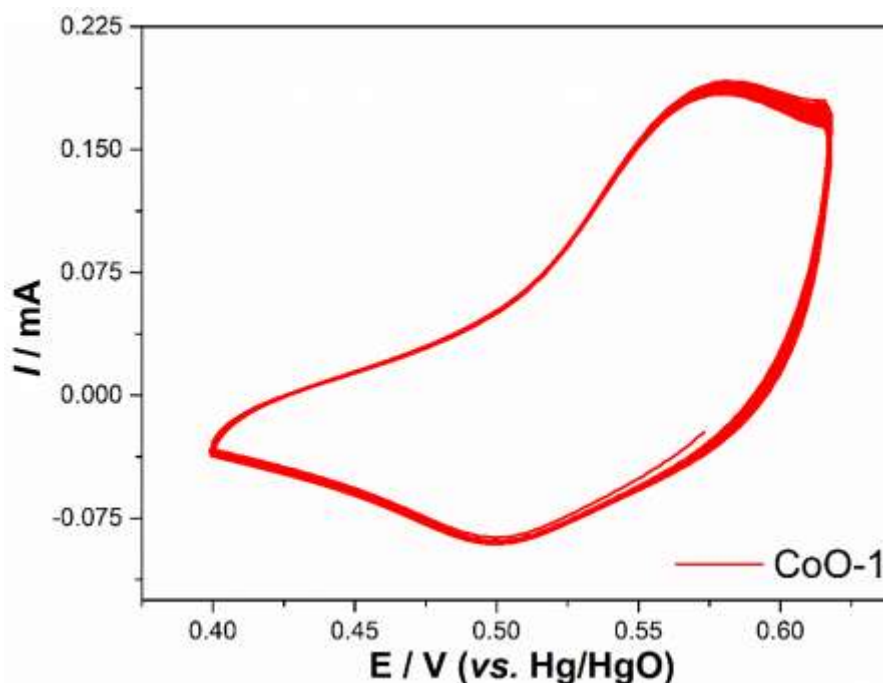
4.1.4.1 Estabilidad electroquímica del CoO-1

Para una mejor comprensión del comportamiento electroquímico del CoO-1 frente a diferentes ciclos VC y para evaluar la estabilidad electroquímica del material, se realizaron 50 ciclos de VC en 1 mol L⁻¹ KOH a 25 mV s⁻¹, como se muestra en la **Figura 23**. El perfil de la curva VC para el CoO-1 no cambia con los ciclos, sin embargo, si se observa que el área va disminuyendo

levemente y ello se relaciona a la irreversibilidad de la reacción redox $\text{Co}^{4+/3+}$, mostrada previamente (**Figura 20b**).

Figura 23

Voltamperometría cíclica de CoO-1 en 1 mol L⁻¹ KOH, 25 mV s⁻¹, 50 ciclos.



4.1.4.2 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido

El estudio de CoO-1 a diferentes velocidades de barrido por la técnica de VC en una ventana de potencial de 0,4 a 0,62 V en 1 mol L⁻¹ KOH se muestra en la **Figura 24**. La curva VC para el CoO-1 (**Figura 24a**) muestra cómo los picos asociados al par redox para el óxido de cobalto se vuelven menos definidos a medida que aumenta la velocidad de barrido. Este fenómeno proporciona información acerca de la naturaleza de los procesos electroquímicos que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito, ya que el proceso total se puede separar en tres componentes: las contribuciones faradaicas del proceso redox (Ecuación 5 y 6) realizado por el óxido de cobalto, la contribución faradaica de la transferencia de carga en los átomos superficiales referida a la pseudocapacitancia del óxido (Kim et al., 2017) y la contribución no faradaica o capacitiva

relacionada con los efectos de doble capa eléctrica (Najib & Erdem, 2019). Asumiendo así que la carga total que desarrolla el óxido de cobalto es igual a la desarrollada por los procesos faradaicos (de difusión, tipo redox) y capacitivos (procesos controlados superficialmente), se puede concluir que la corriente desarrollada a un potencial, $I(E)$, y la velocidad de barrido, v , se relacionan a través de (John Wang et al., 2007):

$$I(E) = av^b \quad \text{Ecuación (7)}$$

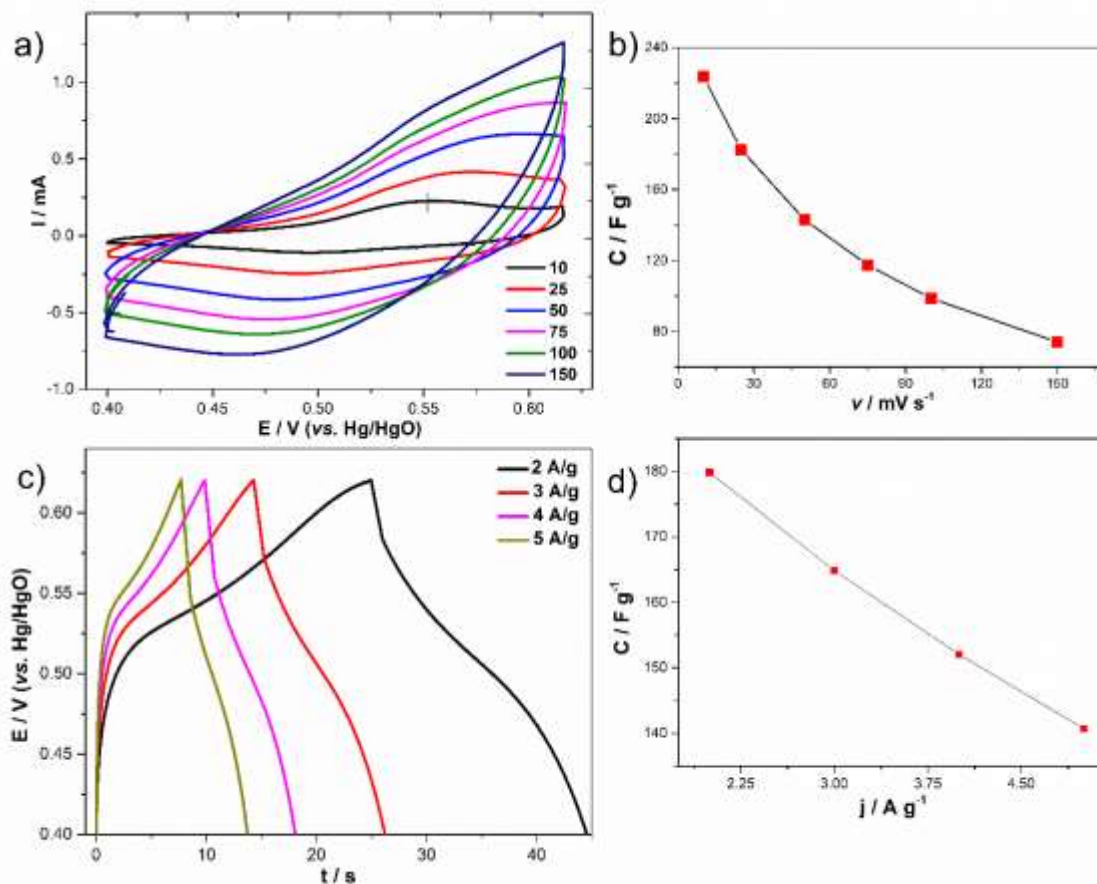
Donde a y b son parámetros ajustables, y los valores de b se pueden determinar a través del análisis de la pendiente de una gráfica de $\log(I)$ vs $\log(v)$ mostrada en la **Figura 25**. Los valores de b para la reducción a 0,49 V (0,602) y oxidación a 0,55 V (0,399) son muy cercanos a 0,5 para el CoO-1; es decir, que las cargas almacenadas por el material a estos potenciales son proporcionales a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, relacionado a procesos difusionales del tipo faradaico y cumpliendo con la ecuación de Randles-Sevcik (John Wang et al., 2007):

$$I = nFACD^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}x_{(bt)} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde C es la concentración superficial del material, α es el coeficiente de transferencia, D es el coeficiente de difusión química, n es el número de electrones involucrados en la reacción química, A es el área superficial electroactiva, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y $x_{(bt)}$ es la función que representa la corriente normalizada. De esta forma se confirma que $I \propto v^{1/2}$, es decir, las corrientes desarrolladas por el material a 0,55 y 0,49 V están relacionadas con procesos de difusión controlados, y la pérdida de definición a elevadas velocidades de barrido se debe a que la cinética de transferencia electrónica que desarrollan es lenta, lo cual puede estar relacionado con la baja porosidad del material y conductividad eléctrica (Yu et al., 2019).

Figura 24

a) Voltamperometrías cíclicas en 1 mol L⁻¹ KOH para CoO-1 a diferentes velocidades de barrido, b) capacitancias específicas calculadas a diferentes velocidades de barrido, c) Curvas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente, 9no ciclo y d) Capacitancias específicas vs densidad de corriente.



La relación entre la CE para el CoO-1 a diferentes velocidades de barrido se muestra en la **Figura 24b**, observando un decrecimiento parabólico característico de materiales pseudocapacitivos (Chodankar et al., 2020), debido a que las cargas almacenadas por el material son predominantemente del tipo faradaico (**Figura 25**).

Mientras tanto, las curvas GCD a diferentes densidades de corriente para el CoO-1 en 1 mol L⁻¹ KOH se muestran en la **Figura 24c**. Para el proceso de carga del material (0,41 a 0,62 V), se observa como la pendiente de la curva cambia a un potencial de 0,55 V, debido a la oxidación de las especies de cobalto según las Ecuaciones 5 y 6. En contraste, para el proceso de descarga, se observan dos cambios de pendiente: el primero a potenciales de 0,57 V asociado a la descarga de la doble capa y el segundo a 0,55 V relacionado a la reducción de los iones Co⁴⁺ a Co³⁺, contribuyendo a la corriente de descarga (M. X. Wang et al., 2019). Además, a través de la **Ecuación 3** se pueden calcular las CE para el CoO-1, con 179,5 F g⁻¹ para una densidad de corriente de 2 A g⁻¹ (similar a los 186,3 F g⁻¹ obtenidos por VC). La dependencia de la capacitancia con la densidad de corriente se describe en la **Figura 24d**. El material presenta capacitancias de 179,5; 165; 152 y 140 F g⁻¹ para densidades de corriente de 2, 3, 4 y 5 A g⁻¹, respectivamente, mostrando una disminución de 39 F g⁻¹ al aumentar la densidad de corriente de 2 a 5 A g⁻¹. La pérdida del voltaje inicial observada en las curvas GCD (**Figura 24c**) es de aproximadamente 0,03 V al pasar del proceso de carga a descarga, lo que indica una respuesta rápida de la corriente respecto al potencial y una baja resistencia interna del supercapacitor (Salunkhe et al., 2015). En la **Tabla 7** se muestran las CE para el CoO-1, calculadas por la **Ecuación 2** y **Ecuación 3** a través de las curvas VC y GCD, respectivamente, en 1 mol L⁻¹ KOH.

Figura 25

Relación entre Log (I) vs Log (v) para el CoO-I.

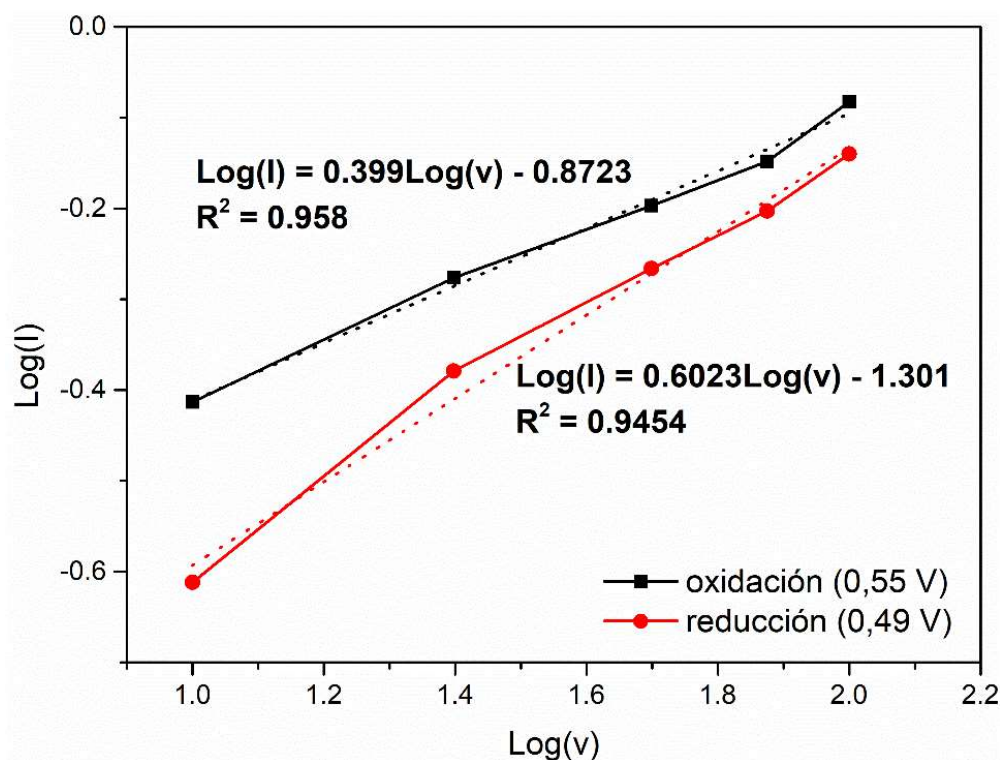


Tabla 7

Comparativa de las capacitancias específicas calculadas por técnicas diferentes.

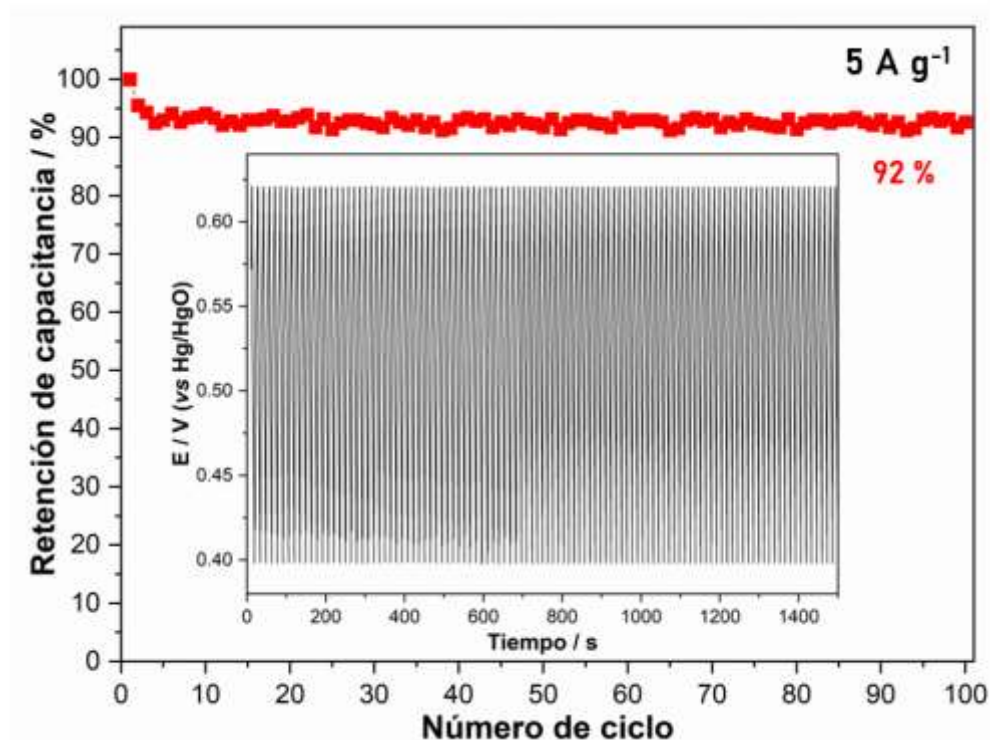
	CE (F g ⁻¹)
Voltamperometría cíclica	186,3 (10 mV s ⁻¹)
Curva de carga-descarga galvanostática	179,5 (2 A g ⁻¹)

Finalmente, se analizó la estabilidad electroquímica del material frente a ciclos de carga-descarga consecutivos, realizando 100 ciclos de carga-descarga con un % de retención de la capacitancia de 92 %, a 5 A g⁻¹, como se describe en la **Figura 26**. Esto indica una pérdida del 8

% luego de 100 ciclos de carga y descarga, un valor bastante elevado si se pretende utilizar al material como electrodo para SCs; por lo tanto, surge la necesidad de incorporar materiales que funcionen como una matriz para mejorar la conductividad eléctrica de los óxidos de cobalto, además de la estabilidad electroquímica y superficial (Arias-pinedo et al., 2024), aprovechando la pseudocapacitancia que pueden ofrecer y las corrientes faradaicas que desarrollan.

Figura 26

Retención de la capacitancia específica de CoO-1 en 1 mol L⁻¹ KOH a 5 A g⁻¹, 100 ciclos.



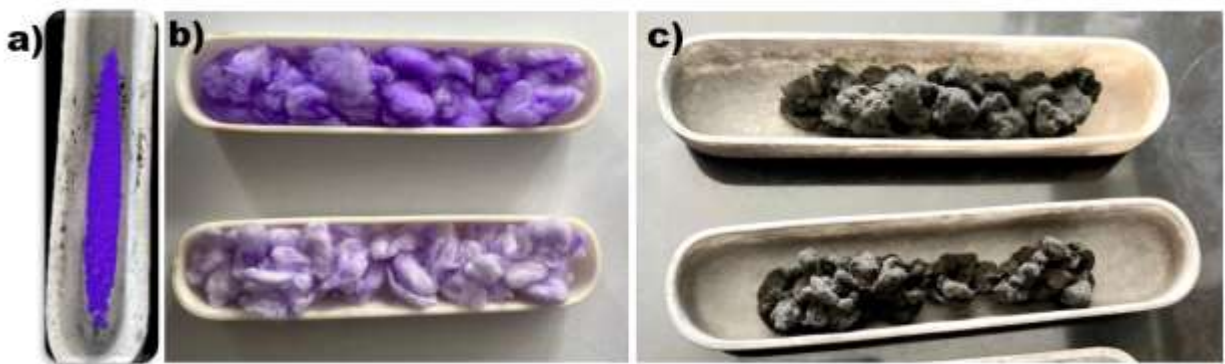
4.2 Modificación de Fibras de Carbono con Óxidos de Cobalto, Co₃O₄

Los cristales de ZIF-67 observan en la **Figura 27a**, su formación es un proceso rápido y dinámico en el que a medida que se agrega el precursor metálico a la solución de ligando se empiezan a observar sólidos fucsias dispersos en la solución. La incorporación de ZIF-67 en almohadillas de algodón es un proceso largo, en el que primero se debe remojar a las almohadillas de algodón en la solución de ligando, para luego de 24 h agregar el precursor metálico, observando

el cambio de color de las almohadillas. La dispersión del ZIF-67 en la superficie se puede observar en la **Figura 27b**. Luego de la calcinación de las almohadillas se obtienen los carbones funcionalizados con óxido de cobalto de color negro-grisáceo (**Figura 27c**) característico de este tipo de materiales, que posteriormente se evaluarán electroquímicamente en un sistema de tres electrodos.

Figura 27

a) ZIF-67, b) almohadillas de algodón funcionalizadas con ZIF-67 y c) fibras de carbono producto de la pirólisis de las almohadillas de algodón.

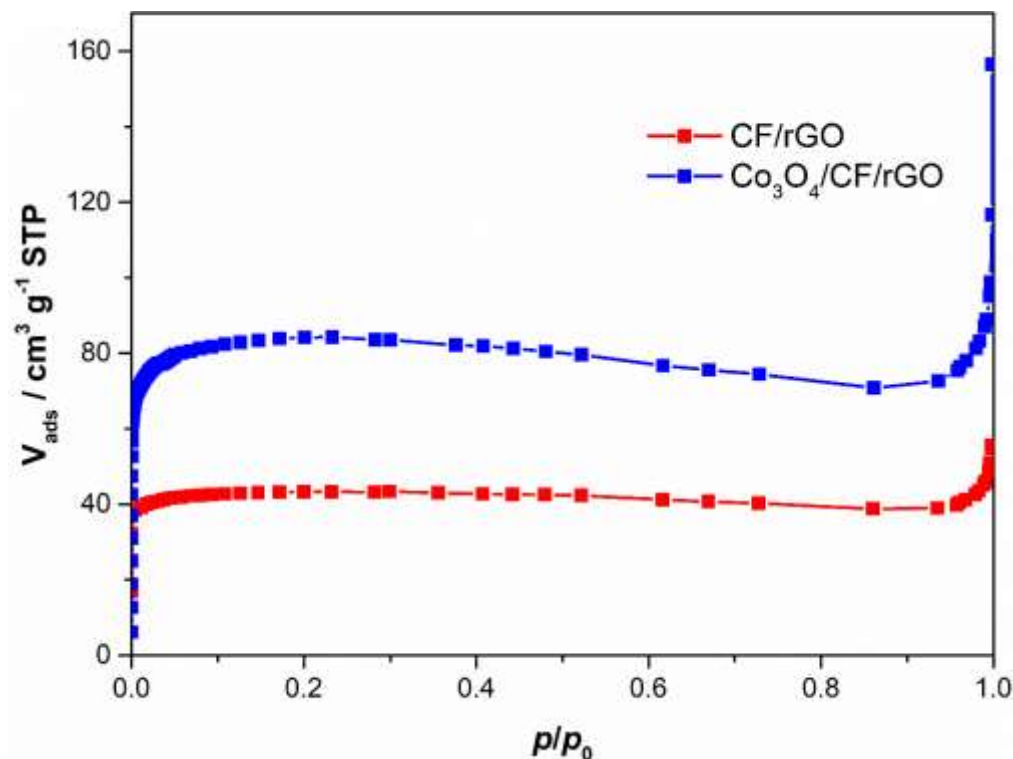


4.2.1 Caracterización Fisicoquímica y Estructural de Materiales de Carbonosos y sus Modificaciones con Óxidos de Cobalto

Las isothermas de adsorción (**Figura 28**) permiten evaluar parámetros texturales como el área superficial, las CF no mostraron resultados viables para ser graficados debido a que es un material poco poroso con un área superficial específica bastante baja ($< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Arias-pinedo et al., 2024). Sin embargo, cuando se modifica con el óxido de grafeno reducido (CF/rGO), el área superficial BET se incrementa a $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, indicando que su incorporación mejora la porosidad del material e incrementa el área de contacto disponible. Pero la incorporación de los óxidos de cobalto derivados de ZIF-67 ($56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) incrementa este valor en casi el doble ($290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mostrando la sinergia existente entre los componentes del sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$.

Figura 28

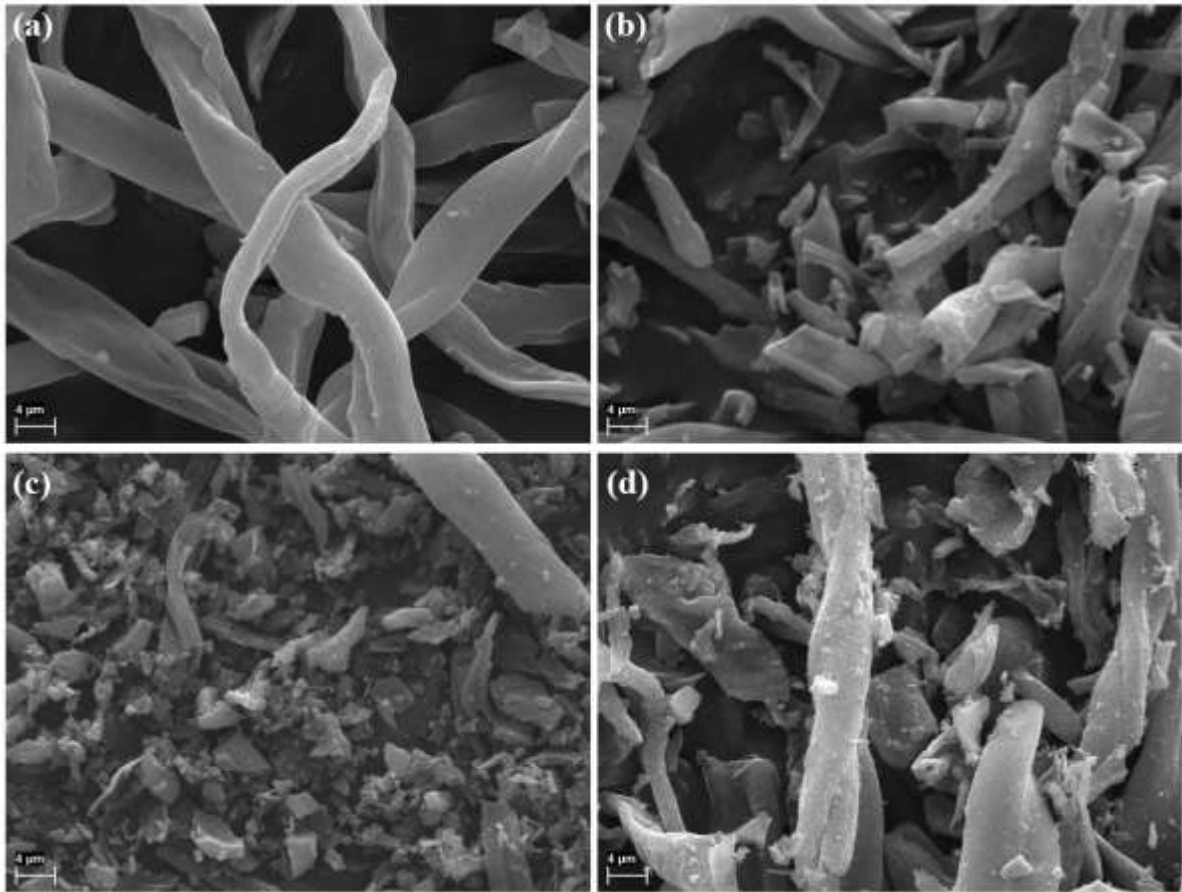
Isotermas de adsorción para diferentes materiales carbonosos.



La morfología y estructura de las CF, CF/rGO, Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO se puede confirmar por imágenes SEM y EDX-SEM, mostradas en la **Figura 29**. Se visualiza que la superficie de las CF es ligeramente lisa con pequeñas arrugas y textura superficial. Mientras que para las CF/rGO en la **Figura 29b** se observa un aumento en la rugosidad superficial y presencia de protuberancias que pueden estar relacionadas al rGO, lo que podría llevar a un aumento en el área superficial, como se evidencia en los análisis adsorción N₂. Mientras que para las **Figura 29c** y **d**, se visualizan los compósitos Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO, mostrando una degradación en las estructuras fibrosas de las CF, probablemente producto de la calcinación de estas en presencia de aire o por reacciones de sinterización del ZIF-67 a elevadas temperaturas, sin embargo, el efecto de degradación de las fibras es mucho mayor para el Co₃O₄/CF. Mientras que en el Co₃O₄/CF/rGO se visualiza la presencia de una gran cantidad de estructuras micro y nanométricas en su superficie que pueden estar relacionadas al Co₃O₄, incrementando el área superficial específica del material.

Figura 29

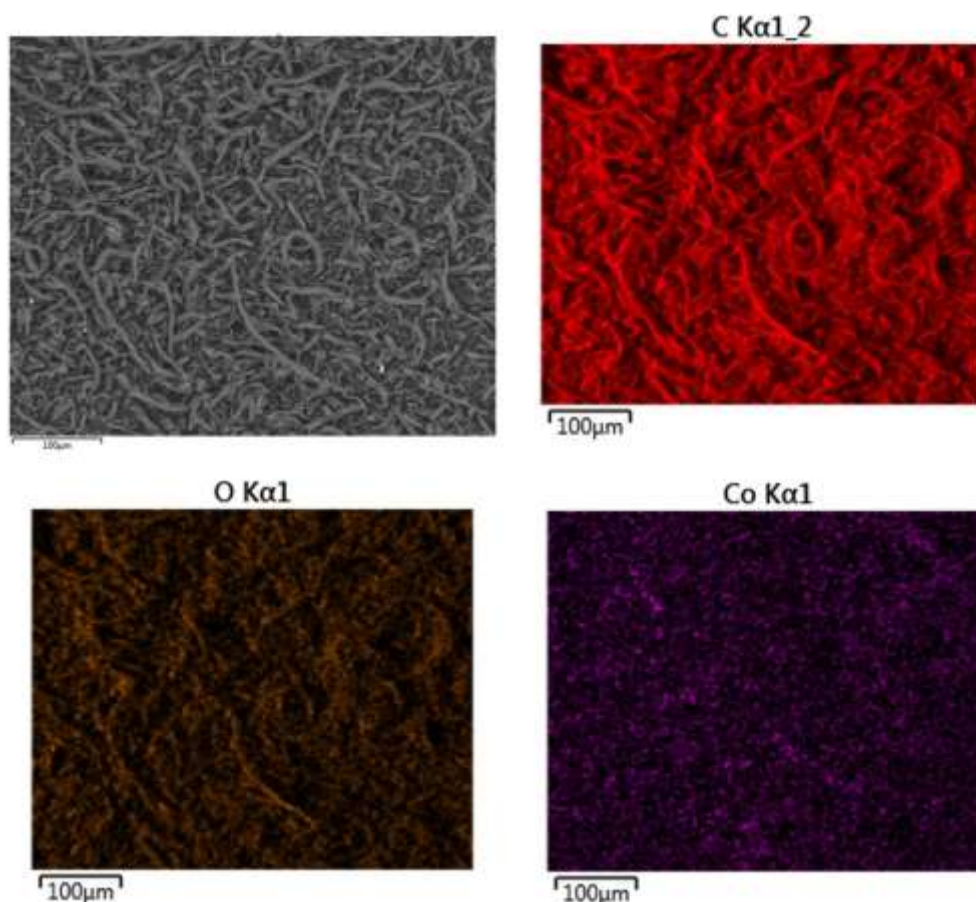
Imágenes SEM para (a) CF, (b) CF/rGO, (c) Co₃O₄/CF y (d) Co₃O₄/CF/rGO.



Para corroborar la presencia de óxidos de cobalto y materiales derivados de la calcinación del ZIF-67 en la estructura carbonosa, se realizaron los estudios elementales SEM-EDX (**Figura 30**) para Co₃O₄/CF/rGO, evidenciando que efectivamente hay presencia de átomos de Co representando en promedio un 8 % de porcentaje atómico total, además de que están distribuidos por toda la superficie de las CF/rGO.

Figura 30

Imágenes SEM-EDX para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$.



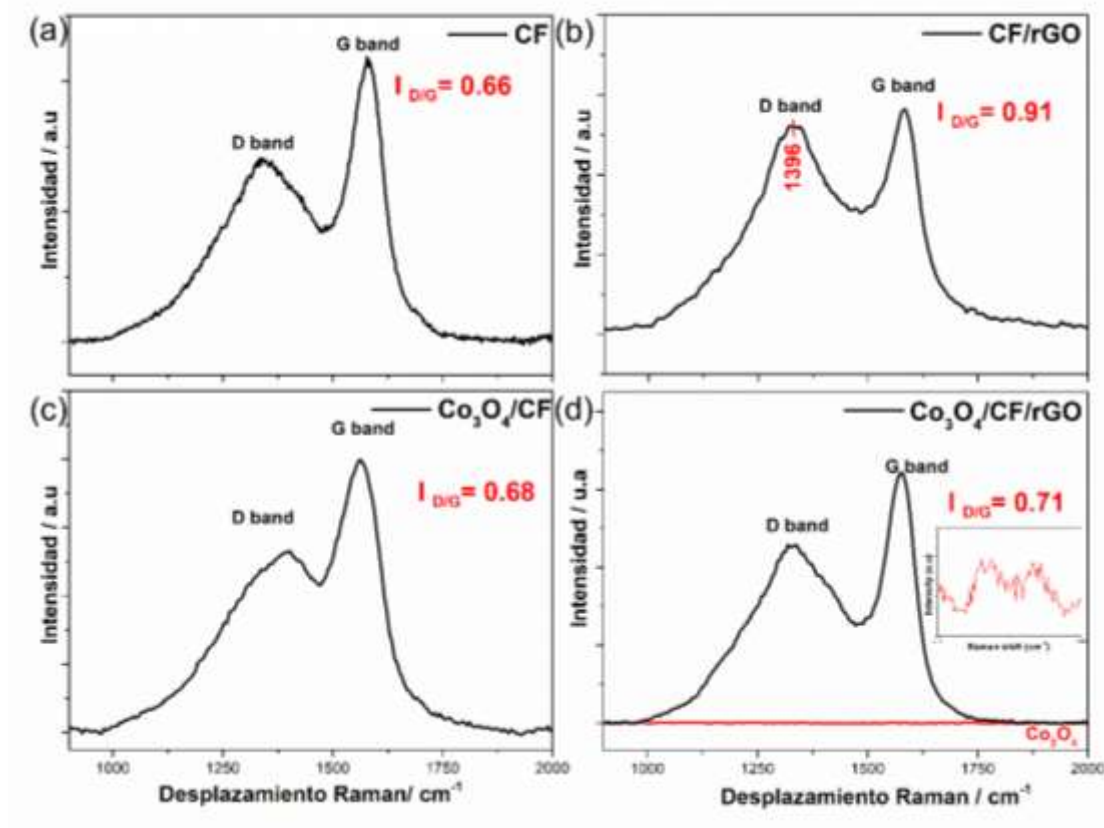
Los resultados de composición se complementaron con los espectros Raman, una técnica que permite evaluar la estructura química de los materiales sintetizados. Los espectros Raman (**Figura 31**) muestran las bandas típicas D y G asociadas a las hibridaciones sp^2 y sp^3 de los carbonos presentes en la región de 1300 a 1580 cm^{-1} (Xiaoyu Zhang et al., 2021). La banda D está asociada a los defectos estructurales en la estructura carbonosa, tales como vacancias, bordes de grano o carbonos amorfos relacionados a estructuras sp^3 (B. Zhao et al., 2012), mientras que la banda G se asocia con la vibración de átomos de carbono sp^2 en una red hexagonal ordenada, indicando la presencia de una estructura del tipo grafito o grafeno (Thapliyal et al., 2022). El proceso de carbonización de las AA y AA/GO ha constado de dos pasos: una pirólisis a 800 °C en una atmósfera de argón, y una posterior calcinación a 350 °C en presencia de aire. La evaluación

de la calidad de los materiales carbonosos se puede analizar a través de la relación de las intensidades de las bandas D y G ($I_{D/G}$), en donde valores más grandes de $I_{D/G}$ se asocian a una mayor cantidad de defectos en la estructura carbonosa (G. Zhao et al., 2023) basado en la relación empírica de Tuinstra-Koenig. Al analizar las CF (**Figura 31a**) se observa que la relación $I_{D/G}$ es de 0,66, indicando que se tiene un mayor grado de grafitización que de desorden estructural. Sin embargo, luego de la incorporación del rGO en CF/rGO se observa que la relación $I_{D/G}$ incrementa a 0,91. Esto se atribuye principalmente a dos motivos: el primero es la presencia del rGO, el cual es un material que generalmente tiene valores de 1 a 1,5 de $I_{D/G}$ (Bernicola et al., 2024; Gai et al., 2019), debido a su gran cantidad de defectos estructurales e hibridación; sin embargo, solo representa el 1,5 % de la masa de las CF. Es por ello que el segundo motivo es el proceso de calcinación en presencia de aire luego de la pirólisis, que genera la oxidación de los enlaces C=C de las CF y rGO para dar lugar a grupos funcionales oxigenados como carboxilos, carbonilos, hidroxilo y epóxidos (Yong et al., 2014), los cuales aumentan el desorden estructural y con ello, los modos vibracionales del tipo sp^3 .

La influencia de la incorporación del Co_3O_4 en las matrices carbonosas para la formación de Co_3O_4/CF y $Co_3O_4/CF/rGO$ se observa en las **Figura 31c y d**. El espectro Raman del Co_3O_4/CF (**Figura 31c**) muestra un leve cambio a 0,68 en la relación de $I_{D/G}$, indicando que la incorporación de Co_3O_4 por sí sola no es suficiente para aumentar en gran medida el desorden estructural del material; sin embargo, si se observa un corrimiento de 57 cm^{-1} de la banda D hacia menores números de onda, lo cual se relaciona a la compresión de los átomos en la estructura carbonosa por la incorporación del Co_3O_4 , aumentando la energía vibracional de los modos A_{1g} (Bhaumik et al., 2017). Se observa también que el sistema $Co_3O_4/CF/rGO$ presenta un valor de $I_{D/G} = 0,71$, menor al de CF/rGO ($I_{D/G} = 0,91$). Esto indica que el Co_3O_4 interacciona con el rGO, favoreciendo la grafitización del material y reduciendo el desorden estructural. Este efecto se puede atribuir al comportamiento catalítico del Co, que promueve la interacción con los grupos funcionales oxigenados presentes en el CF/rGO (T. Y. Chen et al., 2021). Además, esta interacción facilita la formación de modos vibracionales sp^2 asociados a la banda 2D en la matriz carbonosa, como se evidencia en la **Figura 31c inserto** a 2670 cm^{-1} (Sheka et al., 2020; G. Zhao et al., 2023).

Figura 31

Espectros Raman para (a) Fibras de carbón (CF), (b) CF/rGO; (c) Co₃O₄/CF y (d) Co₃O₄/CF/rGO.

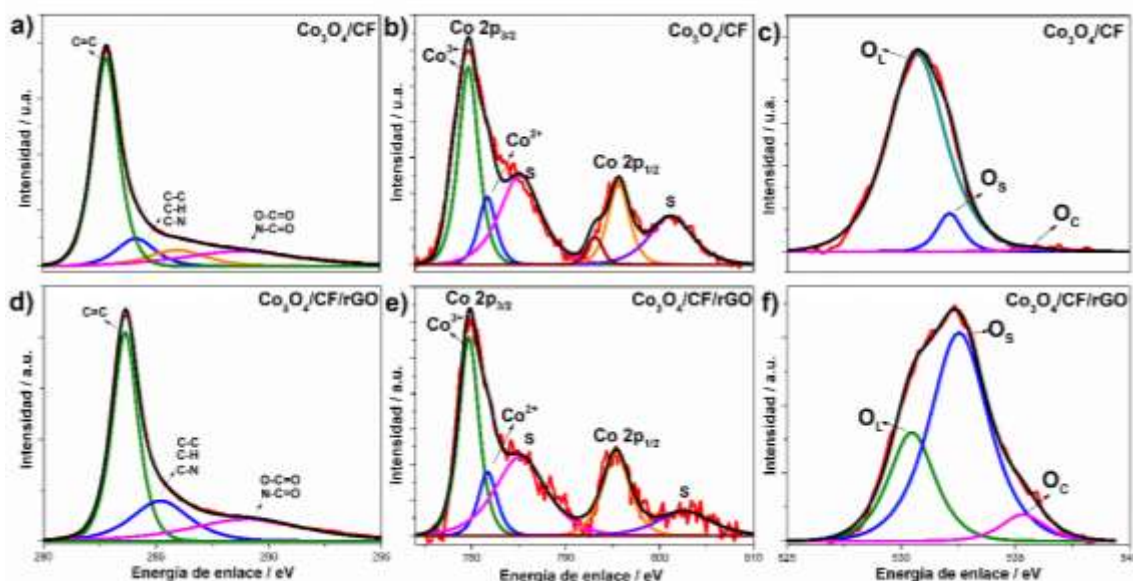


El análisis de la composición química también se estudió a través de los espectros XPS (**Figura 32**). El espectro XPS del C 1s para Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO se muestran en las **Figura 32a** y **d**, respectivamente, con un pico principal a 282,5 eV para el Co₃O₄/CF, asociado principalmente a la energía de enlace C=C (sp²). Sin embargo, se observa que la incorporación del rGO en la estructura aumenta la energía de enlace en un 1,1 eV, lo cual se puede relacionar a los grupos funcionales incorporados con el rGO que alteran el entorno químico de los C=C presentes en la estructura carbonosa, modificando la energía de enlace levemente (Yong et al., 2014). La deconvolución de esta señal también evidencia la presencia de dos picos pequeños ubicados a 285 y 289 eV, asociados principalmente a los enlaces C-C, C-H, C-N; y O-C=O, N-C=O, respectivamente. La intensidad de los picos es pequeña, a comparación del C=C, lo que indica el bajo contenido molar de este tipo de enlaces en la matriz carbonosa (Bahadur et al., 2021; Bhangare

et al., 2019), la cual constará principalmente de una estructura sp^2 , confirmando así los resultados obtenidos por Raman (**Figura 31**).

Figura 32

Espectros XPS deconvolucionados para a), b) y c) Co_3O_4/CF y d), e) y f) $Co_3O_4/CF/rGO$. C 1s: a) y d); Co 2p: b) y e); y O 1s: c) y f).



Las **Figura 32b** y **e** muestran los espectros XPS Co 2p para Co_3O_4/CF y $Co_3O_4/CF/rGO$, respectivamente, evidenciando que hay dos picos principales a 779,7 eV y 795,5 ($\pm 0,2$) eV atribuidos a las energías de enlace de Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, característicos de la espinela de Co_3O_4 . A través de su deconvolución, se pueden ubicar los picos asociados a las especies Co^{3+} (779,7 eV) y Co^{2+} (781,5 $\pm 0,3$ eV) (H. Chen & Wang, 2021) y dos picos satélite en 785,2 y 801,5 $\pm 0,3$ eV, como se muestra en la **Tabla 8**. A través de la intensidad de los picos se puede relacionar la relación de la composición molar de las especies Co^{3+}/Co^{2+} , evidenciando que en el $Co_3O_4/CF/rGO$ y Co_3O_4/CF presentan valores iguales (3,3) indicando que la incorporación del rGO en la estructura no modifica los estados de oxidación del cobalto ni su relación molar (Ding et al., 2021; Yueyang Zhang et al., 2023). Además, la relación entre el pico Co 2p_{1/2} y el satélite asociado a él (801,9 $\pm 0,8$ eV) brinda información importante sobre la estequiometría superficial del material. Una

elevada intensidad de este pico satélite es asociada a las transferencias de carga de las estructuras de las bandas de valencia del Co, compuesta principalmente por orbitales 3d, y asociada comúnmente a especies de CoO. Sin embargo, para la espinela Co₃O₄, la relación 2p_{1/2} sat/principal es de 0,3 (Carson et al., 2014; G. Zhang et al., 2024) evidenciando que el Co₃O₄/CF/rGO tiene el valor de 0,57; siendo el más cercano y confirmando así la obtención de espinelas de cobalto en las CF modificadas con rGO. Para el sistema Co₃O₄/CF se observa un valor de 2p_{1/2} sat/principal = 1,2; lo cual en conjunto con la relación Co³⁺/Co²⁺ indica que probablemente las especies de cobalto formadas en la estructura no son necesariamente del tipo espinela, lo cual puede mermar su actividad electroquímica y catalítica.

Tabla 8

Energías de enlace y composición superficial mostradas en los espectros XPS Co 2p de ZIF-67, Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO.

Muestra	Co 2p _{3/2} (779,7 eV)		Intensidad Co ³⁺ /Co ²⁺	Satélite (eV)	Co 2p _{1/2} (eV)	Satélite (eV)	Intensidad Co 2p _{1/2} sat/principal
	Co ³⁺ (eV)	Co ²⁺ (eV)					
ZIF-67	779,6	781,2	3,3	785,2	795,4	801,1	0,80
Co ₃ O ₄ /CF	779,7	781,7	3,3	785,2	795,7	801,2	1,20
Co ₃ O ₄ /CF/rGO	779,7	781,7	3,3	785,2	795,4	802,7	0,57

Los defectos de Schottky y las vacantes de oxígeno superficiales de la espinela de cobalto (Zhu et al., 2022) pueden evaluarse a través del espectro XPS O 1s para Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO (**Figura 32c y f**). El pico principal O 1s puede dividirse en tres picos: el primero ubicado aproximadamente a 530,5 eV se atribuye a las especies de oxígeno en la superficie de la estructura cristalina, denotado como O_L; el segundo pico ubicado a 532,1 eV se atribuye a las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie, relacionadas con las vacancias de oxígeno de la espinela de Co₃O₄, y se denota como O_s; finalmente, el tercer pico ubicado alrededor de 535,6 eV se atribuye a las especies de oxígeno quimisorbidas, denotado como O_C (Fang et al., 2021). Las energías de enlace para cada uno de estos picos se resumen en la **Tabla 9**, en donde se tiene que la relación de la intensidad de O_s/O_T para el Co₃O₄/CF (7,9 %) es mucho menor a comparación del

Co₃O₄/CF/rGO (66,5 %), evidenciando que el Co₃O₄/CF/rGO tiene una mayor cantidad de vacantes de oxígeno superficiales (mayor intensidad del O_s) (Zhu et al., 2022). Este fenómeno puede brindarle mayor actividad catalítica al sistema, debido a que provee de abundantes sitios disponibles para la adsorción de especies oxigenadas o centros catalíticos de oxidación activos. Además, la elevada relación molar de O_s/O_L para el Co₃O₄/CF/rGO evidencia que se necesita muy poca energía para activar las moléculas en especies de oxígeno reactivas a comparación del Co₃O₄/CF (H. Chen & Wang, 2021; J. Zhong et al., 2020). De esta forma, los resultados evidencian que la incorporación del rGO y Co₃O₄ en la estructura de Co₃O₄/CF/rGO aumentan las vacantes de oxígeno superficiales, lo cual puede tener impacto en las propiedades electroquímicas del material final.

Tabla 9

Energías de enlace y composición superficial mostradas en los espectros XPS O 1s de Co₃O₄/CF y Co₃O₄/CF/rGO.

Muestra	O 1s			O _s /O _T (%)
	O _L (eV)	O _s (eV)	O _C (eV)	
Co ₃ O ₄ /CF	530,7	532,1	535,8	7,9
Co ₃ O ₄ /CF/rGO	530,5	532,5	535,4	66,5

En base a lo discutido, se evidencia que la metodología de síntesis empleada para la funcionalización de estructuras fibrosas de carbono, como las fibras de carbono (CF), con óxidos de cobalto (Co₃O₄) derivados de la calcinación de ZIF-67, es efectiva. Esta metodología no solo incrementa significativamente el área superficial del material carbonoso, sino que también fomenta la formación de estructuras cristalinas del tipo óxido y el anclaje efectivo de estos en la estructura carbonosa, lo que resulta en una mayor superficie de contacto con las soluciones en aplicaciones electroquímicas. Un aspecto destacable de esta técnica es la ausencia de solventes con alto impacto ambiental, posicionándola como una ruta prometedora y sostenible para la incorporación de diversos óxidos en matrices carbonosas. Además, también minimiza los problemas comunes en

otras rutas de síntesis, tales como la sinterización y el colapso estructural, ofreciendo así una alternativa robusta y eficiente para la funcionalización de materiales carbonosos.

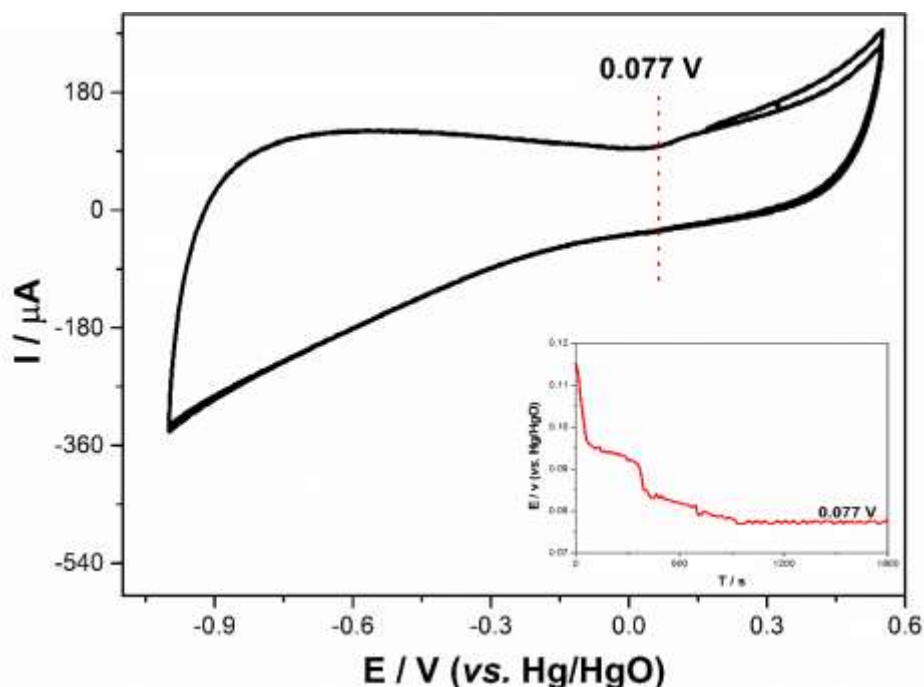
4.2.2 Caracterización Electroquímica de materiales de carbonosos y sus modificaciones con óxido de cobalto

4.2.2.1 Fibras de Carbono Derivadas de Almohadillas de Algodón (CF)

La evaluación del comportamiento electroquímico de las CF se realizó a través de la medición del OCP (**Figura 33 inserto**) que fue de 0,077 V en 3 mol L⁻¹ KOH. La VC descrita en la **Figura 33** muestra el comportamiento para potenciales mayores o menores al OCP, observando que para potenciales menores las CF exhiben una mayor acumulación de carga eléctrica. Sin embargo, para potenciales muy negativos por debajo de -1,2 V se observa el aumento exponencial de la corriente, relacionado generalmente a la formación de H_{2(g)} en sistemas alcalinos (Leite et al., 2020). De esta forma se define una nueva ventana de potencial de -1,2 V a 0,077 V para materiales derivados de CF.

Figura 33

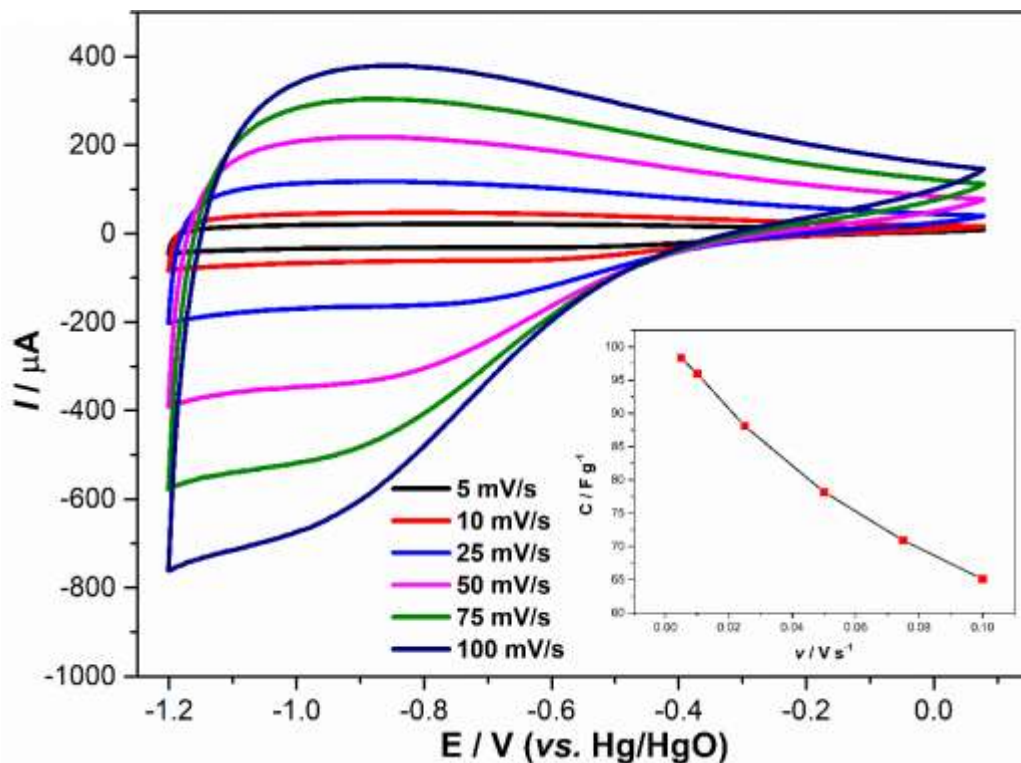
VC para CF derivadas de AA, 100 mV s^{-1} , 3 ciclos, en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ (Inserto: OCP de las CF luego de 30 min).



A través de la **Ecuación 2**, se calculó las CE a diferentes velocidades de barrido, mostradas en la **Figura 34 inserto**. El decrecimiento de la CE con respecto a la velocidad de barrido se relaciona directamente con la lenta transferencia de carga que tienen las CF, pues las altas velocidades de barrido proporciona muy poco tiempo de interacción entre el electrolito y la superficie activa del material, por lo que las reacciones faradaicas relacionadas con la difusión del electrolito (**Ecuación 8**) tienen una baja contribución a la carga total almacenada por el material, teniendo una mayor influencia de corrientes no faradaicas por la doble capa (John Wang et al., 2007). La forma lineal decreciente es característica de materiales carbonosos y exhibe en su mayor CE de 98 F g^{-1} , para una velocidad de 5 mV s^{-1} .

Figura 34

Voltamperometría cíclica de fibras de carbono en 3 mol L⁻¹ KOH, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inset: Capacitancia específica vs velocidad de barrido en 3 mol L⁻¹ KOH, 3er ciclo a 5 mV s⁻¹.)



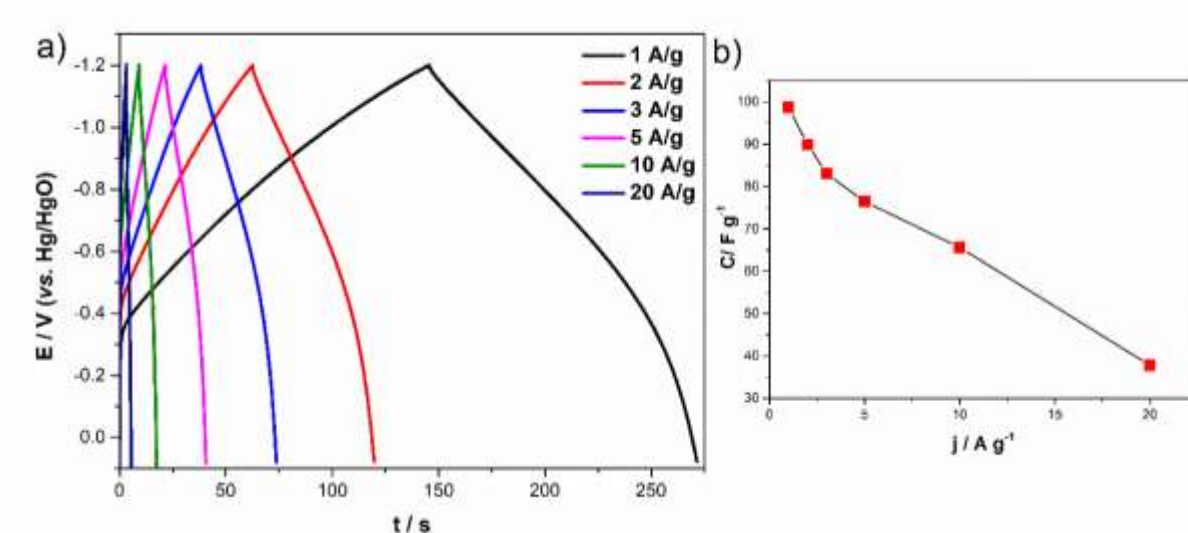
Para complementar la evaluación electroquímica de las CF, se tienen las curvas GCD (Figura 35a), en las que se muestra cómo el tiempo de carga y descarga decrece cuando aumenta la densidad de corriente eléctrica y, con ello, la capacitancia del material también decrece (Figura 35b), la cual fue calculada con la Ecuación 3. Esto se puede relacionar a que cuando se aumenta la densidad de corriente, también incrementa la cantidad de iones del electrolito adsorbidos en la interfaz electrodo-electrolito, lo que genera un decaimiento de la concentración de iones en la interfaz, resultando en un aumento de la polarización y una disminución de los tiempos de carga-descarga (Yu et al., 2019).

El decrecimiento de la CE del material con respecto a la densidad de corriente tiene un comportamiento mixto, evidenciando la influencia de corrientes del tipo capacitivas (procesos controlados por migración) a elevadas densidades de corriente y corrientes del tipo redox (proceso

controlado por difusión) a bajas densidades, además de la forma cuasitriangular de las curvas. Para la densidad de corriente de 1 A g^{-1} , se tiene un tiempo de carga de 145.8 s y de descarga de 126 s, mostrando una eficiencia coulombica referencial de 86 %, con una CE de descarga de 98 F g^{-1} .

Figura 35

(a) Curvas de carga-descarga y (b) capacitancia específica en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ para fibras de carbono (CF) a diferentes densidades de corriente.



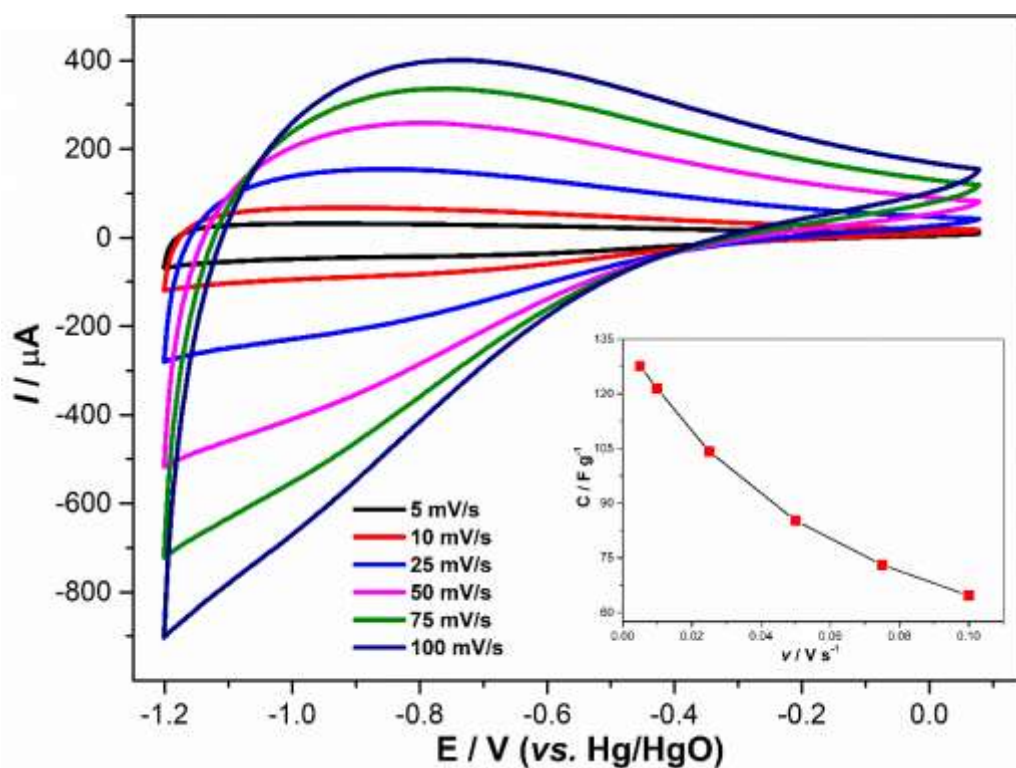
4.2.2.2 Fibras de Carbono Modificadas con Óxido de Grafeno Reducido (CF/rGO)

La **Figura 36** muestra las VC de las CF/rGO a diferentes velocidades de barrido, bajo estas condiciones, la densidad de corriente aumenta con la incorporación del rGO en la estructura de las CF probablemente por la incorporación de una mayor cantidad de grupos funcionales y debido a que el CF/rGO tiene una superficie más rugosa que las CF (**Figura 29a-b**) aumentando así la porosidad y superficie de contacto con el electrolito para que puedan ocurrir las reacciones de transferencia de carga (Bijesh et al., 2021). La relación entre la capacitancia y la velocidad de barrido se muestra en la **Figura 36 inserto**, y se observa un comportamiento decreciente semiparabólico, generalmente asociado a la influencia de reacciones del tipo redox presentes debido a los grupos funcionales oxigenados característicos del rGO y a sus defectos estructurales del tipo sp^2 , observados en los espectros Raman (**Figura 31b**). La CE de 128 F g^{-1} obtenida a 5 mV s^{-1} confirma que la incorporación del rGO mejora la carga almacenada en aproximadamente

un 30 % a comparación de las CF, probablemente por los grupos funcionales oxigenados, una mayor área de contacto y de desorden estructural.

Figura 36

Voltamperometría cíclica de fibras de carbono modificadas con rGO (CF/rGO) en 3 mol L⁻¹ KOH, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inserto: CE vs velocidad de barrido en 3 mol L⁻¹ KOH, 3er ciclo a 5 mV s⁻¹.)

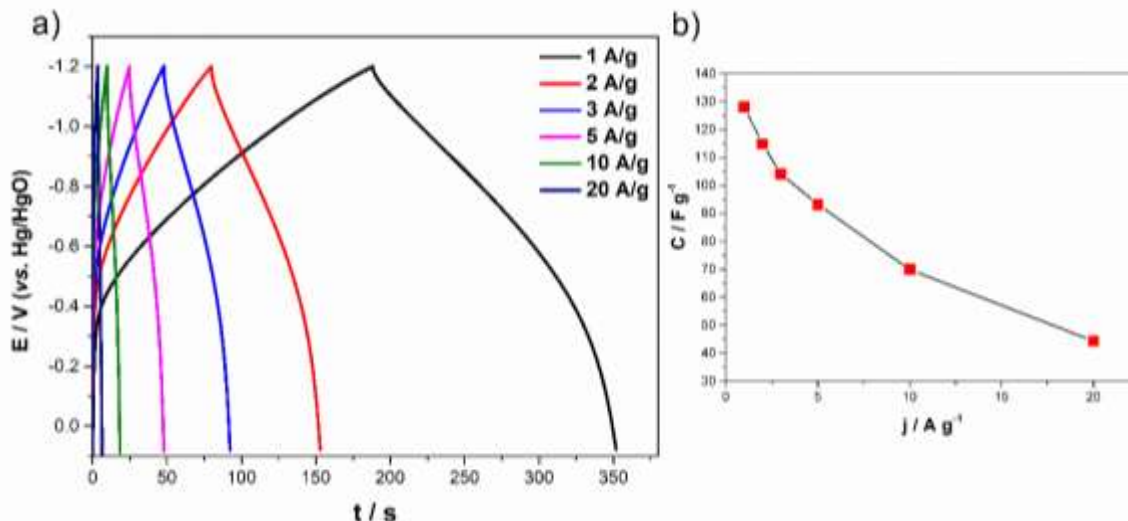


Mientras que las curvas GCD para el compuesto CF/rGO (**Figura 37a**) muestran un decaimiento de potencial de 0,09 V en el cambio del proceso de carga a descarga a 1 A g⁻¹, lo que sugiere que la resistencia interna del material es baja, sin embargo, para confirmar ello es necesario el estudio por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los materiales carbonosos típicamente exhiben una forma triangular en la curva de carga y descarga debido a la relación lineal entre el tiempo y los potenciales desarrollados (Fernández et al., 2009), sin embargo, para CF y CF/rGO se observa la presencia de mesetas inclinadas que corresponderían a reacciones redox relacionadas a la adsorción de iones en la superficie del CF/rGO. La disminución de la CE

con respecto a la densidad de corriente en forma semiparabólica se atribuye a la limitación en la difusión de iones en la interfaz electrodo-electrolito debido a la corta duración de los tiempos de carga y descarga a altas densidades de corriente, además del aumento de la polarización de los electrodos y del electrolito a altas densidades de corriente. La CE calculada para este material a 1 A g^{-1} es de 128 F g^{-1} , confirmando la obtenida por VC, con un rendimiento coulombico de 86 %, similar a las CF.

Figura 37

(a) Curvas de carga-descarga y (b) capacitancia específica en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ para fibras de carbono modificadas con rGO (CF/rGO) a diferentes densidades de corriente.



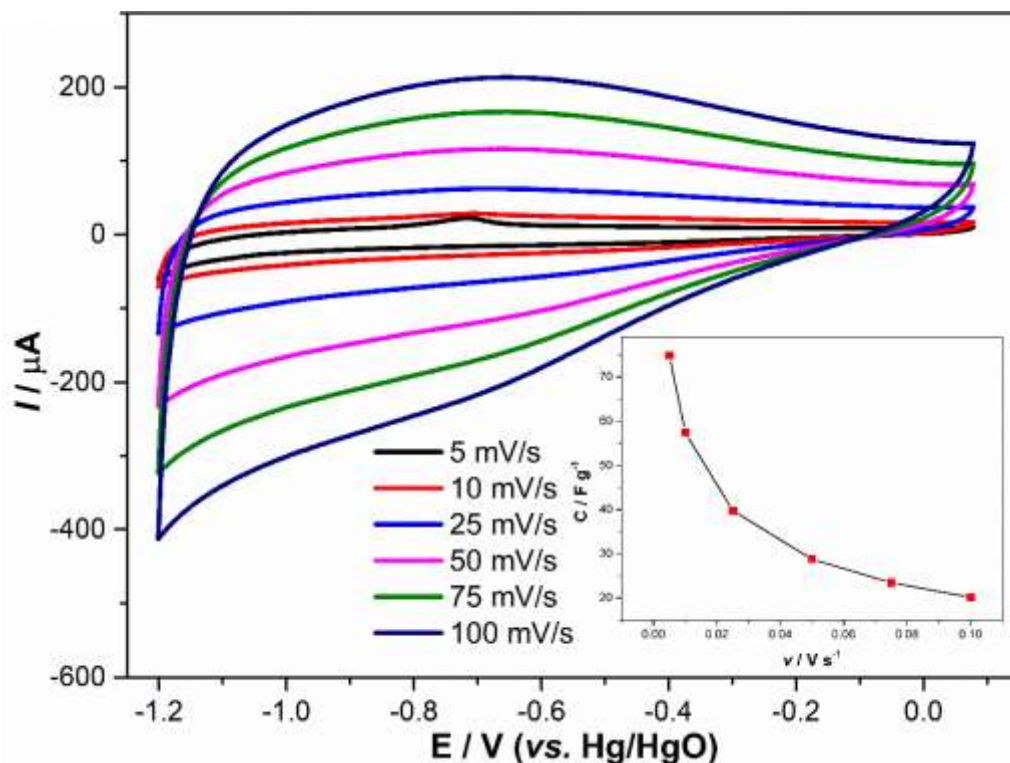
4.2.2.3 Fibras de Carbono Derivadas de Almohadillas de Algodón Modificadas con Óxido de Cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$)

La incorporación de Co_3O_4 en las CF cambia la forma de la curva VC mostrada en la **Figura 38**. Se evidencia una meseta en $-0,78 \text{ V}$, asociada a los mecanismos de transferencia electrónica de reducción para el $\text{Co}^{4+/3+}$. A diferencia de las CF, el decaimiento de la capacitancia con el aumento de la velocidad de barrido (**Figura 38.inserto**) es mucho mayor a elevadas velocidades. Esto se relaciona con la cinética de los procesos electroquímicos entre electrodo-electrolito, la cual es lenta debido a los procesos de difusión limitados por el área superficial del material. A elevadas velocidades de barrido las corrientes de doble capa no influyen en gran

medida sobre las corrientes desarrolladas por el material, evidenciando nuevamente el comportamiento mixto y la presencia de reacciones redox secundarias en la superficie del material (Lv et al., 2020). Las bajas corrientes y CE observadas por las curvas VC pueden indicar que la transferencia electrónica entre el electrodo y el electrolito es baja, lo cual se relaciona a la baja porosidad del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ (Figura 29), además del comportamiento grafitico (Figura 31c) observadas por imágenes SEM y espectros Raman, respectivamente.

Figura 38

Voltamperometría cíclica de fibras de carbono modificadas con óxido de cobalto derivado de ZIF-67 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$) en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inset: Capacitancia específica vs velocidad de barrido en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 3er ciclo a 5 mV s^{-1} .)

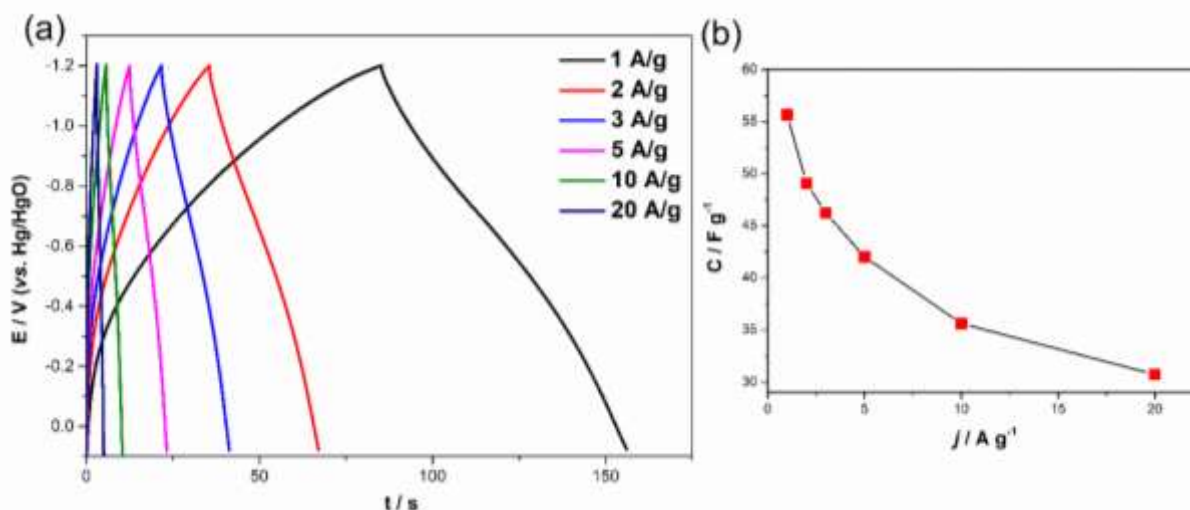


Se complementaron los resultados obtenidos con las curvas GCD (Figura 39a), las cuales tienen una forma similar que las CF y CF/rGO, sin embargo, presenta una meseta con un cambio de pendiente en la parte de descarga para potenciales de -0,7 a -0,6 V, sugiriendo que en este rango ocurren las reacciones de reducción del Co_3O_4 . Para 1 A g^{-1} , se tienen tiempos de carga de 85 s y

de descarga de 71 s, con una CE de 56 F g^{-1} para la descarga, mostrando que la incorporación directa de Co_3O_4 en las CF disminuye en un 42 % la CE, pero con una eficiencia coulombica similar de 83 %. La **Figura 39b** muestra el decrecimiento característico de la capacitancia con la densidad de corriente para los materiales pseudocapacitivos mixtos. La diferencia de la CE calculada por voltamperometría cíclica y curvas de carga y descarga se debe a la influencia de las reacciones redox presentes por la incorporación de los óxidos de cobalto en las fibras de carbono, mientras que el decrecimiento de la CE calculada se puede deber a la disminución de la porosidad del material, además de posibles procesos de sinterización y degradación de las CF debido al comportamiento catalítico de los centros Co^{3+} del Co_3O_4 (J. Zhong et al., 2020).

Figura 39

Curvas de carga-descarga en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ para fibras de carbono modificadas con óxido de cobalto derivado de ZIF-67 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$) a diferentes densidades de corriente.



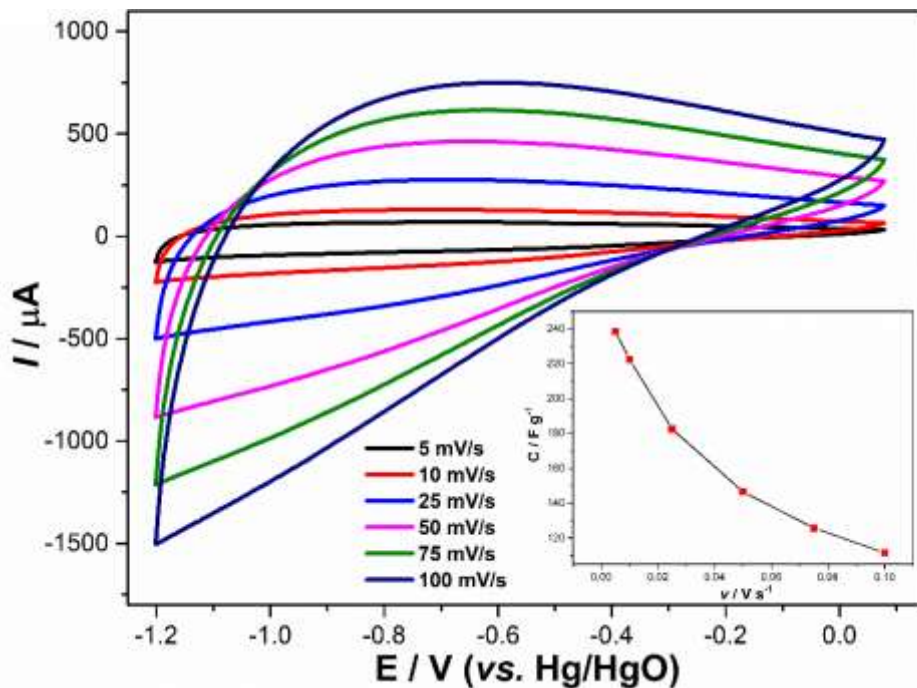
4.2.2.4 Fibras de Carbono Modificadas con Óxido de Grafeno Reducido y Óxido de Cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$)

La incorporación de los óxidos de cobalto en el sistema CF/rGO se muestra en la **Figura 40**, en donde se evidencia un aumento en las corrientes generadas por el material a diferentes potenciales a comparación con las CF y CF/rGO, probablemente relacionado con una mayor transferencia electrónica y contacto con el electrolito. A diferencia del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$, no se observa la

formación de una meseta a potenciales de -0,6 a -0,7 V, por lo que probablemente existe un solapamiento de las corrientes capacitivas y redox en la zona de descarga (de -1,2 a 0,77 V). Sin embargo, el sistema $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ evidencia mayores corrientes frente a todos los anteriores, la influencia de la incorporación del óxido de cobalto en la CE se muestra en la **Figura 40 inserto**, en donde se tiene $238,5 \text{ F g}^{-1}$ para una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . La contribución de la pseudocapacitancia de los óxidos de cobalto, las vacancias de oxígeno presentes en la estructura y los grupos funcionales oxigenados activos de los rGO y Co_3O_4 contribuyen sinérgicamente al incremento de las corrientes desarrolladas y con ello, a las CE de los materiales.

Figura 40

Voltamperometría cíclica de fibras de carbono modificadas con óxido de grafeno reducido y óxido de cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$) en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 3er ciclo a diferentes velocidades de barrido. (Inset: Capacitancia específica vs velocidad de barrido en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 3er ciclo a 5 mV s^{-1} .)

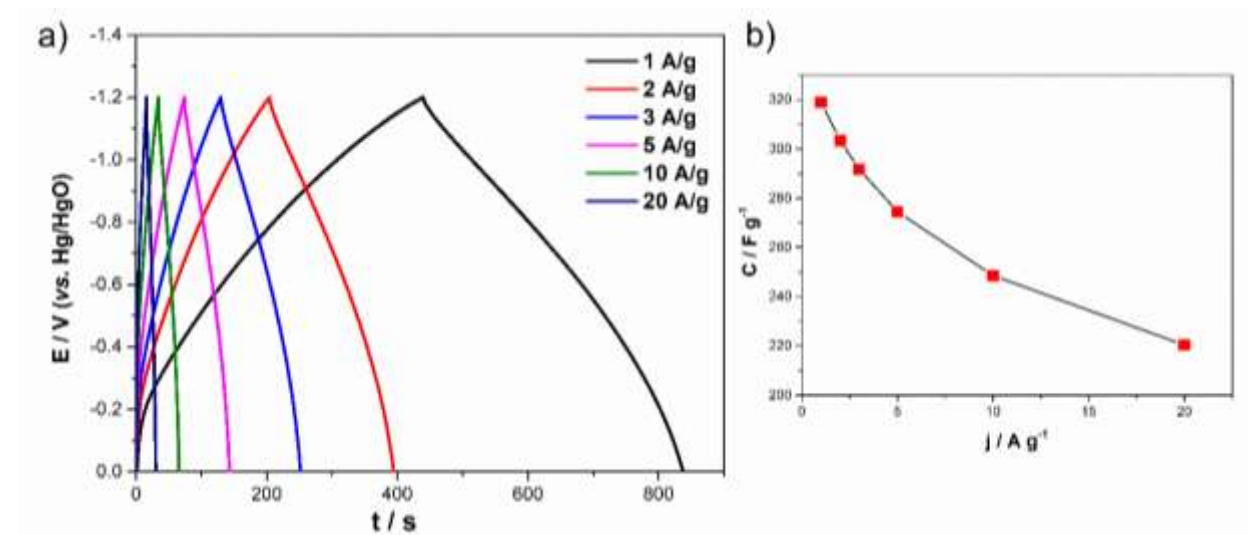


Las curvas GCD para el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ se muestran en la **Figura 41a**. Se evidencia el comportamiento mixto para materiales pseudocapacitivos, con una baja caída de corriente eléctrica al cambiar un ciclo de carga a descarga asociado a bajas resistencias del material. Para 1 A g^{-1} ,

exhibe elevados tiempos de carga y descarga, siendo de 439 y 407 s, respectivamente. En la **Figura 41b** se muestran las capacitancias para el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$, siendo de 319 F g^{-1} para 1 A g^{-1} .

Figura 41

Curvas de carga-descarga en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ para fibras de carbono modificadas con óxido de grafeno reducido y óxido de cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$) a diferentes densidades de corriente.



4.2.2.5 Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales carbonosos y sus modificaciones con óxido de cobalto

A través de la comparación del comportamiento electroquímico y CE de los materiales carbonosos (CF y CF/rGO) y sus modificaciones con óxidos de cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$), se pretende evaluar la influencia de la incorporación de los óxidos de cobalto y rGO en las propiedades electroquímicas de las CF.

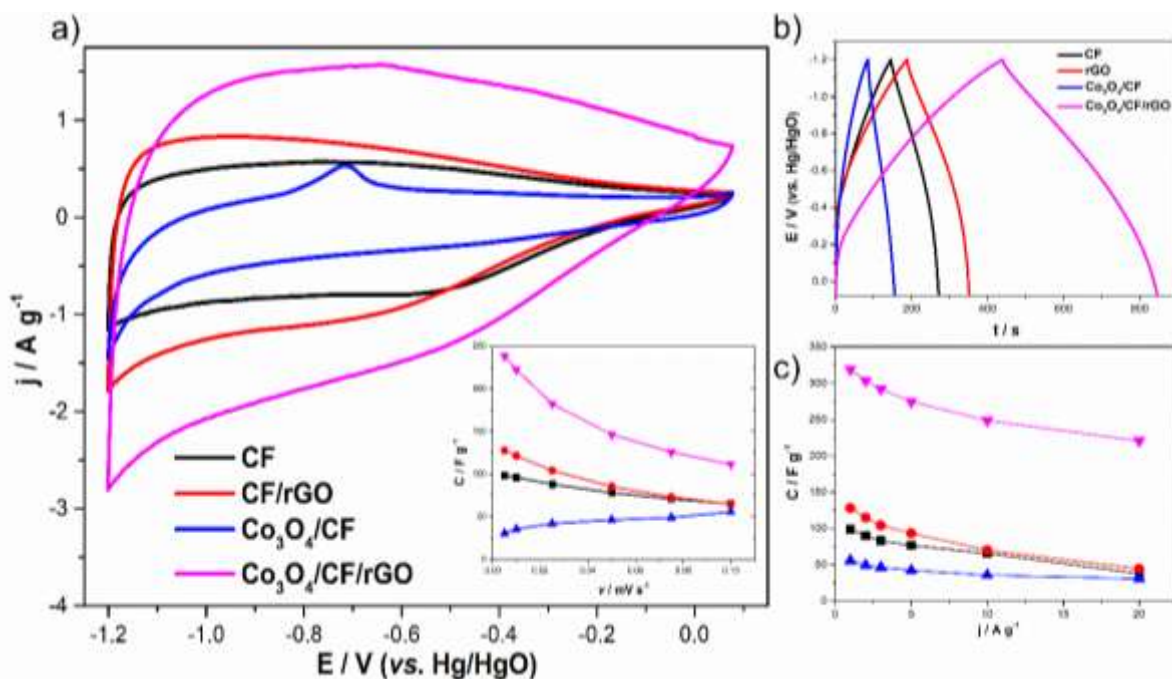
En la **Figura 42a** se muestran las densidades de carga normalizadas con la masa real de cada uno de los materiales, observando que solo la incorporación del Co_3O_4 no es suficiente para mejorar las propiedades electroquímicas de las CF ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$), ya que las corrientes, la carga almacenada y la CE (**Figura 38**) desarrolladas por $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ son menores. Este fenómeno puede relacionarse al proceso de síntesis y características de las CF, pues la incorporación del ZIF-67 se realizó con una técnica de síntesis in situ, la cual influye en gran medida en sus propiedades y

características fisicoquímicas. La baja porosidad (**Figura 29**) y área superficial (**Figura 28**) de las CF probablemente no contribuyeron sustancialmente a la adsorción del ligando orgánico (proceso necesario para que la coordinación con el cobalto y formación del ZIF-67 se de en las CF), dando lugar a la cristalización del material solo de una forma superficial, disminuyendo la porosidad superficial del material debido a la oclusión de los poros de la CF. Además, la **Figura 29c** muestra como la calcinación modifica a la morfología de las CF en presencia de Co_3O_4 . Esto probablemente se debe a que la temperatura y los efectos catalíticos del Co_3O_4 afectaron negativamente las características fisicoquímicas del material, generando posiblemente colapso estructural y/o microporosidad, disminuyendo así la accesibilidad del electrolito a los poros del material para que puedan ocurrir los procesos de transferencia electrónica (T. Y. Chen et al., 2021). Por ello, es necesaria la incorporación de grupos funcionales que sirvan como puente entre el ligando y la estructura carbonosa, esto se logra a través de la funcionalización con rGO, que además de los grupos funcionales y el aumento del desorden estructural **Figura 31**, aumenta el área superficial a $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (**Figura 28**) y la rugosidad de las CF (**Figura 29**).

Para el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ se tienen CE muy superiores a diferentes velocidades de barrido, como se observa en la **Figura 42 inserto**. Esto se evidencia nuevamente en las curvas de carga-descarga (**Figura 42b**) en donde para 5 mV s^{-1} se tienen CE de 98, 128, 75 y 238 F g^{-1} para CF, CF/rGO, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$, respectivamente. Además, para el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$, se mantiene la forma mixta cuasi-triangular, evidenciando su comportamiento pseudocapacitivo con influencias de corrientes capacitivas y de procesos faradaicos a nivel superficial.

Figura 42

a) Comparación de voltamperometrias cíclicas de materiales carbonosos y los modificados con Co_3O_4 (Inset: Capacitancia de materiales carbonosos y los modificados con Co_3O_4 vs velocidad de barrido en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 3er ciclo a 5 mV s^{-1}), b) curvas de carga-descarga para materiales carbonosos y los modificados con Co_3O_4 a diferentes densidades de corriente, 9no ciclo y d) capacitancia específica de materiales carbonosos y los modificados con Co_3O_4 vs densidad de corriente en $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$.



En la **Figura 42c**, se muestra la comparación de las CE calculada por curvas de carga y descarga para los CF (98 F g^{-1}), CF/rGO (128 F g^{-1}), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ (56 F g^{-1}) y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$ (319 F g^{-1}) mostrando un incremento de la capacitancia del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$ de 225 % y 150 % para las CF y CF/rGO, respectivamente, al incorporar los óxidos de cobalto. Este aumento significativo en la CE del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$ en comparación con los materiales de referencia, tanto las CF como las CF/rGO, puede atribuirse a varias mejoras en las propiedades electroquímicas del material resultante. En primer lugar, la incorporación de Co_3O_4 en las CF/rGO aumenta la CE probablemente por las reacciones faradaicas de las especies Co^{2+} y Co^{3+} en su estructura y el aumento de área superficial que genera. Mientras que, la sola incorporación de los rGO en la estructura de las CF aumenta el desorden estructural por la presencia de grupos funcionales oxigenados (**Figura 31b y d**), como los carbonilos, y también el área superficial hasta valores de

150 m² g⁻¹, mientras que la incorporación del Co₃O₄ genera un aumento del área superficial a 290 m² g⁻¹, casi el doble. El efecto sinérgico de ambos genera una mayor cantidad de modos sp³ (**Figura 31d**), seguido de un mayor número de vacantes de oxígeno por las especies oxigenadas incorporadas en la estructura (**Figura 32f**), lo que pueden ser la causa del aumento de la capacidad de almacenamiento de carga.

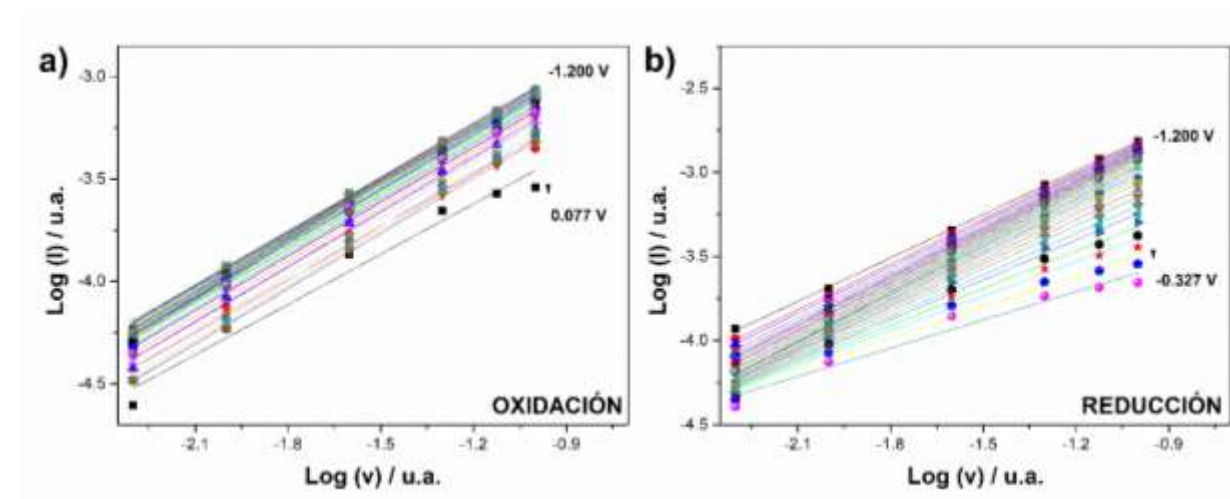
Adicionalmente, a través de las relaciones existentes entre la corriente (I) y el parámetro b, mencionado en la **ecuación 7**, se pueden medir las corrientes a diferentes potenciales para una VC, y al graficar el log(v) vs log(I) por la **ecuación 7** y la **ecuación 9** (John Wang et al., 2007):

$$I(E) = k_1 v + k_2 v^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación (9)}$$

En donde $I(E)$ es la corriente a un potencial determinado, $k_1 v$ es la contribución eléctrica de los efectos capacitivos y $k_2 v^{1/2}$ son las contribuciones eléctricas de los procesos difusionales. A través de ambas ecuaciones y la medición de las corrientes eléctricas a diferentes velocidades de barrido y en diferentes potenciales se construyeron las curvas mostradas en la **Figura 43**.

Figura 43

Log(i) vs Log(v) para la a) reducción y b) oxidación en el rango de -1,2 – 0,077 V para el Co₃O₄/CF/rGO a 3 mol L⁻¹ KOH.



Sin embargo, ambos procesos muestran limitaciones en los extremos, para el caso del proceso de oxidación el análisis para potenciales menores a -1,1 V no fue posible debido a que la cinética de transferencia electrónica fue muy alta, por lo que las corrientes desarrolladas a diferentes velocidades terminan solapándose. El mismo fenómeno se observó para el proceso de reducción a potenciales mayores a -0,327 V. A través de la **Figura 43** y por regresión lineal se pueden determinar las pendientes de las curvas de $\text{Log}(I)$ vs $\text{Log}(v)$, una pendiente (b) de 1 indica corrientes producidas por efectos capacitivos, mientras que pendientes de 0,5 indican corrientes faradaicas relacionadas a procesos difusionales y no difusionales (pseudocapacitivas) (Schoetz et al., 2022). Por lo que al considerar que el valor de 1 es 100 % capacitivo y 0,5 es 100 % faradaico, se calculan las contribuciones eléctricas de los efectos capacitivos mostradas en las **Tabla 10** y **Tabla 11**.

Tabla 10

Cálculo de corrientes capacitivas de oxidación en función al parámetro b.

OXIDACIÓN					
Potencial (V)	Pendiente (b)	%I capacitiva	%I difusional	I pico a 5 mV/s (mA)	I capacitiva (mA)
-1.100	0.82	63.72	36.28	2.47E-05	1.58E-05
-1.064	0.86	72.81	27.19	3.29E-05	2.39E-05
-1.032	0.89	78.19	100.00	3.78E-05	2.95E-05
-1.000	0.89	77.93	100.00	4.43E-05	3.45E-05
-0.967	0.88	76.47	100.00	4.92E-05	3.76E-05
-0.928	0.89	78.82	100.00	5.08E-05	4.00E-05
-0.900	0.90	79.38	20.62	5.24E-05	4.16E-05
-0.864	0.91	81.68	18.32	5.24E-05	4.28E-05
-0.830	0.91	81.27	18.73	5.40E-05	4.39E-05
-0.798	0.90	79.25	20.75	5.73E-05	4.54E-05
-0.765	0.90	80.78	19.22	5.57E-05	4.50E-05
-0.732	0.89	77.19	22.81	6.06E-05	4.67E-05
-0.696	0.88	75.92	24.08	6.22E-05	4.72E-05
-0.665	0.88	75.34	24.66	6.22E-05	4.69E-05
-0.632	0.88	76.57	23.43	6.06E-05	4.64E-05
-0.600	0.89	77.87	22.13	5.89E-05	4.59E-05
-0.560	0.89	77.58	22.42	5.89E-05	4.57E-05
-0.530	0.90	80.14	19.86	5.57E-05	4.46E-05
-0.494	0.90	79.99	20.01	5.40E-05	4.32E-05

-0.467	0.90	79.53	20.47	5.40E-05	4.30E-05
-0.428	0.89	78.25	21.75	5.40E-05	4.23E-05
-0.398	0.90	80.77	19.23	5.08E-05	4.10E-05
-0.362	0.90	79.20	20.80	5.08E-05	4.02E-05
-0.327	0.88	76.33	23.67	5.08E-05	3.88E-05
-0.298	0.89	78.55	21.45	4.75E-05	3.73E-05
-0.266	0.88	76.31	23.69	4.75E-05	3.63E-05
-0.233	0.90	79.12	20.88	4.43E-05	3.50E-05
-0.196	0.89	77.48	22.52	4.43E-05	3.43E-05
-0.165	0.90	79.38	20.62	4.10E-05	3.26E-05
-0.129	0.90	80.27	19.73	3.94E-05	3.16E-05
-0.098	0.91	81.29	18.71	3.78E-05	3.07E-05
-0.065	0.91	82.16	17.84	3.61E-05	2.97E-05
-0.029	0.93	85.04	14.96	3.29E-05	2.79E-05
0.001	0.92	83.19	16.81	3.29E-05	2.73E-05
0.036	0.91	82.12	17.88	3.29E-05	2.70E-05
0.068	0.90	80.01	19.99	3.29E-05	2.63E-05

Tabla 11

Cálculo de corrientes capacitivas de reducción en función al parámetro b.

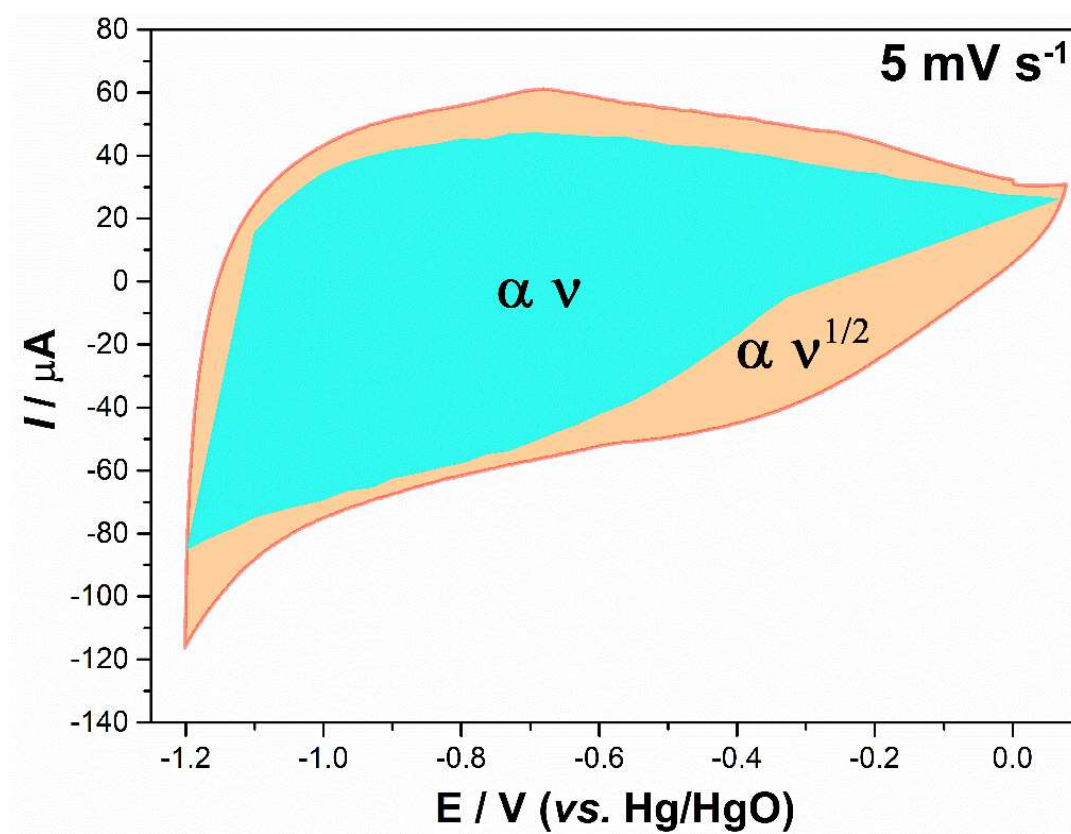
REDUCCIÓN					
Potencial (V)	Pendiente (b)	%I capacitiva	% I difusional	I pico a 5 mV/s (mA)	I capacitiva (mA)
-1.200	0.864	72.78	27.22	-1.17E-04	-8.52E-05
-1.165	0.898	79.57	20.43	-1.02E-04	-8.14E-05
-1.130	0.908	81.63	18.37	-9.58E-05	-7.82E-05
-1.100	0.927	85.47	14.53	-8.77E-05	-7.50E-05
-1.064	0.940	87.92	12.08	-8.28E-05	-7.28E-05
-1.032	0.947	89.31	10.69	-7.96E-05	-7.10E-05
-1.000	0.946	89.13	10.87	-7.79E-05	-6.94E-05
-0.967	0.956	91.18	8.82	-7.30E-05	-6.66E-05
-0.928	0.958	91.52	8.48	-7.14E-05	-6.53E-05
-0.900	0.970	93.92	6.08	-6.65E-05	-6.25E-05
-0.864	0.969	93.86	6.14	-6.49E-05	-6.09E-05
-0.830	0.979	95.77	4.23	-6.16E-05	-5.90E-05
-0.798	0.968	93.59	6.41	-6.16E-05	-5.77E-05
-0.765	0.958	91.53	8.47	-6.00E-05	-5.49E-05
-0.732	0.949	89.79	10.21	-6.00E-05	-5.39E-05
-0.696	0.948	89.60	10.40	-5.67E-05	-5.08E-05
-0.665	0.936	87.26	12.74	-5.51E-05	-4.81E-05
-0.632	0.925	85.08	14.92	-5.35E-05	-4.55E-05

-0.600	0.906	81.23	18.77	-5.18E-05	-4.21E-05
-0.560	0.874	74.71	25.29	-5.19E-05	-3.87E-05
-0.530	0.852	70.41	29.59	-5.02E-05	-3.54E-05
-0.494	0.816	63.20	36.80	-4.86E-05	-3.07E-05
-0.467	0.787	57.46	42.54	-4.70E-05	-2.70E-05
-0.428	0.734	46.88	53.12	-4.53E-05	-2.13E-05
-0.398	0.684	36.82	63.18	-4.53E-05	-1.67E-05
-0.362	0.617	23.33	76.67	-4.37E-05	-1.02E-05
-0.327	0.561	12.16	87.84	-4.04E-05	-4.92E-06

La contribución eléctrica de los efectos capacitivos a diferentes potenciales se puede observar en la **Figura 44**, mostrando que para el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$, aproximadamente el 70 % de la corriente es atribuible a procesos de naturaleza capacitiva. Es decir, este comportamiento refleja la capacidad del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ para almacenar carga eléctrica a través de mecanismos electroestáticos en las interfaces. Mientras que, el 30 % de la corriente restante se asocia con procesos faradaicos controlados por procesos limitados por difusión y no limitados por difusión o pseudocapacitivos, involucrando reacciones redox rápidas que contribuyen al almacenamiento energético del sistema y destacando que probablemente el aumento de la CE del material final se deba a un efecto sinérgico entre sus propiedades capacitivas y pseudocapacitivas.

Figura 44

Corrientes de efectos capacitivos (celeste) y corriente total (naranja) para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$.



Conclusiones

Se realizó la síntesis del ZIF-67 por el método de temperatura ambiente y su calcinación para la obtención de óxidos de cobalto (Co_3O_4) evaluando parámetros como tiempo, rampa de calentamiento y temperatura. Se identificó que las condiciones óptimas para la obtención del Co_3O_4 son de $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h a $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. El análisis estructural y fisicoquímico evidencia la formación del ZIF-67 por las técnicas de espectroscopia IR, Raman, difracción de rayos X y SEM-EDS. Estas técnicas confirmaron la formación del ZIF-67 a través de la presencia de enlaces Co-N relacionados a la coordinación del Co con 2-metilimidazol, además de la estructura cristalina asociada al ZIF-67 con un pico de máxima intensidad asociado al plano (011) y la presencia de especies $\text{Co}^{2+/3+}$ a través de sus espectros Raman y XPS Co2p. Para el Co_3O_4 , la espectroscopia Raman muestra los modos vibracionales E_g y F_{2g} , atribuidos a las vibraciones combinadas de los sitios octaédricos y tetraédricos del Co en la estructura del Co_3O_4 , mientras que los patrones de difracción de rayos X revelan los planos de reflexión típicos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) y (622). La caracterización electroquímica del Co_3O_4 muestra que puede alcanzar capacitancias específicas (CE) de $186,3\text{ F g}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} y de $179,5\text{ F g}^{-1}$ a 1 A g^{-1} , medida por curvas VC y GCD, respectivamente, con un 92 % de retención de CE luego de 100 ciclos. El excelente comportamiento electroquímico se atribuye a la buena conductividad eléctrica del material, la difusión iónica efectiva del electrolito y la estabilidad estructural.

La incorporación de los Co_3O_4 en fibras de carbono (CF) con rGO (CF/rGO) resulta en un aumento significativo del área superficial específica del material, alcanzando $290\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, lo que representa un incremento del 93% respecto a las CF/rGO. Además, se observa un aumento en la rugosidad superficial y el grado de grafitización de la estructura carbonosa, con el aumento de modos vibracionales sp^2 debido al tratamiento térmico y el comportamiento catalítico del Co. El $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$ presenta una relación molar de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de 3,3; con un alto contenido de vacantes de oxígeno alcanzando el 66,5 % con respecto al total de oxígeno, a diferencia del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ con solo un 7,9 %.

La caracterización electroquímica en $3\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$ mediante curvas GCD a 1 A g^{-1} , muestra CE de 98 F g^{-1} , 128 F g^{-1} , 56 F g^{-1} y 319 F g^{-1} para CF, CF/rGO, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF/rGO}$, respectivamente. En VC a 5 mV s^{-1} se obtienen CE de 98, 128, 75 y 238 F g^{-1} para

los mismos materiales. La incorporación de Co_3O_4 resulta en aumentos de 225 % y 150 % en la CE en comparación con CF y CF/rGO, respectivamente. Este aumento se atribuye a las corrientes mixtas desarrolladas por el material, de las cuales el 70 % corresponde a corrientes de naturaleza capacitiva y el resto a procesos mixtos difusionales, asociados con pseudocapacitancia. Además, las propiedades texturales del material contribuyen significativamente a mejorar la transferencia de carga y la difusión iónica durante los procesos de carga y descarga.

La alta carga almacenada, las corrientes generadas y la CE del $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$ sugieren que este material tiene un gran potencial para su aplicación en dispositivos electroquímicos de alta capacidad y rendimiento, como supercapacitores. Además, la metodología de síntesis empleada ofrece una ruta prometedora para la preparación de materiales compuestos con propiedades electroquímicas mejoradas, lo que contribuye al avance en el desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía más eficientes y sostenibles.

Recomendaciones

Para evaluar los diferentes mecanismos y procesos electroquímicos en el $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}/\text{rGO}$, se recomienda realizar espectroscopia de impedancia electroquímica, además de la construcción de una celda de dos electrodos para el cálculo de diferentes parámetros que puedan mostrar más propiedades del material con respecto a su aplicación como electrodo en supercapacitores, tales como densidad de energía, eficiencia coulombica, estabilidad frente a ciclos de carga y descarga, entre otros.

Referencias

- Abdelfattah, A., Ahmed, F. M., Mohamed, L. Z., & Selim, A. M. (2024). Mechanochemical enhancement in electrode materials via silver-embedded reduced graphene oxide and cobalt oxide nanostructure for supercapacitor applications. *Ionics*, 30(3), 1735–1748. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05385-9>
- Ahmad, R., Khan, U. A., Iqbal, N., & Noor, T. (2020). Zeolitic imidazolate framework (ZIF)-derived porous carbon materials for supercapacitors: An overview. *RSC Advances*, 10(71), 43733–43750. <https://doi.org/10.1039/d0ra08560j>
- Al, S. A., & Nasser, H. (2022). *Metal-organic frameworks (MOFs) -derived Co 3 O 4 @ N-doped carbon as an electrode materials for supercapacitor b ZIF-67 Co 3 O 4 @ N-doped C*. 55(August).
- Alsharaeh, E., Mussa, Y., Ahmed, F., Aldawsari, Y., Al-Hindawi, M., & Sing, G. K. (2016). Novel route for the preparation of cobalt oxide nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites and their antibacterial activities. *Ceramics International*, 42(2), 3407–3410. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.135>
- Arias-pinedo, O. M., López, E. O., Monje, I. E., Soria-martínez, R., Bazan-aguilar, A., Alfredo, C., Caycho, L., Ángel, G., & Baena-moncada, A. M. (2024). Cotton pads-derived carbon materials / reduced graphene oxide modified with polypyrrole for electrode of supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 94, 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.025>
- Arjunan, A., Ramasamy, S., Kim, J., & Kim, S. K. (2023). Co₃O₄ nanoparticles-embedded nitrogen-doped porous carbon spheres for high-energy hybrid supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Storage*, 68(March), 107758. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107758>
- Bahadur, D., Rathoure, A. K., & Singh, A. (2021). ScienceDirect Investigation of surface interaction in rGO-CdS photocatalyst for hydrogen production : An insight from XPS studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(53), 26757–26769. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.173>

- Bernicola, M. del P., Lounasvuori, M., Padilla-Pantoja, J., Santiso, J., Debiemme-Chouvy, C., Perrot, H., Petit, T., Garrido, J. A., & del Corro, E. (2024). On the Electrochemical Activation of Nanoporous Reduced Graphene Oxide Electrodes Studied by In Situ/Operando Electrochemical Techniques. *Advanced Functional Materials*, n/a(n/a), 2408441. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202408441>
- Bhangare, B., Ramgir, N. S., Jagtap, S., Debnath, A. K., & Muthe, K. P. (2019). Applied Surface Science XPS and Kelvin probe studies of SnO₂ / RGO nanohybrids based NO₂ sensors. *Applied Surface Science*, 487(May), 918–929. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.176>
- Bhaumik, A., Haque, A., Taufique, M. F. N., Karnati, P., Patel, R., Nath, M., & Ghosh, K. (2017). *Journal of Material Sciences & Engineering Reduced Graphene Oxide Thin Films with Very Large Charge Carrier Mobility Using Pulsed Laser Deposition*. 6(4). <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000364>
- Bibi, S., Pervaiz, E., & Ali, M. (2021). Synthesis and applications of metal oxide derivatives of ZIF-67: a mini-review. *Chemical Papers*, 75(6), 2253–2275. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01473-y>
- Bijesh, P., Selvaraj, V., & Andal, V. (2021). A review on synthesis and applications of nano metal Oxide/porous carbon composite. *Materials Today: Proceedings*, 55, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.163>
- Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T., & Aurbach, D. (2017). Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12653–12672. <https://doi.org/10.1039/c7ta00863e>
- Carnegie, R., Gotham, D., Nderitu, D., & Preckel, P. V. (2013). Utility scale energy storage systems. *State Utility Forecasting Group. Purdue University, I.*
- Carson, G. A., Nassir, M. H., Langell, M. A., Carson, G. A., Nassir, M. H., & Langell, M. A. (2014). *Epitaxial growth of Co₃O₄ on CoO (100) Epitaxial growth of Co₃O₄ on CoO (100)*. 1637(100). <https://doi.org/10.1116/1.580310>
- Carter, D. A., & Pemberton, J. E. (1997). Raman spectroscopy and vibrational assignments of 1- and 2-methylimidazole. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(12), 939–946.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199712\)28:12<939::AID-JRS186>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199712)28:12<939::AID-JRS186>3.0.CO;2-R)

- Chen, H., & Wang, J. (2021). *MOF-derived Co₃O₄-C @ FeOOH as an efficient catalyst for catalytic ozonation of norfloxacin*. 403(July 2020).
- Chen, T.-Y., Kuo, T.-R., Yougbaré, S., Lin, L.-Y., & Xiao, C.-Y. (2022). Novel direct growth of ZIF-67 derived Co₃O₄ and N-doped carbon composites on carbon cloth as supercapacitor electrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 608, 493–503. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.198>
- Chen, T. Y., Lin, L. Y., Geng, D. S., & Lee, P. Y. (2021). Systematic synthesis of ZIF-67 derived Co₃O₄ and N-doped carbon composite for supercapacitors via successive oxidation and carbonization. *Electrochimica Acta*, 376, 137986. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137986>
- Chodankar, N. R., Pham, H. D., Nanjundan, A. K., Fernando, J. F. S., Jayaramulu, K., Golberg, D., Han, Y. K., & Dubal, D. P. (2020). True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small*, 16(37), 1–35. <https://doi.org/10.1002/smll.202002806>
- Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. (2006). Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, 44(9), 1624–1652.
- Conway, B. E. (1991). Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *Proceedings of the International Power Sources Symposium*, 319–327. <https://doi.org/10.1149/1.2085829>
- Deng, X., Li, J., Zhu, S., He, F., He, C., Liu, E., Shi, C., Li, Q., & Zhao, N. (2017). Metal–organic frameworks-derived honeycomb-like Co₃O₄/three-dimensional graphene networks/Ni foam hybrid as a binder-free electrode for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.096>
- Dhiman, N., Sharma, V., & Ghosh, S. (2023). Perspective on Biomass-Based Cotton-Derived Nanocarbon for Multifunctional Energy Storage and Harvesting Applications. *ACS Applied Electronic Materials*, 5(4), 1970–1991. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00022>
- Ding, Q., Gou, L., Wei, D., Xu, D., Fan, W., & Shi, W. (2021). *ScienceDirect Metal-organic*

framework derived Co₃O₄ / TiO₂ heterostructure nanoarrays for promote photoelectrochemical water splitting. 6.

Dos Santos, J. H. Z. (2018). Hybrid Silica Aerogel. *Materials Research Foundations*, 84.

Drache, F., Bon, V., Senkovska, I., Getzschmann, J., & Kaskel, S. (2016). *The modulator driven polymorphism of Zr (IV) based metal – organic frameworks.* Iv, 2–11.

Duan, C., Yu, Y., & Hu, H. (2022). Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis. *Green Energy & Environment*, 7(1), 3–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.023>

Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V., & Gomez-Romero, P. (2015). Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1777–1790.

Dubal, D. P., Gund, G. S., Holze, R., & Lokhande, C. D. (2013). Mild chemical strategy to grow micro-roses and micro-woolen like arranged CuO nanosheets for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 242, 687–698.

Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., Keefe, M. O., & Yaghi, O. M. (2001). *Modular Chemistry : Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal - Organic Carboxylate Frameworks.* 34(4), 319–330.

Fan, L. Z., Chen, T. T., Song, W. L., Li, X., & Zhang, S. (2015). High nitrogen-containing cotton derived 3D porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors. *Scientific Reports*, 5(August), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep15388>

Fang, M., Xu, W., Han, S., Cao, P., & Xu, W. (2021). *MATERIALS CHEMISTRY FRONTIERS Enhanced urea oxidization electrocatalysis on spinel cobalt oxide nanowires via on-site electrochemical defect engineering †.* 3717–3724. <https://doi.org/10.1039/d0qm01119c>

Feng, X., & Carreon, M. A. (2015). Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. *Journal of Crystal Growth*, 418, 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.064>

Fernández, J. A., Tennison, S., Kozynchenko, O., Rubiera, F., Stoeckli, F., & Centeno, T. A. (2009). Effect of mesoporosity on specific capacitance of carbons. *Carbon*, 47(6), 1598–

1604. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.012>
- Fleker, O., Borenstein, A., Lavi, R., Benisvy, L., Ruthstein, S., & Aurbach, D. (2016). Preparation and properties of metal organic framework/activated carbon composite materials. *Langmuir*, 32(19), 4935–4944.
- Frackowiak, E., Abbas, Q., & Béguin, F. (2013). Carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 22(2), 226–240. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60028-5)
- Fujiwara, Y., Horike, S., Kongpatpanich, K., Sugiyama, T., Tabori, N., Nishihara, H., & Kitagawa, S. (2015). Control of pore distribution of porous carbons derived from Mg²⁺ porous coordination polymers. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2(5), 473–476.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, a O., Snurr, R. Q., O’Keeffe, M., Kim, J., & Yaghi, O. M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks-supporting information. *Science (New York, N.Y.)*, 329(5990), 424–428. <https://doi.org/10.1126/science.1192160>
- Gai, L.-X., Wang, W.-Q., Wu, X., Su, X.-J., & Yang, F.-C. (2019). NIR absorbing reduced graphene oxide for photothermal radiotherapy for treatment of esophageal cancer. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 194, 188–193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.03.014>
- Gayathri, S., Arunkumar, P., & Han, J. H. (2021). Scanty graphene-driven phase control and heteroatom functionalization of ZIF-67-derived CoP-draped N-doped carbon/graphene as a hybrid electrode for high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 1136–1148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.096>
- Guo, X., Xing, T., Lou, Y., & Chen, J. (2016). *Journal of Solid State Chemistry Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution*. 235(3), 107–112.
- Gür, T. M. (2018). Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy & Environmental Science*, 11(10), 2696–2767. <https://doi.org/10.1039/C8EE01419A>
- Hall, P. J., & Bain, E. J. (2008). Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy*, 36(12), 4352–4355. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.037>

- Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C. (2006). Supercapacitors: A brief overview. *The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA*, 1–34.
- Heimböckel, R., Hoffmann, F., & Fröba, M. (2019). Insights into the influence of the pore size and surface area of activated carbons on the energy storage of electric double layer capacitors with a new potentially universally applicable capacitor model. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(6), 3122–3133.
- Ho, M. Y., Khiew, P. S., Isa, D., Tan, T. K., Chiu, W. S., & Chia, C. H. (2014). A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano*, 9(06), 1430002.
- Hu, H., Yan, M., Jiang, J., Huang, A., Cai, S., Lan, L., Ye, K., Chen, D., Tang, K., Zuo, Q., Zeng, Y., Tang, W., Fu, J., Jiang, C., Wang, Y., Yan, Z., He, X., Qiao, L., & Zhao, Y. (2024). A state-of-the-art review on biomass-derived carbon materials for supercapacitor applications: From precursor selection to design optimization. *Science of the Total Environment*, 912(September 2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169141>
- Jain, A., Jayaraman, S., Ulaganathan, M., Balasubramanian, R., Aravindan, V., Srinivasan, M. P., & Madhavi, S. (2017). Highly mesoporous carbon from Teak wood sawdust as prospective electrode for the construction of high energy Li-ion capacitors. *Electrochimica Acta*, 228, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.060>
- Jiang, W., Li, L., Pan, J., Senthil, R. A., Jin, X., Cai, J., Wang, J., & Liu, X. (2019). Hollow-tubular porous carbon derived from cotton with high productivity for enhanced performance supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 438(April), 226936. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226936>
- Kaskel, S. (2016). *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks. Synthesis, characterization, and applications*. (Wiley-VCH).
- Kausar, A. (2019). Polymer and modified chitosan-based nanocomposite: impending material for technical application. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(9), 934–947.
- Khan, H. A., Tawalbeh, M., Aljawrneh, B., Abuwatfa, W., Al-Othman, A., Sadeghifar, H., & Olabi, A. G. (2024). A comprehensive review on supercapacitors: Their promise to flexibility, high temperature, materials, design, and challenges. *Energy*, 295(October 2023), 131043.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131043>

- Kim, J., Young, C., Lee, J., Heo, Y. U., Park, M. S., Hossain, M. S. A., Yamauchi, Y., & Kim, J. H. (2017). Nanoarchitecture of MOF-derived nanoporous functional composites for hybrid supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(29), 15065–15072. <https://doi.org/10.1039/c7ta03356g>
- Koohi-Fayegh, S., & Rosen, M. A. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27(July 2019), 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- Leite, M. M., Martins, V. L., Vichi, F. M., & Torresi, R. M. (2020). Electrochimica Acta Electrochemistry of sodium titanate nanotubes as a negative electrode for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 331, 135422. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135422>
- Li, B., Igawa, K., Chai, J., Chen, Y., Wang, Y., Fam, D. W., Tham, N. N., An, T., Konno, T., Sng, A., Liu, Z., Zhang, H., & Zong, Y. (2020). String of pyrolyzed ZIF-67 particles on carbon fibers for high-performance electrocatalysis. *Energy Storage Materials*, 25, 137–144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.10.021>
- Li, M., & Dincă, M. (2011). Reductive electrosynthesis of crystalline metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 133(33), 12926–12929. <https://doi.org/10.1021/ja2041546>
- Liu, J., Wang, X., Gao, J., Zhang, Y., Lu, Q., & Liu, M. (2016). Hollow porous carbon spheres with hierarchical nanoarchitecture for application of the high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 211, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.217>
- Liu, Y., Xu, X., Shao, Z., & Jiang, S. P. (2020). Metal-organic frameworks derived porous carbon, metal oxides and metal sulfides-based compounds for supercapacitors application. *Energy Storage Materials*, 26, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.019>
- Liu, Z., Xiao, Z., Luo, G., Chen, R., Dong, C., Chen, X., Cen, J., Yang, H., Wang, Y., Su, D., Li, Y., & Wang, S. (2019). Defects-Induced In-Plane Heterophase in Cobalt Oxide Nanosheets for Oxygen Evolution Reaction. 1904903, 1–8. <https://doi.org/10.1002/sml.201904903>
- Lu, C. M., Liu, J., Xiao, K., & Harris, A. T. (2010). Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and

- its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.067>
- Lu, C., Tian, M., Zheng, X., Wei, C., Rummeli, M. H., Strasser, P., & Yang, R. (2022). Cotton pad derived 3D lithiophilic carbon host for robust Li metal anode: In-situ generated ionic conductive Li₃N protective decoration. *Chemical Engineering Journal*, 430(P1), 132722. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132722>
- Lu, Y., Deng, B., Liu, Y., Wang, J., Tu, Z., Lu, J., Xiao, X., & Xu, G. (2021). Nanostructured Co₃O₄ for achieving high-performance supercapacitor. *Materials Letters*, 285(3), 129101. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129101>
- Lv, H., Zhang, X., Wang, F., Lv, G., Yu, T., Lv, M., Wang, J., Zhai, Y., & Hu, J. (2020). ZIF-67-assisted construction of hollow core/shell cactus-like MnNiCo trimetal electrodes and Co, N dual-doped carbon electrodes for high-performance hybrid supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(28), 14287–14298. <https://doi.org/10.1039/d0ta05062h>
- M.S. DRESSELHAUS. (2000). *The Physics of Fullerene - Based and Fullerene* - (Kluwer (ed.)).
- Ma, X., Li, Y., Shen, B., Zhang, L., Chen, Z., Liu, Y., Zhai, W., & Zheng, W. (2018). Carbon Composite Networks with Ultrathin Skin Layers of Graphene Film for Exceptional Electromagnetic Interference Shielding [Research-article]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(44), 38255–38263. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15545>
- María del Rosario Sun-Kou , Fabiola Bravo Hualpa, R. B. S., & Gino Picasso Escobar, C. S. (2014). Síntesis, caracterización y aplicación de armazones metal orgánicos en la adsorción de Dimetilamina. *Sociedad Química Del Perú*, 80(2), 85–96.
- Mendez Garces, E., Morocho, A. F., & Arrobo, E. (2020). Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico , análisis comparativo mediante herramientas computacionales d e simulación aplicadas. *Espacios*, 41(14), 0–13.
- Mohammadi, A., & Mehrpooya, M. (2018). A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources. *Energy*, 158, 632–655. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.073>
- Moreno-Castilla, C., & Maldonado-Hódar, F. J. (2005). Carbon aerogels for catalysis applications:

- An overview. *Carbon*, 43(3), 455–465.
- Mukhiya, T., Tiwari, A. P., Chhetri, K., Kim, T., Dahal, B., Muthurasu, A., & Kim, H. Y. (2021). A metal–organic framework derived cobalt oxide/nitrogen-doped carbon nanotube nanotentacles on electrospun carbon nanofiber for electrochemical energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 420(P1), 129679. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129679>
- Mulyati, T. A., Ediati, R., & Rosyidah, A. (2015). Influence of solvothermal temperatures and times on crystallinity and morphology of MOF-5. *Indonesian Journal of Chemistry*, 15(2), 101–107. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84937950057&partnerID=40&md5=9ce418951904b94384af39ba1f3627e5>
- Muralee Gopi, C. V. V., Vinodh, R., Sambasivam, S., Obaidat, I. M., & Kim, H. J. (2020). Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications. *Journal of Energy Storage*, 27(October 2019), 101035. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101035>
- Muzaffar, A., Ahamed, M. B., & Hussain, C. M. (2024). Green supercapacitors: Latest developments and perspectives in the pursuit of sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 195, 114324. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114324>
- Najib, S., & Erdem, E. (2019). Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review. *Nanoscale Advances*, 1(8), 2817–2827. <https://doi.org/10.1039/c9na00345b>
- Nasalevich, M. A., van der Veen, M., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2014). Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges. *CrystEngComm*, 16(23), 4919–4926. <https://doi.org/10.1039/C4CE00032C>
- Otárola, R., Rudnick, H., & Valdovinos, F. (2008). Almacenamiento de Energía: Desarrollos Tecnológicos y Costos. *Pontificia Universidad Católica de Chile*.
- Panahi, M., Ghorbani, M., & Soleimani Lashkenari, M. (2022). Construction of CO₃O₄ derived ZIF/GO electrode for outstanding stability in supercapacitors devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(16), 9800–9809. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.035>
- Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>

- Prasad, J., & Tripathi, R. K. (2018). Plant Microbial Fuel Cell Energy Harvesting Boost Converter with/without the Super Capacitor. *Majlesi Journal of Mechatronic Systems*, 7(4), 7–13.
- Qian, J., Sun, F., & Qin, L. (2012). Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*, 82(2012), 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>
- Qu, K., Sun, Z., Shi, C., Wang, W., Xiao, L., Tian, J., Huang, Z., & Guo, Z. (2021). Dual-acting cellulose nanocomposites filled with carbon nanotubes and zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67)–derived polyhedral porous Co₃O₄ for symmetric supercapacitors. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4(3), 670–683. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00293-2>
- Rabani, I., Yoo, J., Kim, H. S., Lam, D. Van, Hussain, S., Karuppasamy, K., & Seo, Y. S. (2021). Highly dispersive Co₃O₄nanoparticles incorporated into a cellulose nanofiber for a high-performance flexible supercapacitor. *Nanoscale*, 13(1), 355–370. <https://doi.org/10.1039/d0nr06982e>
- Rahman, M. M., Oni, A. O., Gemechu, E., & Kumar, A. (2020). Assessment of energy storage technologies: A review. *Energy Conversion and Management*, 223, 113295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113295>
- Reddy, A. L. M., & Ramaprabhu, S. (2007). Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(21), 7727–7734.
- Saleem, H., Haneef, M., & Abbasi, H. Y. (2018). Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 204, 1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.020>
- Salunkhe, R. R., Kamachi, Y., Torad, N. L., Hwang, S. M., Sun, Z., Dou, S. X., Kim, J. H., & Yamauchi, Y. (2014). Fabrication of symmetric supercapacitors based on MOF-derived nanoporous carbons. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(46), 19848–19854.
- Salunkhe, R. R., Tang, J., Kamachi, Y., Nakato, T., Kim, J. H., & Yamauchi, Y. (2015).

- Asymmetric Supercapacitors Using 3D Nanoporous Carbon and Cobalt Oxide Electrodes Synthesized from a Single Metal-Organic Framework. *ACS Nano*, 9(6), 6288–6296. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01790>
- Saraf, M., Rajak, R., & Mobin, S. M. (2019). MOF Derived High Surface Area Enabled Porous Co₃O₄ Nanoparticles for Supercapacitors. *ChemistrySelect*, 4(27), 8142–8149. <https://doi.org/10.1002/slct.201901652>
- Schoetz, T., Gordon, L. W., Ivanov, S., Bund, A., Mandler, D., & Messinger, R. J. (2022). Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. *Electrochimica Acta*, 412(February), 140072. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140072>
- Serp, P., Corrias, M., & Kalck, P. (2003). *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. 253, 337–358. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00549-0)
- Shahriary, L., & Athawale, A. a. (2014). Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02(01), 58–63.
- Sharma, S., & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 5(March), 100885. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100885>
- Sheberla, D., Bachman, J. C., Elias, J. S., Sun, C. J., Shao-Horn, Y., & Dincă, M. (2017). Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nature Materials*, 16(2), 220–224. <https://doi.org/10.1038/nmat4766>
- Sheka, E. F., Golubev, Y. A., & Popova, N. A. (2020). Graphene domain signature of raman spectra of sp² amorphous carbons. *Nanomaterials*, 10(10), 1–22. <https://doi.org/10.3390/nano10102021>
- Sheng, W., Hanbo, W., Dongyu, P., Ziming, W., Zhitian, F., Mingrui, Y., Kechang, L., & Haiyan, L. (2024). Co₃O₄ nanowire modified with carbon nanotubes to be used as improved asymmetric supercapacitor electrode. *Surfaces and Interfaces*, 46(January), 104049. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104049>
- Shu, T., Wang, H., Li, Q., Feng, Z., Wei, F., Yao, K. X., Sun, Z., Qi, J., & Sui, Y. (2021). Highly

- stable Co₃O₄ nanoparticles/carbon nanosheets array derived from flake-like ZIF-67 as an advanced electrode for supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 419(February), 129631. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129631>
- Sun, H., Xu, Z., & Gao, C. (2013). Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Advanced Materials*, 25(18), 2554–2560.
- Sun, X., Keywanlu, M., & Tayebee, R. (2021). Experimental and molecular dynamics simulation study on the delivery of some common drugs by ZIF-67, ZIF-90, and ZIF-8 zeolitic imidazolate frameworks. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(11), 1–13. <https://doi.org/10.1002/aoc.6377>
- Sun, Z., Huang, F., Sui, Y., Wei, F., Qi, J., Meng, Q., Hu, H., & He, Y. (2017). Cobalt oxide composites derived from zeolitic imidazolate framework for high-performance supercapacitor electrode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(18), 14019–14025. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7252-4>
- Sundriyal, S., Kaur, H., Bhardwaj, S. K., Mishra, S., Kim, K. H., & Deep, A. (2018). Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 369, 15–38. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.018>
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Padma Suvarna, R. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1495(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>
- Thapliyal, V., Alabdulkarim, M. E., Whelan, D. R., Mainali, B., & Maxwell, J. L. (2022). A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. *Diamond and Related Materials*, 127(February). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-1117>
- Treifeldt, J. E. Von, Firestein, K. L., Joseph, F. S., Zhang, C., Siriwardena, D. P., Lewis, M., & Golberg, D. V. (2020). Size-controlled synthesis of copper oxide nanoparticles with a

- supercritical hydrothermal synthesis method. *Materials & Design*, 109403. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.119803>
- Umemura, A., Diring, S., Furukawa, S., Uehara, H., Tsuruoka, T., & Kitagawa, S. (2011). Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15506–15513. <https://doi.org/10.1021/ja204233q>
- Vangari, M., Pryor, T., & Jiang, L. (2013). Supercapacitors: review of materials and fabrication methods. *Journal of Energy Engineering*, 139(2), 72–79.
- Wang, B., Luo, S., Ai, Y., Yao, Y., Zhang, S., Huang, Y., Zhang, X., & Sun, W. (2023). Hollow Co₃O₄ nanocapsules/N-doped carbon with oxygen vacancies as efficient electrocatalysts towards oxygen evolution reaction. *Diamond and Related Materials*, 136(October 2022), 110004. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110004>
- Wang, H., Li, W., Liu, D., Liu, G., An, X., Liu, J., Zhou, C., Zhang, H., & Wang, G. (2023). Application of Co₃O₄/Nitrogen-doped carbon composite electrode material derived from Zeolitic imidazolate frameworks-67 in supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 930(January), 117152. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117152>
- Wang, Jin-liang, Wang, C., & Lin, W. (2012). *Metal – Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis*. <https://doi.org/10.1021/cs3005874>
- Wang, John, Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>
- Wang, M. X., Zhang, J., Fan, H. L., Liu, B. X., Yi, X. Bin, & Wang, J. Q. (2019). ZIF-67 derived Co₃O₄/carbon aerogel composite for supercapacitor electrodes. *New Journal of Chemistry*, 43(15), 5666–5669. <https://doi.org/10.1039/c8nj05958f>
- Wang, Y., Vázquez-Rodríguez, I., Santos, C., García-Quismondo, E., Palma, J., Anderson, M. A., & Lado, J. J. (2020). Graphite felt 3D framework composites as an easy to scale capacitive deionization electrode for brackish water desalination. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123698. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123698>

- Wu, C., Xie, D., Mei, Y., Xiu, Z., Poduska, K. M., Li, D., Xu, B., & Sun, D. (2019). Unveiling thermolysis natures of ZIF-8 and ZIF-67 employing in situ structural characterizations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(21), 17571–17577. <https://doi.org/10.1039/C9CP02582K>
- Wu, S., Liu, J., Wang, H., & Yan, H. (2019). A review of performance optimization of MOF-derived metal oxide as electrode materials for supercapacitors. *International Journal of Energy Research*, 43(2), 697–716. <https://doi.org/10.1002/er.4232>
- Xu, J., Cheng, C., Shang, S., Gao, W., Zeng, P., & Jiang, S. (2020). Flexible, Reusable SERS Substrate Derived from ZIF-67 by Adjusting LUMO and HOMO and Its Application in Identification of Bacteria. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(44), 49452–49463. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15754>
- Yang, C., Lan, J.-L., Ding, C., Wang, F., Siyal, S. H., Yu, Y., & Yang, X. (2019). Three-dimensional hierarchical ternary aerogels of ultrafine TiO₂ nanoparticles@porous carbon nanofibers-reduced graphene oxide for high-performance lithium-ion capacitors. *Electrochimica Acta*, 296, 790–798. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.037>
- Yang, Y., Wu, Z., Yao, J., Guo, T., Yang, F., Zhang, Z., Ren, J., Jiang, L., & Li, B. (2024). An overview of application-oriented multifunctional large-scale stationary battery and hydrogen hybrid energy storage system. *Energy Reviews*, 3(2), 100068. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100068>
- Yong, S., Shyuan, K., Kartom, S., Ramli, W., & Daud, W. (2014). *Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide : Synthesis and characterisation*. 251, 422–434.
- Yoo, H. D., Han, S.-D., Bayliss, R. D., Gewirth, A. A., Genorio, B., Rajput, N. N., Persson, K. A., Burrell, A. K., & Cabana, J. (2016). “Rocking-chair”-type metal hybrid supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(45), 30853–30862.
- Yu, J., Fu, N., Zhao, J., Liu, R., Li, F., Du, Y., & Yang, Z. (2019). High Specific Capacitance Electrode Material for Supercapacitors Based on Resin-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbons. *ACS Omega*, 4(14), 15904–15911. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01916>

- Zanella, R. (2012a). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 5(1).
- Zanella, R. (2012b). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Www.Mundonano.Unam.Mx*, 5(1), 69–81. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1>
- Zhang, G., Yin, F., Kofie, G., Gao, Q., Zhang, J., & Li, G. (2024). *Preparation of N, S doped Co-Fe / C catalyst derived from ZIF-67 / ionic liquid and its catalytic activity for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte*. 441(May).
- Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., & Dorrell, D. G. (2018). A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(May 2017), 1868–1878. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.283>
- Zhang, M., Wang, X., Yang, D., Zhao, T., Qu, J., & Yu, Z. Z. (2023). Hierarchical aerogels with hollow Co₃O₄ nanoparticles and graphitized carbon vesicles embedded in multi-channel carbon nanofibers for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 451(P1), 138434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138434>
- Zhang, M., Yang, D., Zhang, S., Xu, T., Shi, Y., Liu, Y., Chang, W., & Yu, Z. Z. (2020). Elastic and hierarchical carbon nanofiber aerogels and their hybrids with carbon nanotubes and cobalt oxide nanoparticles for high-performance asymmetric supercapacitors. *Carbon*, 158, 873–884. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.071>
- Zhang, Xiaoyu, Ma, G., Shui, L., Zhou, G., & Wang, X. (2021). Direct Growth of Oxygen Vacancy-Enriched Co₃O₄ Nanosheets on Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(3), 4419–4428. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21330>
- Zhang, Xu, Chen, A., Zhong, M., Zhang, Z., Zhang, X., Zhou, Z., & Bu, X.-H. (2019). Metal–Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Materials for Energy Storage and Conversion. In *Electrochemical Energy Reviews* (Vol. 2, Issue 1). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0024-x>

- Zhang, Y. Z., Wang, Y., Xie, Y. L., Cheng, T., Lai, W. Y., Pang, H., & Huang, W. (2014). Porous hollow Co₃O₄ with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*, 6(23), 14354–14359. <https://doi.org/10.1039/c4nr04782f>
- Zhang, Yating, Wang, P., Yang, J., Lu, S., Li, K., Liu, G., Duan, Y., & Qiu, J. (2021). Decorating ZIF-67-derived cobalt–nitrogen doped carbon nanocapsules on 3D carbon frameworks for efficient oxygen reduction and oxygen evolution. *Carbon*, 177, 344–356. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.052>
- Zhang, Yueyang, Liu, H., Zhu, P., & Yang, M. (2023). *ScienceDirect In situ XPS proved effective charge transfer over ZIF-67 @ CoFe LDH S-scheme heterojunctions for efficient visible light driven hydrogen evolution*. 8, 1–11.
- Zhao, B., Liu, P., Jiang, Y., Pan, D., Tao, H., Song, J., Fang, T., & Xu, W. (2012). Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. *Journal of Power Sources*, 198, 423–427. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.074>
- Zhao, G., Ning, K., Wei, M., Zhang, L., Han, L., Zhu, G., Yang, J., Wang, H., & Huang, F. (2023). Fabrication and Enhanced Supercapacitive Performance of Fe₂N@Cotton-based Porous Carbon fibers as Electrode Material. *Resources Chemicals and Materials*, 2(4), 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.recem.2023.07.005>
- Zhao, G., Xu, X., Zhu, G., Shi, J., Li, Y., Zhang, S., Hossain, M. S. A., Wu, K. C. W., Tang, J., & Yamauchi, Y. (2020). Flexible nitrogen-doped carbon heteroarchitecture derived from ZIF-8/ZIF-67 hybrid coating on cotton biomass waste with high supercapacitive properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303(February), 110257. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110257>
- Zhao, K., Zhu, W., Liu, S., Wei, X., Ye, G., Su, Y., & He, Z. (2020). Two-dimensional metal-organic frameworks and their derivatives for electrochemical energy storage and electrocatalysis. *Nanoscale Advances*, 2(2), 536–562. <https://doi.org/10.1039/c9na00719a>
- Zhao, Y., Liu, Y., Du, J., Zhang, X., Zhou, J., Li, X., Wu, C., Zhu, Z., Xie, E., & Pan, X. (2019). Facile synthesis of interconnected carbon network decorated with Co₃O₄ nanoparticles for potential supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 487(May), 442–451.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.142>

- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, 5(1), 72–88.
- Zhong, G., Liu, D., & Zhang, J. (2018). The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(5), 1887–1899. <https://doi.org/10.1039/c7ta08268a>
- Zhong, J., Zeng, Y., Zhang, M., Feng, W., Xiao, D., & Wu, J. (2020). *Toluene oxidation process and proper mechanism over Co₃O₄ nanotubes : Investigation through in-situ DRIFTS combined with PTR-TOF-MS and quasi in-situ XPS*. 397(April).
- Zhu, W., Wang, X., Li, C., Chen, X., Li, W., Liu, Z., & Liang, C. (2022). *Defect engineering over Co₃O₄ catalyst for surface lattice oxygen activation and boosted propane total oxidation*. 413, 150–162.
- Zou, R., Wang, B., Zhu, L., Yan, L., Shi, F., Sun, Y., Shao, B., Zhang, S., & Sun, W. (2022). Biomass derived porous carbon supported nano-Co₃O₄ composite for high-performance supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, 126(April), 109060. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109060>
- Zubieta, C. (2015). *Método BET para la determinación de área superficial*. <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2144/5/CAP 2.pdf>