

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
con orientación en Nanociencias**

**Estudio de procesos de nucleación de RuO_2 sobre estructuras
de carbón para el almacenamiento de energía**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Elizabeth Fernández García

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por
Elizabeth Fernández García

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Directora de tesis

Miembros del comité
Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez

Dr. José Manuel Romo Herrera

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas

Dr. Daniel Saucedo Carvajal



Dr. José Manuel Romo Herrera
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Elizabeth Fernández García © 2022

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Elizabeth Fernández García** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Estudio de procesos de nucleación de RuO_2 sobre estructuras de carbón para el almacenamiento de energía

Resumen aprobado por:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Directora de tesis

En este trabajo de tesis se estudió el efecto de la incorporación de los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo en un material nanocompuesto binario, formado por una matriz macroscópica de nanotubos de carbono de una sola pared (buckypaper) y dióxido de rutenio (RuO_2), en las propiedades electroquímicas de almacenamiento de energía. Para ello se llevó a cabo una revisión bibliográfica del estado del arte sobre la síntesis de capas delgadas de RuO_2 sobre nanoestructuras de carbono. En la literatura reportada no se encontraron metodologías de síntesis en solución por medio de adsorción y reacción sucesiva de películas iónicas (SILAR) para la obtención de materiales nanocompuestos de RuO_2 -Carbono aplicados a almacenamiento de energía. La fabricación de este tipo de materiales se llevó a cabo utilizando buckypapers de nanotubos de carbono como sustratos mediante un proceso desarrollado en CNYN-UNAM, para la posterior incorporación de RuO_2 mediante la técnica SILAR. Se desarrolló la metodología para la incorporación de los grupos funcionales oxigenados a los nanotubos de carbono de una pared, mediante la técnica de *grafting* durante el proceso de elaboración de los buckypapers y así obtener los buckypapers funcionalizados para la posterior incorporación del óxido. Se confirmó la incorporación de los grupos funcionales y residuos de la funcionalización de los buckypapers por medio FTIR y XPS. Se confirmaron la composición del RuO_2 y su estado hidratado por medio de FT-IR. Se observaron las distribuciones de alturas de crecimiento del RuO_2 en diferentes áreas de análisis por medio de AFM. Se observaron por medio de voltamperometría cíclica los procesos de óxido-reducción en diferentes ambientes electrolíticos ácido y neutro del RuO_2 y del nanocompuesto de $RuO_2 \cdot xH_2O$ /SWCNTs buckypaper funcionalizados con grupos hidroxilo y carboxilo a diferentes ciclos de depósito SILAR. Además, esto permitió analizar las interacciones de los grupos funcionales oxigenados con el precursor de $RuO_2 \cdot xH_2O$ durante el proceso SILAR.

Palabras clave: Nanocompuestos, RuO_2 , Adsorción y reacción sucesiva de películas iónicas (SILAR), carbón nanoestructurado, materiales avanzados para electrodos de supercapacitores (SCs).

Abstract of the thesis presented **Elizabeth Fernández García** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Study of RuO_2 nucleation processes over carbon nanostructures for energy storage

Abstract approved by:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Thesis Director

In the present work, the electrochemical energy storage properties effect on the incorporation of hydroxyl and carboxylic functional groups in a carbon binary nanocomposite conformed by a single wall carbon nanotubes macroscopic array (SWCNTs buckypaper) and ruthenium dioxide (RuO_2) was studied. A review of RuO_2 over carbon nanostructure substrates thin films synthesis methods state of art was carried out. RuO_2 nanostructured carbon nanocomposites solution based Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) thin films synthesis for energy storage applications methods literature reports were no found. Fabrication of these type of materials was carried out using carbon nanotubes buckypapers as substrates, through CNyN-UNAM's developed preparation process, in order to incorporate RuO_2 using SILAR technique. Oxygen functional groups incorporation on single wall carbon nanotubes (SWCNTs) methodology was developed by grafting technique was carried out during buckypapers elaboration process to obtain functionalized buckypapers in order to proceed oxide incorporation. Oxygen functional groups incorporation and residues on buckypapers grafting was confirmed by FTIR and XPS, and height growth distributions in different analysis areas was confirmed by AFM. RuO_2 composition and hydrated state was confirmed by FTIR. RuO_2 over hydroxyl and carboxyl functionalized SWCNTs buckypaper nanocomposite composition and hydrated state was confirmed by FTIR. RuO_2 and RuO_2 nanocomposite redox processes on acid and neutral aqueous electrolytes in different SILAR thin films cycle deposition number were confirmed. Furthermore, these allowed the analysis of oxygen functional groups interaction with $RuO_2 \cdot xH_2O$ precursor during SILAR process was observed.

Keywords: Nanocomposites, RuO_2 , Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), nanostructured carbon, advanced materials for supercapacitor (SC) electrodes.

Dedicatoria

Para E y L.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (CNyN) por brindar todos los medios necesarios para la realización de este proyecto de tesis.

A mi directora de Tesis Ana Karina Cuentas, por darme la oportunidad de trabajar con ella y darme todo su apoyo y fuerzas para continuar, por ser un gran modelo y guía en la investigación científica.

A mi comité de tesis los doctores Hugo Borbón, José Romo, David Domínguez y Daniel Saucedo por sus consejos y retroalimentaciones. A los doctores investigadores Hugo Borbón, José Romo, David Domínguez, Eduardo Murillo, Noé Díaz, Gabriel Alonso y también, estudiantes de los laboratorios de ingeniería de superficies y nanoestructuras por brindar su conocimiento y tiempo en el desarrollo experimental de nosotros los estudiantes. Inspiran solidaridad y compromiso.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

Al apoyo brindado a través del proyecto CONACyT no. 21077 de la convocatoria Fronteras-2019: Develando el origen de los procesos faradaicos en el almacenamiento rápido de energía electroquímica.

A mi familia, por apoyar y valorar cada decisión que elijo para mí.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1. Antecedentes.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Dispositivos de almacenamiento electroquímico.....	2
1.3 Supercapacitores.....	5
1.4 Mecanismos de almacenamiento de energía.....	7
1.4.1 Doble capa electroquímica (EDLC).....	7
1.4.2 Pseudocapacitancia.....	8
1.5 Materiales de electrodo para supercapacitores.....	11
1.5.1 Materiales de carbono.....	12
1.5.2 Funcionalización de materiales de carbono.....	17
1.5.3 Óxidos metálicos de transición.....	21
1.6 Dióxido de rutenio (RuO ₂).....	22
1.7 Métodos de síntesis de materiales para electrodos de RuO ₂	29
1.8 Materiales nanocompuestos.....	30
1.9 Materiales nanocompuestos con RuO ₂	32
Capítulo 2. Planteamiento del problema.....	38
2.1 Justificación.....	38
2.2 Hipótesis.....	38
2.3 Objetivos.....	38
2.3.1 Objetivo general.....	38
2.3.2 Objetivos específicos	39

Capítulo 3. Metodología.....	40
3.1 Sustratos buckypaper SWCNTs funcionalizados.....	40
3.2 SILAR de RuO ₂	41
3.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos.....	44
3.3.1 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	44
3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	44
3.3.3 Microscopía de fuerza atómica.....	45
3.4 Caracterización electroquímica de los electrodos.....	46
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	48
4.1 Caracterización de buckypapers por Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	48
4.2 Caracterización de buckypapers por medio de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	49
4.3 Análisis electroquímico de buckypaper de SWCNTs funcionalizados por medio de Voltamperometría Cíclica (CV).....	52
4.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) de RuO ₂ · xH ₂ O.....	56
4.5 Análisis morfológico de RuO ₂ · xH ₂ O por medio de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	57
4.6 Análisis electroquímico RuO ₂ · xH ₂ O por medio de Voltamperometría Cíclica (CV).....	61
4.7 Caracterización FT-IR del nanocompuesto de RuO ₂ ·xH ₂ O /SWCNTs-buckypaper.....	63
4.8 Caracterización electroquímica de RuO ₂ ·xH ₂ O/SWCNTs-buckypaper por medio de Voltamperometría Cíclica (CV).....	68
Capítulo 5. Conclusiones.....	78
Literatura citada.....	80

Lista de figuras

Figura		Página
1	Variación de la potencia específica y densidad de energía específica para distintos dispositivos de almacenamiento de energía electroquímico.....	2
2	Gráfico Ragone: Variación de energía específica y potencia específica para varios dispositivos de almacenamiento de energía.....	4
3	Gran capacitor construido por Benjamín Franklin: Compuesto de 35 botellas de Leiden.....	5
4	Mecanismos de almacenamiento de carga de supercapacitores y baterías.	7
5	Mecanismos de almacenamiento de carga de supercapacitores y baterías representados en curvas de voltamperometría cíclica.....	10
6	Estructura del carbón activado.....	12
7	Estructura del grafeno.....	13
8	Estructura del grafito.....	14
9	Nanotubos de carbono.....	15
10	Buckypaper formado por nanotubos de carbono de pared doble.....	16
11	Grupos funcionales oxigenados y sus posibles posiciones en la superficie de los materiales de carbón.....	18
12	Mecanismo de funcionalización de nanotubos de carbono por medio de la adición de sales de diazonio.....	20
13	Celda unitaria de la estructura rutilo del dióxido de Rutenio.....	23
14	Imagen de microscopía electrónica de barrido de RuO ₂ hidratado y RuO ₂ anhidro.....	24
15	Diagrama de Pourbaix del rutenio.....	26
16	Mecanismo de adsorción disociativa del agua y desplazamiento de protones durante el mecanismo de carga de RuO ₂ en medio electrolítico ácido. Desplazamiento de protones y formación de bicapa O-H-O sobre RuO ₂ en medio alcalino.....	27
17	Proceso de síntesis del nanocompuesto ternario RuO ₂ /grafito-C ₃ N ₄ /aerogel de rGO..	32
18	Esquema del diseño de la microestructura 3D del nanocompuesto de RuO ₂ /CNTs. Micrografía SEM de emisión de campo de una sección de la microestructura 3D del nanocompuesto de RuO ₂ /CNTs.....	33

19	Representación esquemática del proceso SILAR.....	36
20	Sistema de funcionalización de SWCNTs.....	41
21	Diseño esquemático del sistema de depósito de capas delgadas de $RuO_2 \cdot xH_2O$ por medio de la técnica SILAR.....	43
22	Esquema de la preparación de los electrodos de buckypaper previo a su evaluación electroquímica	47
23	Espectros XPS de buckypaper de SWCNTs bp, bpOH buckypaper (funcionalizado con grupos hidroxilo), y SWCNTs-bpCOOH).....	48
24	Espectros FTIR de buckypapers de SWCNTs (bp), funcionalizados con grupos hidroxilo (bpOH), y funcionalizados con grupos carboxilo (bpCOOH).....	50
25	Voltamperometría cíclica de distintas muestras de buckypaper de SWCNTs (bp), buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos hidroxilo (bpOH), y buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos carboxilo (bpCOOH), a velocidad de barrido de 20 mV/s en diferentes ambientes electrolitos H_2SO_4 0.5 M y Na_2SO_4 0.1 M.....	52
26	Mediciones de voltametría cíclica a diferentes velocidades de escaneo de SWCNTs buckypaper (bp), bp funcionalizado con grupos hidroxilo (bpOH) y bp funcionalizado con grupos carboxilo (bpCOOH), en medios electrolíticos de H_2SO_4 0.5 M y Na_2SO_4 0.1 M.....	55
27	Espectro de FTIR obtenido de $RuO_2 \cdot xH_2O$ depositado por la técnica SILAR sobre un sustrato de vidrio.....	56
28	Micrografías de AFM en 2D, 3D e histogramas de región de una película de $RuO_2 \cdot xH_2O$ sobre un sustrato de ITO sintetizado con 40 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR en regiones de $1 \mu m \times 1 \mu m$ y $10 \mu m \times 10 \mu m$	58
29	Micrografías de AFM en 2D, 3D e histogramas de región de una película de $RuO_2 \cdot xH_2O$ sobre un sustrato de ITO sintetizado con 20 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR en regiones de $1 \mu m \times 1 \mu m$ y $15 \mu m \times 15 \mu m$	59
30	Micrografías de AFM en 2D, 3D e histogramas de región de una película de $RuO_2 \cdot xH_2O$ sobre un sustrato de ITO sintetizado con 10 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR en regiones de $1 \mu m \times 1 \mu m$ y $15 \mu m \times 15 \mu m$	60
31	Comparación de la altura media de depósito con respecto a la cantidad de ciclos de depósito SILAR en las distintas áreas analizadas por medio de AFM.....	61
32	Mediciones de voltametría cíclica de $RuO_2 \cdot xH_2O$ sintetizado con 40 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR sobre sustratos de ITO a diferentes velocidades de escaneo medidos en electrolitos de H_2SO_4 0.5 M y Na_2SO_4 0.1 M.....	62
33	Espectro de FTIR de $RuO_2 \cdot xH_2O$ sintetizado con 40 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR sobre sustratos buckypaper, $RuO_2 \cdot xH_2O$ sobre SWCNTs buckypaper	

	funcionalizado con grupos carboxilo, y $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos hidroxilo.....	65
34	Espectro de FTIR de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sintetizado con 20 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR sobre sustratos buckypaper, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos carboxilo, y $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos hidroxilo.....	66
35	Espectro de FTIR de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sintetizado con 10 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR sobre sustratos buckypaper, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos carboxilo, y $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos hidroxilo.....	67
36	Intensidad relativa de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustratos buckypaper de SWCNTs y sustratos buckypaper de SWCNTs funcionalizados a diferentes ciclos de depósito SILAR.....	68
37	Voltamperometría cíclica de muestras de de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sintetizado a distintos ciclos de SILAR (40, 20, y 10) sobre sustratos de SWCNTs buckypaper en diferentes electrolitos (Na_2SO_4 0.1 M y b) H_2SO_4 0.5 M), utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.....	70
38	Voltamperometría cíclica de muestras de de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sintetizado a distintos ciclos de SILAR (40, 20, y 10) sobre sustratos buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos hidroxilo en diferentes electrolitos (Na_2SO_4 0.1 M y b) H_2SO_4 0.5 M), utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.....	72
39	Voltamperometría cíclica de muestras de de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sintetizado a distintos ciclos de SILAR (40, 20, y 10) sobre sustratos buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos carboxilo en diferentes electrolitos (Na_2SO_4 0.1 M y b) H_2SO_4 0.5 M), utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.....	74
40	Gráfico comparativo de los voltamperogramas obtenidos de los mejores materiales nanocompuestos RuO_2 / SWCNTs buckypapers, utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.....	76

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Asignación de picos en voltamperometría cíclica para los picos de óxido-reducción de electrodos de RuO_2 en medio electrolítico ácido (H_2SO_4 1 M) y alcalino (Na_2SO_4 1 M)	28
2	Diversos materiales de electrodo de RuO_2 y materiales nanocompuestos de RuO_2/CNTs sintetizados mediante diferentes técnicas que se han reportado.....	34
3	Diversos materiales de electrodo de RuO_2 y materiales nanocompuestos de RuO_2/CNTs sintetizados mediante diferentes técnicas que se han reportado.....	35
4	Características de los materiales de electrodo de RuO_2 sobre diferentes sustratos producidos mediante la técnica de SILAR.....	43
5	Modos vibracionales presentes en los espectros FTIR de buckypapers de SWCNTs (bp), funcionalizados con grupos hidroxilo (bpOH), y funcionalizados con grupos carboxilo (bpCOOH).....	51

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1 Panorama sobre el almacenamiento de energía electroquímica en el mundo

El almacenamiento de energía eléctrica siempre ha sido una de las consideraciones principales dentro de la creciente demanda energética desde la revolución industrial. Con el avance de las tecnologías electrónicas, existe un requerimiento cada vez mayor de dispositivos de almacenamiento de energía que se adapten a las necesidades energéticas de los consumidores. Por lo tanto, se espera que el consumo de energía incremente al doble o el triple en los años a finales del siglo XXI (Shabbir et al., 2016).

Actualmente los retos que se deben resolver en estos dispositivos son la durabilidad, que sean más viables económicamente, que su producción sea más sustentable con el medio ambiente, además de mejoras en el proceso del funcionamiento de estos dispositivos. Las baterías de ion litio son los dispositivos de almacenamiento de energía que más se utilizan en dispositivos eléctricos y electrónicos, como en automóviles, celulares y computadoras. Sin embargo, la materia prima para obtener litio es compleja, costosa y tiene un impacto negativo en nuestro planeta. Por otro lado, los supercapacitores requieren mejorar su densidad de energía y las celdas de combustible su eficiencia para que puedan ser más populares en el mercado. (Abbas et al.,2020).

En Estados Unidos, solo el 6% del total de energía eléctrica generada en el 2018 fue almacenada en baterías con una eficiencia del 95% en corriente directa y 85% en la corriente alterna (US EPA, 2020).

En un estudio realizado de 1974 a 2017, el 50% de la energía generada en los países miembros de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OECD, por sus siglas en inglés) va dirigida a los sectores residenciales y comerciales de servicio público. Estos son los que más utilizan aparatos eléctricos y electrónicos que tienen dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica. Además, si se incluye el sector de transporte, el consumo de electricidad va en aumento con el incremento del mercado de automóviles eléctricos, siendo un ejemplo de elementos de la vida cotidiana que requieren de almacenamiento portable (IEA, 2020).

Con lo anterior en mente, y el aumento de las fuentes de generación de energías renovables; se necesitan tecnologías de almacenamiento de energía que tengan flexibilidad operacional, esto significa que tengan la capacidad de aceptar el cambio de energía generada en términos de potencia y densidad energética a través del tiempo, y después de almacenarla; poder producir energía que provoque nula o

mínima repercusión al medio ambiente, que sea estable en frecuencia, potencia y densidad energética de acuerdo con las demandas de cada aplicación en la que se requieran.

1.2 Dispositivos de almacenamiento electroquímico

Dentro del almacenamiento de energía electroquímico, se encuentran las celdas de combustible, los supercapacitores, y las baterías. Una comparación en la potencia específica y densidad de energía específica se puede apreciar en la Figura 1, siendo las celdas de combustible los dispositivos con mayor densidad de energía específica, pero con menor densidad de potencia específica, de ahí le siguen las baterías, los supercapacitores, y los capacitores, estos últimos con la menor densidad de energía específica, pero con la mayor densidad de potencia específica.

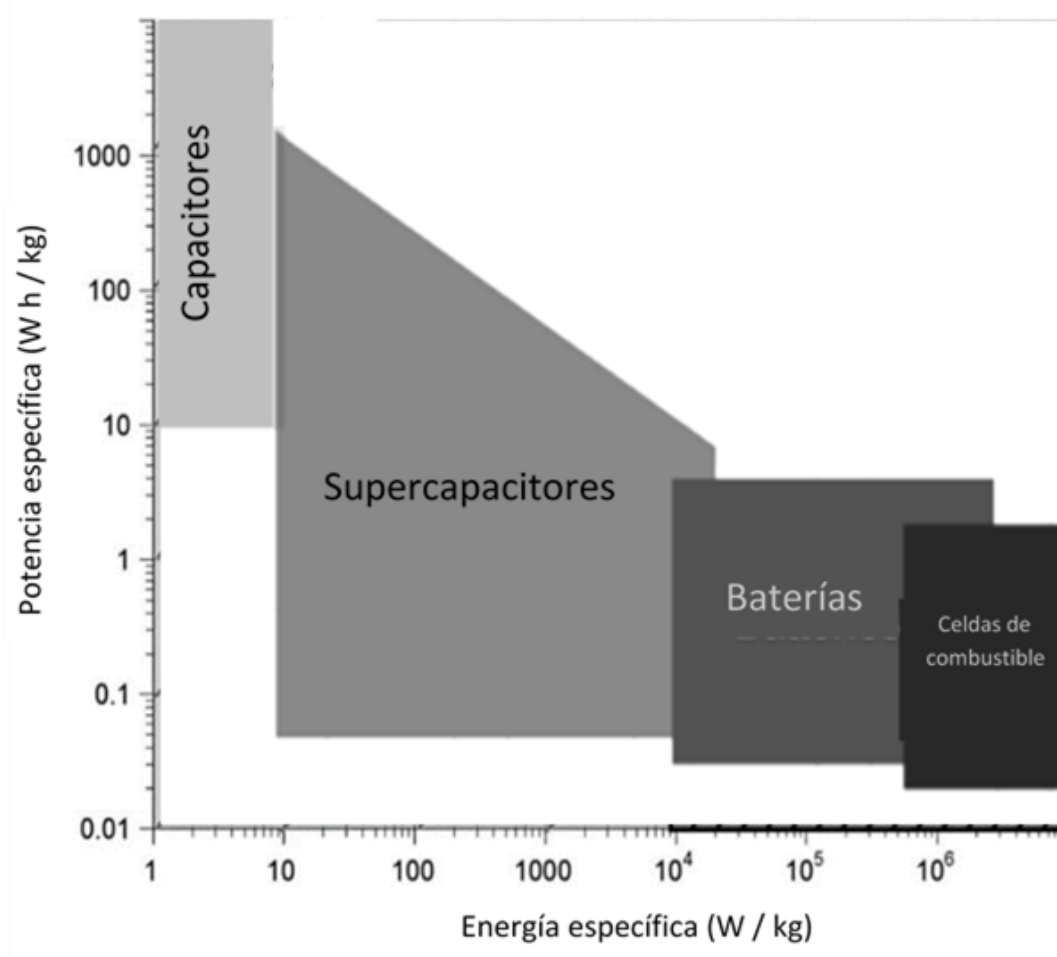


Figura 1. Variación de la potencia específica y densidad de energía específica para distintos dispositivos de almacenamiento de energía electroquímico. (Kummara Venkata Guru Raghavendra et al., 2020 © Elsevier Ltd.).

Las celdas de combustible se componen de un núcleo comprimido que contiene un electrodo positivo y un electrodo negativo que están en contacto directo con un electrolito; convirtiendo directamente la energía química en energía eléctrica con una eficiencia eléctrica de hasta 60% (EERE, 2015).

Las baterías son sistemas donde se llevan a cabo reacciones de óxido-reducción (redox) en el material del electrodo, mediante la inserción y desorción de iones en la carga de la batería. Estos procesos redox que son faradaicos se llevan a cabo a través de la transferencia de electrones que ocurre en la superficie del electrodo desde o hacia los iones presentes en la solución electrolítica o adsorbidos en la superficie del electrodo, y durante su proceso de descarga los materiales que componen los electrodos sufren un cambio de fase cristalina (Contentin, et Al., 2017).

Las baterías son los dispositivos de almacenamiento electroquímico más populares. Siguen en constante desarrollo tecnológico, ya que tienen grandes limitaciones como la baja densidad de potencia y ciclo de vida útil. Estas dos grandes limitaciones son fácilmente solucionadas por los capacitores y supercapacitores, que son dispositivos de almacenamiento que tienen mayor densidad de potencia, mayor cantidad de ciclos de carga-descarga, tiempo de vida, resistencia mecánica y flexibilidad, grandes rangos de temperatura de operación, bajos costos de mantenimiento y peso ligero (Majumdar et Al., 2019).

Un solo dispositivo de almacenamiento electroquímico muchas veces no satisface todas las demandas de operación a las cuales está destinada su aplicación. De esta manera, la mejor opción es utilizar capacitores y supercapacitores en combinación de otro dispositivo de almacenamiento para complementar las ventajas de cada uno de estos y así mejorar los ciclos de carga-descarga que son afectados por las fluctuaciones de potencia energética y así mejorar la esperanza de vida de los otros dispositivos (Lui & Wei et Al., 2020).

Un capacitor convencional electrostático está formado de dos placas conductoras paralelas separadas por un material dieléctrico, en él no se producen reacciones químicas en el proceso de carga-descarga, y su capacitancia en faradios depende del grosor del material dieléctrico (Council, W. E., 2020).

Los supercapacitores (también llamados capacitores electroquímicos) son la revolución tecnológica del capacitor electrostático. Estos presentan una gran potencia específica que se ve reflejada por una carga-descarga rápida (de segundos-minutos), en comparación con las baterías (horas). Sin embargo, su densidad de energía específica es menor que las baterías. Actualmente la tendencia del

desarrollo de esta tecnología es hacia la síntesis de materiales de electrodo para dispositivos conformados por sistemas híbridos, que consisten en materiales que presentan características de dos o más tipos de almacenamiento de energía, para poder alcanzar una mayor densidad de potencia específica y densidad de energía específica (Bocklish, T., 2015). Una comparación de la variación de energía específica y potencia específica de distintos dispositivos de almacenamiento de energía se puede apreciar en el gráfico ragone de la Figura 2.

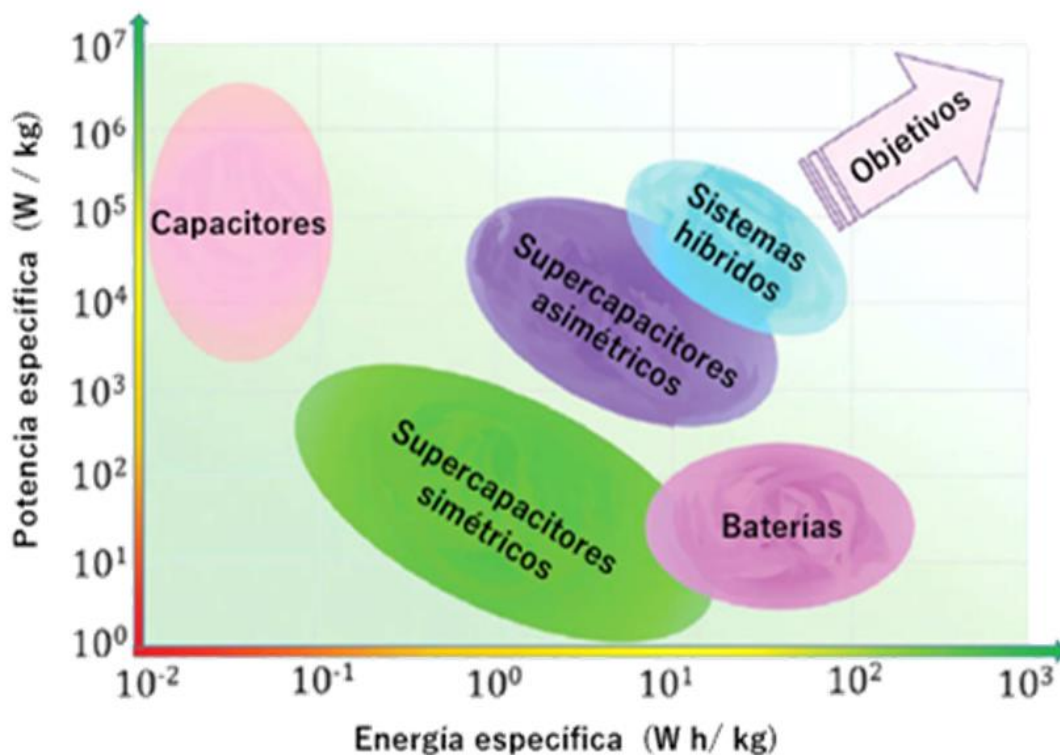


Figura 2. Gráfico Ragone: Variación de energía específica y potencia específica para varios dispositivos de almacenamiento de energía. Copyright (2017) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Áreas de la ciencia como la química, física, electroquímica y la ingeniería de materiales se encuentran involucradas en el continuo desarrollo de estos materiales para esta clase de dispositivos. Además, con el relativamente reciente avance de la nanociencia se han fabricado numerosas aplicaciones nanotecnológicas en almacenamiento de energía. La nanociencia y la nanotecnología se encargan de la manipulación de moléculas y compuestos en una medición a nanoescala, apoyándose de conocimientos de muchas otras áreas de la ciencia y tecnología para dar a entender fenómenos que ocurren a esta escala y aplicarlos en ámbitos multidisciplinarios e industriales diversos. El desarrollo de nanopartículas,

partículas de tamaño nanométrico de tres dimensiones expuestas a nanoescala, y los nanomateriales, que son materiales con estructuras de dimensiones interiores o exteriores a nanoescala son componentes fundamentales de la nanotecnología. Estos poseen características químicas y físicas únicas que ofrecen ventajas y son opciones favorables para muchas aplicaciones en campos como por ejemplo el desarrollo tecnológico y científico de supercapacitores, para aplicaciones de almacenamiento de energía (M.I.A. Maksoud et al. 2020).

1.3 Supercapacitores

El origen de los supercapacitores se relaciona con los primeros experimentos realizados comprender la naturaleza de la electricidad. Comenzando con la invención de la botella de Leyden en 1746, que fue fabricada con un contenedor de vidrio con papel metálico, el contenedor de vidrio funcionaba como dieléctrico y el papel metálico como los electrodos. Experimentos liderados por Benjamín Franklin lo guiaron a la construcción de dispositivos de almacenamiento de cargas electrostáticas que funcionaban como un gran capacitor convencional, que consistía en un conjunto de 35 botellas de Leyden (Firstenberg A., 2020). Un ejemplo gráfico se puede apreciar en la Figura 3.



Figura 3. Gran capacitor construido por Benjamín Franklin. Compuesto de 35 botellas de Leyden. Fotografía por American Philosophical Society Copyright (2018), <https://spectrum.ieee.org/tech-history/dawn-of-electronics/ben-franklins-iotheri-great-electrical-discovery-turkey-tenderization>.

Posteriormente se llegó a la invención del capacitor electrostático mencionado anteriormente. Estos capacitores generalmente tienen un rango de capacitancia de $0.1 \mu F$ a $1 \mu F$, y un rango de voltaje

de 50 V a 400 V. Su capacitancia está limitada al área y la distancia que hay entre las placas paralelas, así como a la naturaleza del material dieléctrico. A finales del siglo XIX y a inicios del siglo XX ya se había inventado y se comercializaba el capacitor electrolítico, el cual tiene un ligero cambio en su estructura. En un capacitor electrolítico los electrodos se encuentran sumergidos en una sal conductora electrolítica que está en contacto con las placas conductoras metálicas, que por lo general están recubiertas con una capa aislante de óxido (Jayalakshmi et al., 2008).

Esta capa de óxido permite a los capacitores electrolíticos tener mayor o menor polaridad, que se mantiene estable por el campo eléctrico generado durante la carga. Si se invierte la polaridad, la capa de óxido se disuelve en el electrolito. Estos capacitores electrolíticos generalmente tienen un rango de capacitancia de $0.1 \mu F$ a $10 \mu F$ y un rango de voltaje de 25 a 50 V. En las décadas de los años 1970 y 1980 se desarrollaron los capacitores de multicapa cerámica (MLCC, por sus siglas en inglés), que se distinguen por que el material dieléctrico que los compone es un material cerámico que se encuentra intercalado un entre las capas del material del electrodo. Este dispositivo también es antecesor del transistor (Ho J. et al., 2010).

El primer capacitor de doble capa eléctrica fue fabricado en 1957, y utilizaba carbón activado como material de electrodo. Este se compone de dos electrodos que se polarizan, en una interfaz que actúa como separador y una solución de electrolito. El almacenamiento de carga es no faradaico (que no involucra reacciones químicas de transferencia de carga) por lo que tiene una mejora en la estabilidad cíclica y una gran reversibilidad (Raghavendra K. et al., 2020).

Cuando el área superficial de los materiales de electrodo fue incrementada considerablemente, la interfaz donde se forma la doble capa aumentaba pudiendo almacenar mucha más carga y a estos dispositivos se le llamó supercapacitores. Estos dispositivos, también llamados ultracapacitores o capacitores electroquímicos, están formados de electrodos de estructura porosa lo que les da una gran área superficial comparada con las placas paralelas de los capacitores electrostáticos y electrolíticos. Además, la distancia de separación entre las cargas generadas en la interface de los electrodos es a nivel nanométrico, lo que les confiere mayor capacitancia por unidad de volumen, esto es gran densidad de energía (Sharma et al., 2010).

1.4 Mecanismos de almacenamiento de energía

Existen básicamente dos tipos de supercapacitores de acuerdo con el tipo de mecanismo de almacenamiento de carga que se manifiesta en ellos, el material utilizado en los electrodos, la naturaleza del electrolito y el ensamble del dispositivo. Estos son: capacitores electroquímicos de doble capa (EDLCs), y pseudocapacitores (PCs). En los siguientes apartados se explican los distintos procesos de almacenamiento de energía que aplican para los tipos de supercapacitores mencionados. Estos se pueden apreciar gráficamente en la Figura 4.

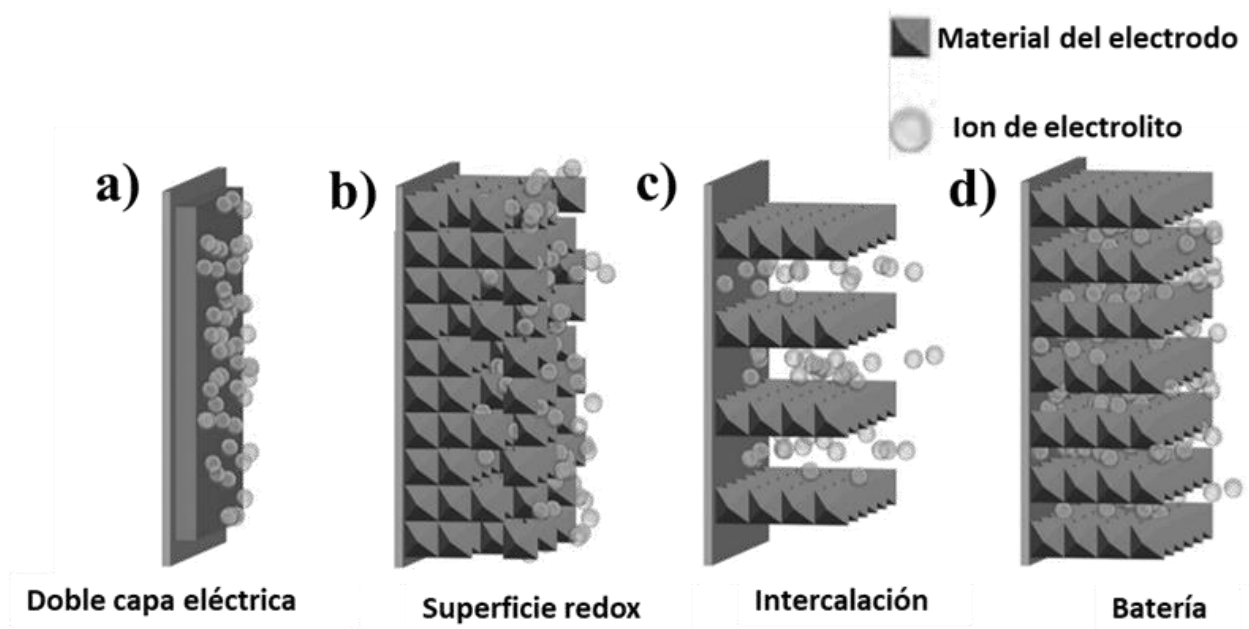


Figura 4. Mecanismos de almacenamiento de carga de supercapacitores y baterías. a) La adsorción y desorción de iones ocurre en la interfaz del electrodo y el electrolito sin reacción química de transferencia de carga, b) El proceso de superficie redox ocurre en la superficie o cerca de la superficie del material (Wang et al. 2018). Copyright 2019, Elsevier.

1.4.1 Doble Capa Electroquímica (EDLC)

El mecanismo de almacenamiento de energía de tipo EDLC se puede apreciar en la Figura 4a. En los capacitores EDLCs se forma una doble capa electroquímica en la interfaz del electrodo y el electrolito cuando se polariza, generando una capacitancia mayor a los capacitores electrostáticos debido a que tienen una mayor área superficial. Además, la separación entre estas interfaces es de unos cuantos angstroms (≈ 1 nm). En ellos hay dos electrodos, uno positivo y uno negativo. La interfaz del capacitor se forma al aplicar un voltaje, lo que provoca que iones de carga opuesta se difundan en los poros del material del electrodo y se acerquen a la superficie, estos llevan consigo electrones o liberan electrones hacia el

colector de corriente en los procesos de carga o descarga del capacitor. Por lo que la acumulación de cargas se realiza sin la necesidad de reacciones químicas porque no hay transporte de cargas entre el electrodo y el electrolito, al igual que un capacitor electrostático, es decir su proceso es no faradaico (Raghavendra K. et Al., 2020).

En los capacitores de tipo EDLC, la mejor estrategia para incrementar la capacitancia consiste en incrementar en la medida de lo posible esta doble capa eléctrica. Por lo tanto, se le da importancia al área de superficie específica, al tamaño de poro y a la nanoestructura del material para mejorar el almacenamiento mediante este mecanismo de doble capa. En este sentido, primeramente, se generaron materiales con estructuras mesoporosas para lograr una mayor área de superficie específica. Consecuentemente el mecanismo de almacenamiento se mejoró con el uso de nanoporos, los cuales son tamaños de poro menores a un nanómetro, menores que los iones adsorbidos. Esto llevó a investigar la interacción de la estructura de la interfaz del electrodo y electrolito directamente a escalas nanométricas, considerando la estructura del electrodo y la organización del electrolito, incluyendo la adsorción y desorción de iones y su interacción en distintas condiciones (Salame, M., 2016).

1.4.2 Pseudocapacitancia

En los pseudocapacitores, a diferencia de los EDLCs, si existe transferencia electrónica de cargas. Por lo tanto, la capacitancia resultante de esto se suma a la capacitancia de la doble capa eléctrica formada en los electrodos. La manera en la que los iones se difunden en el material del electrodo nos puede decir si se trata de una pseudocapacitancia de superficie redox o de intercalación.

Pseudocapacitancia de superficie redox

El mecanismo de almacenamiento de energía por pseudocapacitancia de superficie redox se puede apreciar en la Figura 4b. Ciertos materiales en los supercapacitores llevan a cabo procesos faradaicos cerca de la superficie o sobre esta, y almacenan energía en la doble capa electroquímica formada en la interfaz del electrodo y electrolito. Este fenómeno produce una densidad de energía específica mayor que en los capacitores EDLCs, debido a las reacciones redox que se llevan a cabo. Es decir que los pseudocapacitores tienen más capacitancia y densidad de energía que los EDLC debido a la reacción redox activa que ocurre en la superficie. Estas reacciones redox hacen que descargue energía en un intervalo de tiempo de segundos a unos cuantos minutos, más rápido que las baterías. Esto es debido

a que en la superficie redox los iones son adsorbidos sobre o cerca de la superficie de los materiales debido a la transferencia de carga faradaica (Lui S. & Wei et Al.,2020).

Una de las características únicas de los procesos pseudocapacitivos, es que la transferencia de carga que sucede durante el almacenamiento tiene una dependencia lineal con el voltaje, a diferencia de las baterías. Lo que sucede al llevarse a cabo este proceso pseudocapacitivo es que durante la reacción redox, los electrones producidos son transferidos a través de la interfaz del electrodo-electrolito. Esto lo hace diferente al mecanismo de almacenamiento de carga tipo EDLC, pues el proceso redox en los materiales supercapacitivos ocurre cerca de la superficie o sobre esta y solo transferencia de carga se lleva a cabo (Augustyn A. et al., 2013).

Pseudocapacitancia de intercalación

El mecanismo de almacenamiento de energía por pseudocapacitancia de intercalación se puede apreciar en la Figura 4b. En esta clase de pseudocapacitancia las reacciones redox se llevan a cabo en el interior de la estructura cristalina del material del electrodo. Es decir, entre las capas y canales del material del electrodo, y no solo en la superficie. Por lo que ocurre una mayor difusión de iones y se presenta una respuesta cinética rápida observada también en los capacitores de tipo EDLC. Por lo tanto, este tipo de mecanismo de pseudocapacitancia provee una gran potencia específica; a pesar del hecho de que el almacenamiento de cargas surge por reacciones redox. Cabe mencionar que, en este tipo de pseudocapacitancia no se promueve una transformación de fase cristalina en la intercalación (Augustyn V. et al., 2014).

La pseudocapacitancia también puede ocurrir dependiendo de la nanoestructuración del material del electrodo. Una pseudocapacitancia intrínseca se muestra independientemente del tamaño de partícula o morfología del material. Cuando ocurre la pseudocapacitancia extrínseca, el material del electrodo sólo muestra comportamiento pseudocapacitivo cuando se encuentra en determinada morfología o nanoestructura, como por ejemplo nanopartículas. Este factor de que la nanoestructuración genera pseudocapacitancia da la oportunidad de crear materiales de alta densidad de energía con una amplia gama de óxidos, sulfuros y nitruros de metales de transición (Kim Hyung-Seok et al., 2015).

El mecanismo de almacenamiento de energía de una batería se puede apreciar en la Figura 4d. En este tipo de mecanismo, a diferencia de la pseudocapacitancia, la transferencia de carga ocurre en todo el material del electrodo y el mecanismo de almacenamiento de carga surge también por reacciones redox.

Sin embargo, estas reacciones implican un cambio de fase cristalina en el material del electrodo (S. Lui & Wei et Al.,2020).

Los distintos mecanismos de almacenamiento de carga en supercapacitores y baterías reflejados en una curva de voltamperometría cíclica se observan en la Figura 5. Cuando se presenta un mecanismo de capacitor EDLC, la curva de voltamperometría cíclica se aprecia de forma rectangular con un voltaje independiente de la corriente, mostrado en la Figura 5a. Cuando se trata de capacitores formados de material de electrodo pseudocapacitivo, este fenómeno involucra un comportamiento electroquímico donde se notan más los procesos redox como en la Figura 5 b y d. Cuando los procesos redox empiezan a depender del potencial como en la Figura 5 e-f, ya no se consideran procesos pseudocapacitivos y se vuelven procesos que típicamente suceden en una batería.

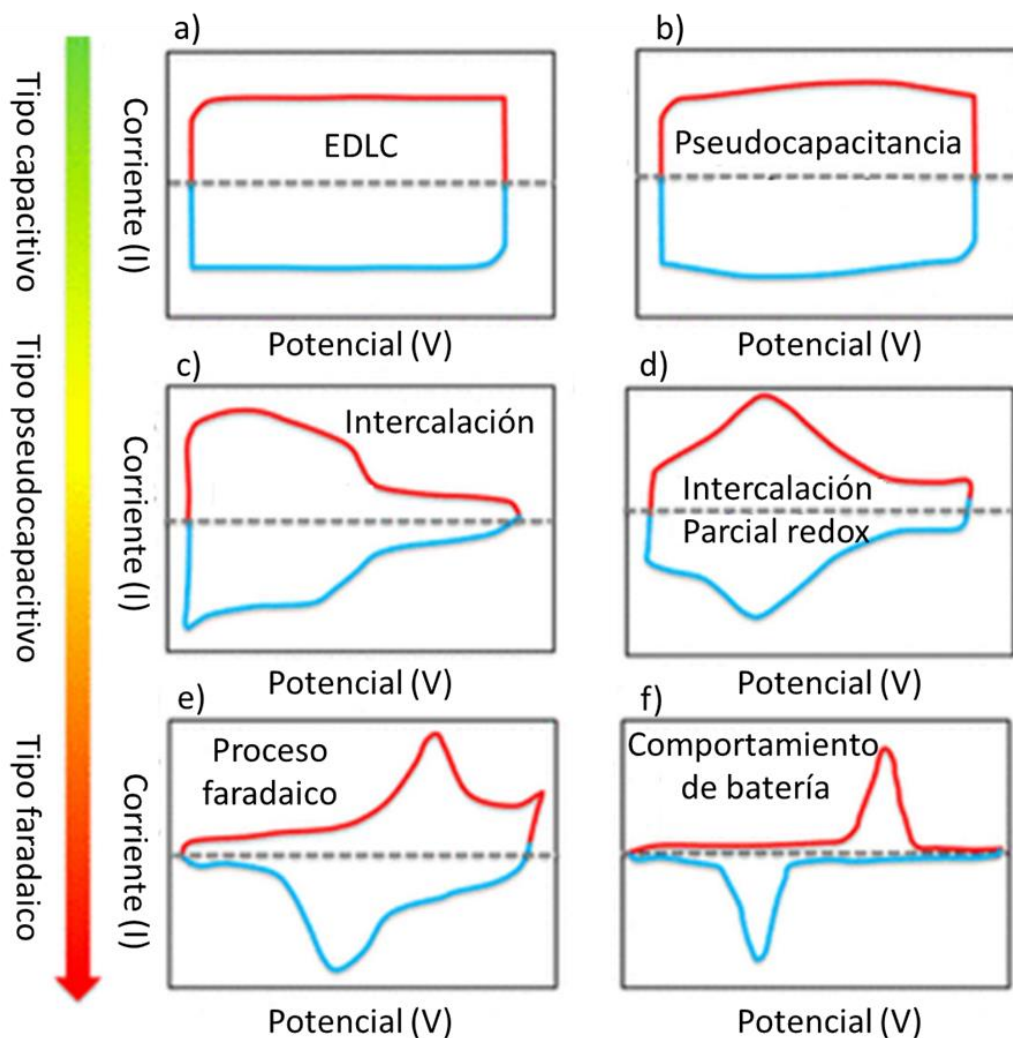


Figura 5. Mecanismos de almacenamiento de carga de supercapacitores y baterías representados en curvas de voltamperometría cíclica. (Q. Abbas, et al., 2020).

Materiales que producen pseudocapacitancia son los óxidos metálicos de transición (TMOs). Tales como Co_3O_4 , $Co(OH)_2$, Fe_2O_3 , IrO_2 , MnO_2 , NiO , RuO_2 , V_2O_5 , WO_3 . Que siguen siendo enfoque de investigación (Raghavendra, K. V. G., 2020).

1.5 Materiales de electrodo para supercapacitores

Los materiales de carbón son los más utilizados y considerados en ser utilizados debido a su alta capacitancia de doble capa eléctrica. Además, existen otras características favorables, como: facilidad de modificar su estructura en sus tres dimensiones y tamaño de poro, su baja toxicidad, gran conductividad electrónica, sus grandes propiedades mecánicas. Todas estas características se reflejan en sus propiedades de almacenamiento de carga, proveyendo largos ciclos de vida, alta densidad de potencia, gran cantidad de ciclos de carga-descarga. Los materiales de carbón tienen la ventaja de ser accesibles, y económicos. Ejemplos de materiales de carbón utilizados son: xerogeles, aerogeles, fibras de carbono, carbón activado, carbón derivado de carburos, grafeno, y nanotubos de carbono (M.I.A. Maksoud et al. 2020).

Por otro lado, existen otro tipo de materiales que presentan distinto mecanismo de almacenamiento de carga, conocido como pseudocapacitancia. Este tipo de materiales son los óxidos metálicos de transición (TMOs), como: Co_3O_4 , $Co(OH)_2$, Fe_2O_3 , IrO_2 , MnO_2 , NiO , RuO_2 , V_2O_5 , WO_3 . Otro grupo de materiales son los polímeros conductores, que son materiales de bajo costo de producción, fácil preparación. Sin embargo, los polímeros conductores no presentan con una estabilidad mecánica durante los ciclos de carga-descarga, causando su rápida degradación en dispositivos de almacenamiento como los supercapacitores (Raghavendra, K. V. G., 2020).

Por lo tanto, los materiales de electrodo investigados para la aplicación de supercapacitores se pueden clasificar de la siguiente manera: materiales de carbono, polímeros conductores y óxidos de metales de transición (TMOs). Estos materiales todavía presentan limitaciones, como una capacitancia específica y densidad de energía limitada para los materiales de carbono, y una deficiente estabilidad de ciclos de carga y descarga para los TMOs (Tomboc et al., 2020).

1.5.1 Materiales de carbono

Anteriormente se mencionó que los materiales de carbón pueden ser utilizados como material de electrodo para supercapacitores, ya que proporciona capacitancia debido al almacenamiento de energía relacionado con la generación de la doble capa. Generalmente, la mejor estrategia para incrementar la capacitancia de doble capa eléctrica en los materiales de carbón es aumentando su área de superficie específica. Esta relación de superficie-volumen viene de la porosidad del material. La capacitancia se disminuye, si el tamaño de poro es tan pequeño que muy pocos iones pueden entrar en un poro. Sin embargo, simulaciones Monte Carlo sugieren que disminuir el ancho del microporo a menos de 1 nm permite incrementar la capacitancia, debido a un incremento del apantallamiento de interacciones electrostáticas de los iones dentro del poro, y la atracción de cargas de los iones a la superficie del poro. Por lo que se tiene que considerar tanto el tamaño de poro y la nanoestructura del material de carbón, así como el área de superficie específica para incrementar la capacitancia EDLC (Kondrat, S. et al., 2011). Sin embargo, aún se tiene que comprender con mayor detalle el almacenamiento de carga electroquímico para controlar las reacciones en la interfaz del electrodo y el electrolito. Las simulaciones y el modelaje computacional son necesarios para complementar el estudio del mecanismo electroquímico a nanoescala.

Carbón activado

Los carbones activados son comúnmente utilizados para aplicaciones de almacenamiento de energía en electrodos para supercapacitores comerciales, debido a su comportamiento estable en ciclos sucesivos de carga-descarga y a su bajo costo. Se sintetizan de varios tipos de precursores orgánicos ricos en carbono, ya sea de origen natural o sintético; por medio de carbonización en una atmósfera inerte, con activación física o química para incrementar su área y volumen de poro.

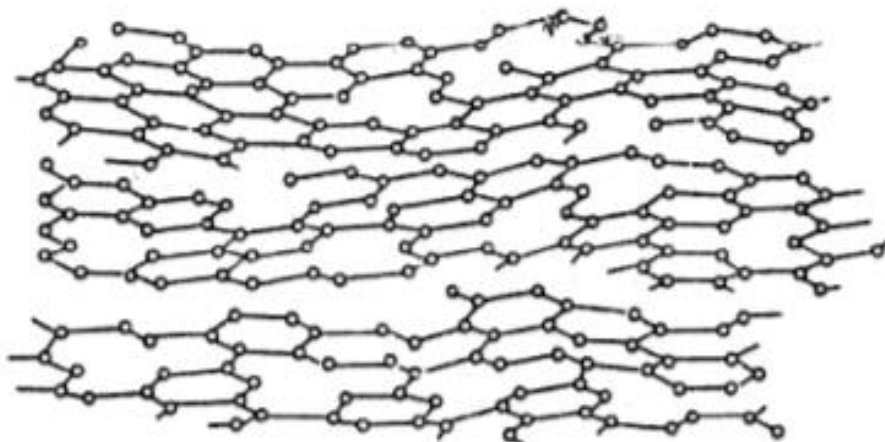


Figura 6. Estructura del carbón activado. (Mieville et al., 2019).

Sus capacitancias rondan entre los 200-550 F/g en electrolitos acuosos y de 130-230 F/g en electrolitos no acuosos (J. Yan, Q. et al., 2013). En la Figura 6 se puede apreciar la estructura propuesta del carbón activado, que se conforma por láminas de grafeno amorfo, que contienen defectos (Mieville et al., 2019).

Grafeno

El grafeno es arreglo en dos dimensiones que se obtiene de la exfoliación de la estructura del grafito. Las propiedades mecánicas, térmicas y de conductividad eléctrica son gracias a la red de hibridación sp^2 . Se ha reportado que el área de superficie específica teórica del grafeno ($2630m^2g^{-1}$) es mayor comparándola con los nanotubos de una sola pared ($1315m^2g^{-1}$) y con el grafito ($90m^2g^{-1}$) (Brownson et al., 2010).

El grafeno es un buen conductor eléctrico e iónico, además de ser estable en un rango grande de temperatura. Por lo que sus propiedades contribuyen de manera positiva para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía. Se ha observado que la presencia de grupos oxigenados en los bordes promueve una mejor dispersión del grafeno y un incremento de los sitios activos para procesos de transferencia de electrones, contribuyendo de manera efectiva al almacenamiento de energía (Bahru et Al., 2020).

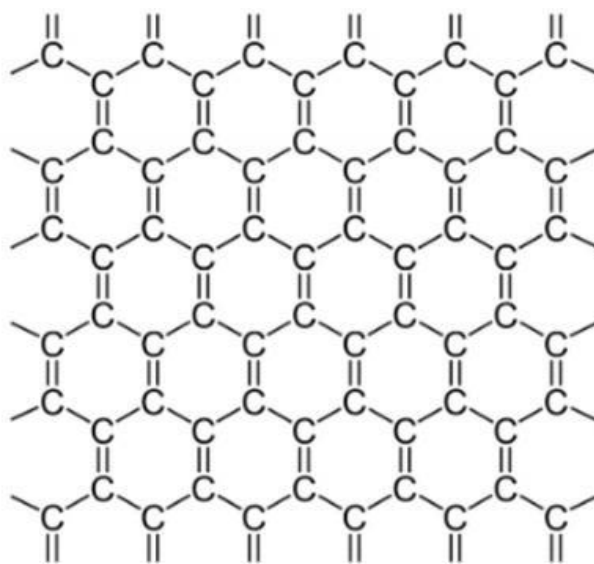


Figura 7. Estructura del grafeno. (Graphene-Info, 2018. <https://www.graphene-info.com/graphene-structure-and-shape>).

Otras formas del grafeno, como óxido de grafeno reducido (rGO), y nanoparedes de grafeno también son utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía. Este último se sintetiza y crece verticalmente alineado sin ningún tipo de aglutinante, lo que le confiere ventajas como la no aglomeración y una gran porosidad. De esta manera, presenta la capacidad de formar láminas entrecruzadas que le dan una estructura tridimensional tipo hidrogel, logrando formar canales de corta distancia para transportar electrones y electrolitos (Chi Y. W. et al., 2016). En la Figura 7 se puede apreciar la estructura del grafeno.

Grafito

El grafito es también candidato a material de electrodo para supercapacitores híbridos, dado a su potencial redox negativo (Liu C. F., et Al., 2019). Se trata de láminas de grafeno sobrepuestas una de la otra a cierta distancia. De acuerdo con Zhang C. y colaboradores, el grafito es utilizado como ánodo en baterías de iones litio (LIBs, por sus siglas en inglés), ya que su empaquetamiento permite la intercalación de los iones Li^+ en las capas de grafeno. Sin embargo, esta ventaja se convierte en inconveniente en el uso de supercapacitores, en donde se utilizan una variedad de electrolitos, y donde la mayoría de los iones no son lo suficientemente pequeños para difundirse a través del espacio interplanar del grafeno (Zhang C. et al., 2015). En la Figura 8 se puede apreciar la estructura del grafito, con su distancia interplanar y distancia C=C.

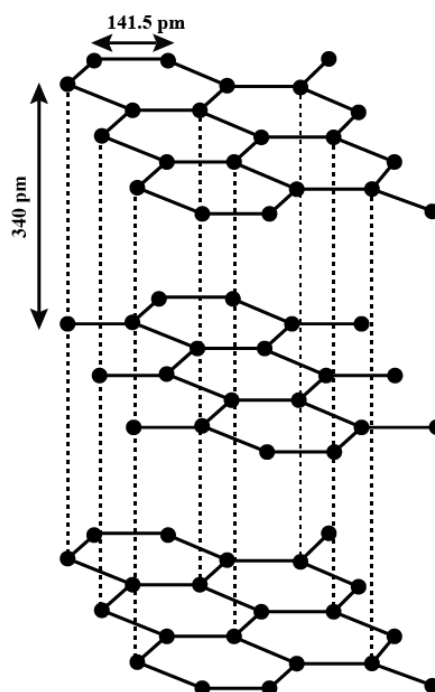


Figura 8. Estructura del grafito (Khan U. et al., 2016).

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) son ampliamente usados en una gran diversidad de dispositivos, tal como electrodos transparentes para celdas solares, electrodos para baterías, celdas de combustible y supercapacitores (Radish et al., 2017). Los CNT pueden ser de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) o de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés). En los SWCNTs, una lámina de grafeno se enrolla de manera cilíndrica. El diámetro es nanométrico, mientras que su longitud puede ser de hasta micrómetros. En los MWCNTs, más de una lámina de grafeno colocan en cilindros con un espacio entre capas de 0,34 nm. La estructura de los CNTs puede ser quiral, en zigzag y en forma de sillón, según la disposición de los átomos. Las propiedades de los nanotubos de carbono cambian dependiendo la morfología, el diámetro, y la longitud de los nanotubos. Estos pueden ser semiconductores o metálicos (Khan, Z. U. et al., 2016). La estructura y configuraciones de los CNTs se puede apreciar en la Figura 9.

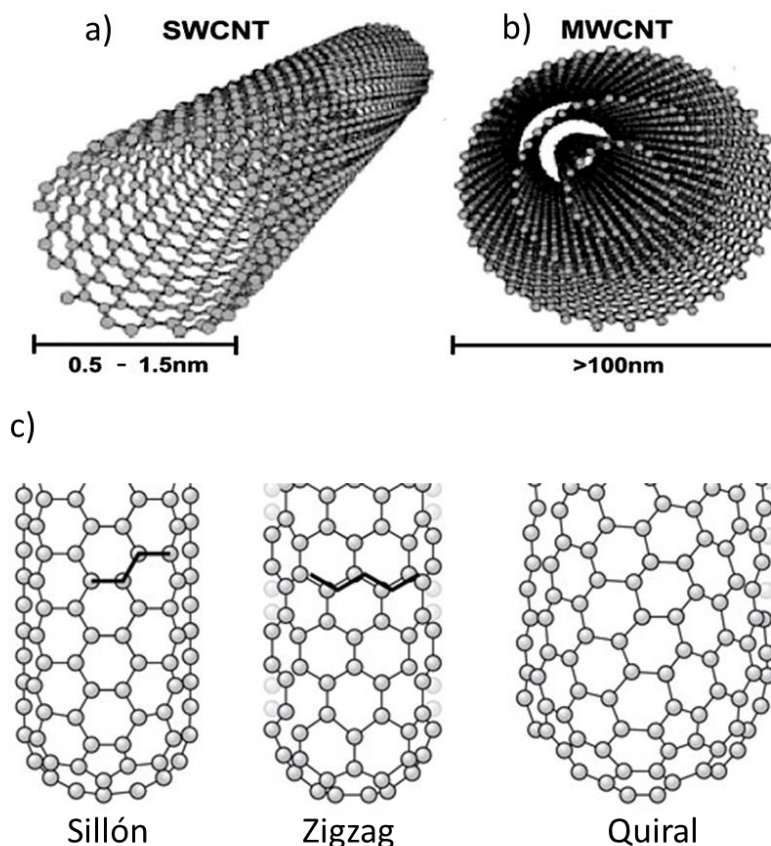


Figura 9. Nanotubos de carbono. a) SWCNT. b) MWCNT. (Ribeiro et al., 2017). c) Configuración estructural de los CNTs. Copyright © 2020 WikiSBS.com

Los CNTS tienen gran conductividad eléctrica y térmica, alta resistencia mecánica, y rápida cinética en la transferencia de electrones durante reacciones electroquímicas. Además, pueden transportar moléculas de agua a través de sus canales tubulares de manera rápida, dado a la poca fricción que existe entre las paredes internas de los nanotubos. Otra ventaja es el diámetro angosto de los nanotubos, que parece facilitar la formación de largas cadenas de agua unidas por fuertes enlaces de hidrógeno, que pueden pasar fácil y libremente a través de las cavidades internas. Los nanotubos de carbono se pueden utilizar para mejorar las propiedades de otros materiales formando un nanocompuesto (M. Danish et al., 2020).

Buckypapers

Los buckypapers (BPs) es una manera muy útil de aglomerar nanotubos. De esta manera se entrelazan aleatoriamente, y se mantienen unidos por fuerzas de atracción de van der Waals. La filtración a vacío es la forma más común para preparar muestras de buckypaper en el laboratorio, donde la variación de parámetros durante la dispersión de los nanotubos permite modificar sus propiedades mecánicas y de superficie específica. Se ha encontrado que la porosidad en los buckypaper es del 60% al 80% de su volumen total. Además, se ha demostrado que el aumentar la densidad de empaquetado permite mejorar las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. (Danish, M., & Luo, 2020). En la Figura 10 se puede apreciar un arreglo de buckypaper formado por nanotubos de carbono de pared doble, y su respectiva imagen de microscopía electrónica de barrido.

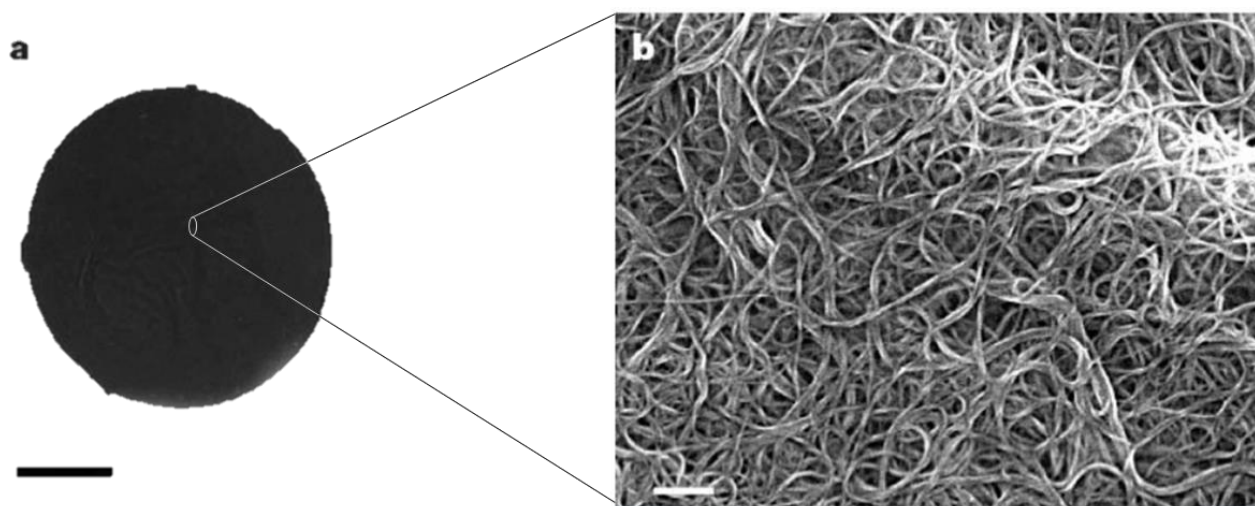


Figura 10. Buckypaper formado por nanotubos de carbono de pared doble. a) Fotografía macroscópica. Escala: 1 cm. Imagen de microscopía electrónica de barrido. Escala: 300 nm. (Endo M. et al., 2005).

1.5.2 Funcionalización de materiales de carbono

Los materiales de carbón pueden ser preparados para obtener grupos funcionales en su estructura que den lugar a sitios favorables de reacción. Estos grupos funcionales se enlazan a través de defectos intrínsecos o inducidos, modificando la superficie de los materiales de carbón (Radish et al., 2017).

Estas modificaciones superficiales influyen en el valor de la capacitancia específica, porque cambian las propiedades donadoras y receptoras de electrones en los materiales de carbono. Enlazados estos grupos funcionales a los microporos mejoran más el comportamiento pseudocapacitivo que cuando son anclados en la superficie plana de carbono. Además, al usar grupos funcionales oxigenados fuera del plano, se generan algunos defectos que causan una limitada accesibilidad y retención de carga (Ghosh, S., et Al., 2020).

Una ventaja que aportan los grupos funcionales a los materiales de carbón es que proporcionan una superficie hidrofílica, mejorando las interacciones del material del electrodo con electrolitos acuosos. Esto ayuda a promover la difusión de los iones del electrolito hacia la superficie y reduce la resistencia de la transferencia de masa, mejorando la formación de la doble capa electroquímica en la interface. Centeno y colaboradores (Centeno et al., 2006) encontraron que los grupos funcionales oxigenados se vuelven sitios electroquímicamente activos que no forman parte de la doble capa eléctrica, pero ayudan a su formación. Estos grupos funcionales oxigenados son los más comunes, ya que se incorporan fácilmente durante el proceso de síntesis por adsorción debido a la humedad del ambiente. Sin embargo, no se adsorbe la cantidad suficiente para hacer la superficie hidrofílica o para proveer pseudocapacitancia (Ghosh et al., 2018). Es por eso que se requieren de métodos que permitan obtener en su superficie una mayor cantidad de grupos funcionales que tengan un impacto mínimo en su estructura y propiedades.

Dentro de este grupo, los grupos carboxilo (COOH) y el hidroxilo (OH) se colocan rompiendo un carbono doblemente enlazado y proporcionando los sitios de reacción con otras moléculas. Estos sitios de reacción, también llamados defectos, se ubican al final de los nanotubos, o en las paredes laterales de los nanotubos, o en los bordes de las hojas de grafeno, es (Bahru et Al., 2020).

En la Figura 11 se pueden apreciar los distintos grupos funcionales oxigenados sobre la superficie de un material de carbón. Estos grupos pueden ser ácidos, como grupos: carboxilo (HO-C=O), fenol (C-OH), hidroxilo (-OH), Lactona (RO-C=O), éster, anhídrido. También pueden ser básicos, como grupos: éter, éter cíclico, pirona, quinona y carbonilo.

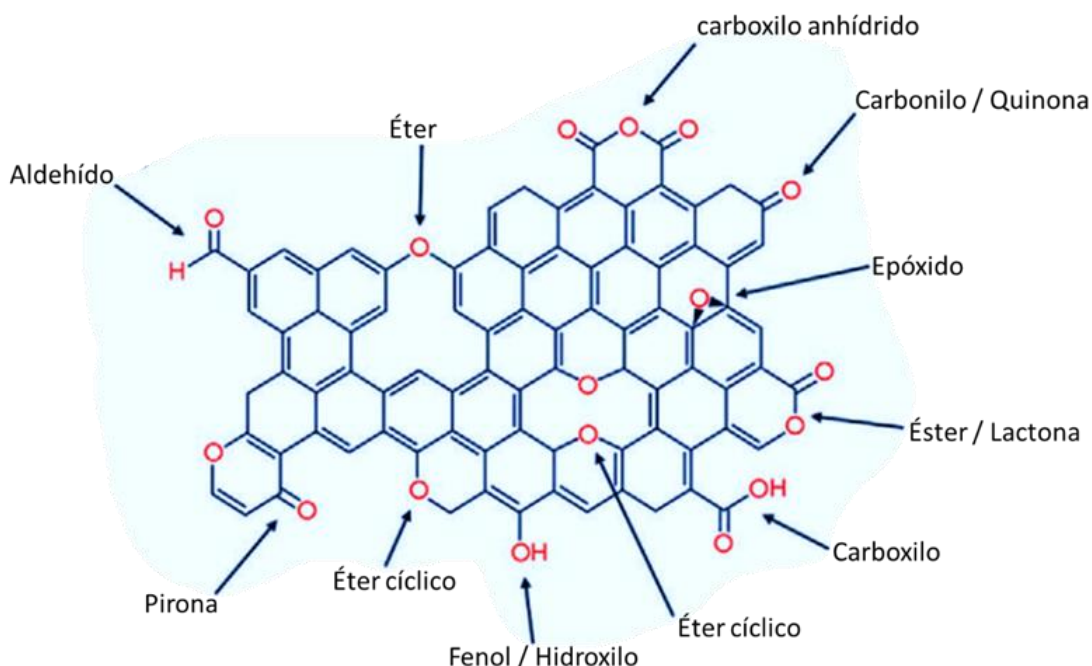


Figura 11. Grupos funcionales oxigenados y sus posibles posiciones en la superficie de los materiales de carbón. (Lee et al., 2019).

De acuerdo con Morimoto y colaboradores (Morimoto et al., 1996), los grupos funcionales ácidos en la superficie de los materiales de carbón se forman cuando éstos se exponen a un ambiente de oxígeno entre 200 ° C y 700 ° C o por reacciones con soluciones oxidativas a temperatura ambiente. Estos grupos en la superficie son menos estables, en especial las funcionalizaciones con grupos carboxilo ($\text{HO}-\text{C}=\text{O}$), lactona ($\text{RO}-\text{C}=\text{O}$) y fenol ($\text{C}-\text{OH}$). Por otro lado, los grupos funcionales oxigenados básicos en la superficie de los materiales de carbón se caracterizan a menudo por crear un sustrato más hidrofílico con sitios cargados positivamente, que los hacen favorables para la adsorción de aniones. Estos grupos ayudan a humedecer mejor los materiales de carbón con los electrolitos y mejoran las reacciones redox en electrolitos acuosos. Yoshida y colaboradores (Yoshida A. et al., 1990) descubrieron que una alta concentración de grupos funcionales oxigenados promueve la oxidación o reducción electroquímica de sí mismos y/o la descomposición cuando se utilizan electrolitos orgánicos. Esto conduce a una alta fuga de corriente, una baja estabilidad de los EDLC durante la aplicación de un potencial y una reducción del ciclo de vida de los supercapacitores basados en materiales de carbono con electrolitos orgánicos. En el caso de utilizar electrolitos acuosos ácidos, En el caso de la utilización de electrolitos acuosos ácidos, se ha observado que al funcionalizar con grupos carboxilato (RCOO^-) distintos en materiales de carbón, como

esferas ovaladas de grafeno (Phattharasupakun, N., et al., 2017) y nanoplaquetas de grafeno (Nath et al., 2019), el comportamiento capacitivo mejora.

Existen distintos métodos de funcionalización, como puede ser por medio de plasma, o por métodos químicos. Cuando se lleva a cabo la funcionalización por plasma, los materiales se pueden exponer a un ambiente de un gas parcialmente o completamente ionizado como puede ser oxígeno, nitrógeno, argón, o flúor. Se puede llevar a cabo inmediatamente después de la síntesis del material de carbón (in situ) para evitar la contaminación ambiental o puede ser funcionalizado en posteriormente en una cámara externa (ex situ). Una ventaja de funcionalizar con plasma es que no provoca modificación de las propiedades en bulto del material de carbón (Saka et al., 2017). Utilizando plasma, la superficie del material de carbón se vuelve hidrofílica, con una mayor cantidad de defectos que permiten una mayor difusión de iones en la interfaz del electrodo y electrolito, que se refleja en una transferencia de carga mejorada (Ghosh et al., 2020).

Por otro lado, la funcionalización de materiales de carbón a partir de métodos químicos se lleva a cabo dispersando en una solución ácida, como ácido nítrico, ácido sulfúrico (Radish et al., 2017), peróxido de hidrógeno, provocando una oxidación en el material (Saka et al., 2017). De esta manera, los grupos funcionales se pueden unir a la superficie de manera covalente. Además, se pueden utilizar métodos en los que se llevan a cabo reacciones químicas como la silanización, esterificación, alquilación y tiolación para la unión covalente de grupos funcionales (Tasis et al., 2006). Cuando ocurre la unión covalente de grupos funcionales como ácido carboxílico (COOH), aldehído (COH), amino (NH₂), e hidroxilo (OH) a la superficie, hay un cambio de hibridación de los átomos de carbono de sp² a sp³, provocando una disminución de la conductividad eléctrica (Rashid et al., 2017).

En la adsorción no covalente de grupos funcionales en la superficie, se utilizan surfactantes aniónicos, catiónicos, o moléculas poliméricas y tiene las ventajas de facilitar la solubilidad de los materiales de carbón y su dispersión en una solución acuosa (Tasis et al., 2006).

De estos métodos mencionados, la funcionalización por medio de diazocompuestos es muy simple, variada, escalable y de bajo costo. Se lleva a cabo una unión covalente y estable de los grupos funcionales sobre la superficie, con un impacto mínimo en la red cristalina de la estructura del carbón (C. Klinke, et al., 2006). De acuerdo con Cabana y Martel (Cabana J. et al., 2007), utilizando la funcionalización por medio de diazocompuestos en los nanotubos de carbono se logra un alto grado de funcionalización, densidad de defectos y solubilidad debido a la alta reactividad de las especies radicales involucradas.

Esta técnica de funcionalización se puede llevar a cabo en otros alótropos de carbón como los nanotubos de pared múltiple y pared simple, grafeno, óxido de grafeno y nanoliones de grafeno. Este proceso de funcionalización comienza con el precursor del grupo funcional de interés y un agente reductor que permiten la formación de una sal de diazonio, que se unirá a los CNTs. Por lo tanto, este proceso de funcionalización se lleva a cabo preferentemente en nanotubos metálicos que tienen una mayor densidad de estados alrededor del nivel de Fermi; y esto es de utilidad para modificar las propiedades de los CNTs metálicos y separarlos de los nanotubos semiconductores (P. Salice et al., 2014). Durante este proceso de funcionalización, la sal de diazonio generada del precursor se transforma en un radical aril. Posteriormente, este radical puede interactuar con diferentes tipos de superficies que tenga cierta conductividad eléctrica. Esto permite anclar moléculas o cadenas de moléculas con un alto grado de recubrimiento de la superficie. En el caso particular de los materiales de carbón, esta funcionalización permite cambiar las propiedades superficiales (S. Strano et al., 2011). Por ejemplo, la funcionalización de nanotubos de carbono mediante esta técnica se puede apreciar en la Figura 12. Se puede observar que la sal de diazonio formada (aminas aromáticas) acepta un electrón proveniente de los CNTs y pierde el nitrógeno, anclándose en la superficie el grupo funcional de interés (Dardan et Al., 2020).

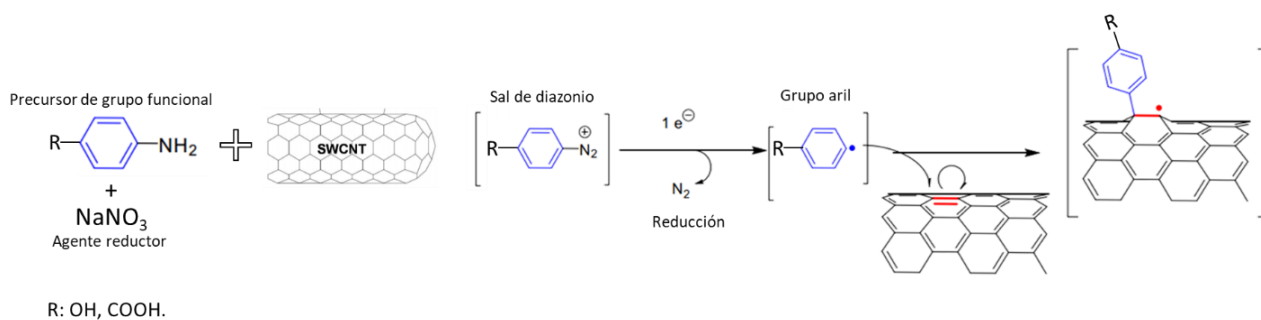
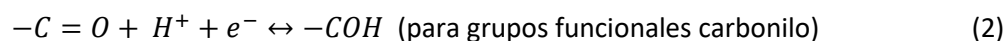
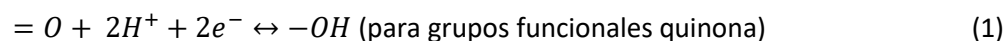


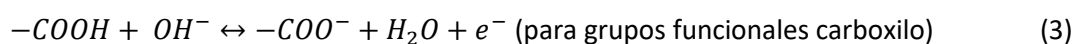
Figura 12. Mecanismo de funcionalización de nanotubos de carbono por medio de la adición de sales de diazonio. (P. Salice et al., 2014).

De acuerdo con Liu y colaboradores (Liu C. F., et Al., 2019), la modificación de superficie puede permitir el uso de un mayor potencial de trabajo en los supercapacitores y eliminar la influencia de impurezas que pueden limitar el ciclo de vida en los supercapacitores cuando reaccionan con electrolitos, y los materiales del electrodo. Por lo tanto, el tipo de electrolito utilizado en el material de electrodo es importante al momento de determinar las propiedades electroquímicas de carga y descarga de los supercapacitores, ya que interacciona directamente con el material de electrodo. Los grupos funcionales oxigenados contribuyen más a la pseudocapacitancia cuando se encuentran en electrolitos acuosos ácidos,

ya que los iones más pequeños presentes en los medios ácidos promueven una mejor movilidad iónica y una mayor accesibilidad a la superficie (Ghosh S., et al., 2017). Otros grupos funcionales como quinonas y carbonilos presentes también contribuyen a la pseudocapacitancia reaccionando con los protones en los electrolitos ácidos de acuerdo a las ecuaciones (1 y 2) (Ghosh, S., et Al., 2020)



Los grupos carboxilo inestables en el material de electrodo se reducen y neutralizan durante la carga y descarga en electrolitos acuosos básicos. Grupos funcionales como carboxilo y fenol sobre una superficie de nanocarbono interactúan con los iones OH^- en el medio alcalino de acuerdo a las ecuaciones (Chen C. M. et al., 2012):



1.5.3 Óxidos metálicos de transición

Los óxidos metálicos de transición (TMOs, por sus siglas en inglés) son un tipo de sólidos que presentan estructuras cristalinas variadas. Los elementos que forman TMOs se encuentran en el bloque d de la tabla periódica en los que se ha llenado parcialmente la subcapa d. Estos TMOs tienen bandas electrónicas estrechas debido a la superposición entre el metal de orbital d y el oxígeno de orbital p. Por lo tanto, poseen valores de ancho de banda del orden de 1 eV a 2 eV, a diferencia de la mayoría de los metales que tienen valores de entre 5 eV a 15 eV. Aunque son conductores de electricidad, su conductividad es menor en comparación con los metales. Las propiedades físicas y químicas que tienen surgen por el enlace metálico de los electrones d deslocalizados. Así, los TMOs pueden tener propiedades metálicas, propiedades magnéticas como ferromagnetismo y antiferromagnetismo, propiedades ferroeléctricas y ferroelásticas, presentan elevados puntos de fusión y ebullición, y comportamiento semiconductor, metálico o aislante cuando son sometidos a cambios de temperatura, presión o composición (Rao C. N. R., 1989).

Los TMOs en su forma nanoestructurada poseen gran área superficial dependiendo de la morfología en la que se presente: porosa, jerárquica o tridimensional. Por lo que les da utilidad para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía gracias a sus propiedades comparadas con su estado en bulto (Tomboc et al., 2020). Gracias a su configuración electrónica y química redox, los TMOs se utilizan alternativamente como pseudocapacitores debido a su capacidad de electrosorción combinada con reacciones rápidas redox en la superficie para almacenar gran densidad de energía. Los TMOs presentan una capacitancia específica de diez a cien veces mayor comparándolos con los materiales EDLC.

La capacitancia de los TMOs se origina a partir de las reacciones redox en la interfaz del electrodo de TMO con el electrolito. Además, los TMOs y sus formas hidratadas son utilizados como materiales electroquímicamente activos para materiales de electrodo pseudocapacitivos, pues presentan una alta capacitancia específica teórica, estabilidad térmica y mecánica en comparación a los materiales basados en carbón en presencia de electrolitos acuosos. En el caso de las formas hidratadas de estos TMOs, los grupos hidroxilo participan en las reacciones redox en la superficie del material de electrodo. (Zhang, C. et al., 2020).

Algunos ejemplos de estos TMOs son Co_3O_4 , CoO_x , $\text{Co}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , IrO_2 , IrO_2 , SnO_2 , MnO_2 , Nb_2O_5 , NiCo_2O_4 , NiO , NiO_x , RuO_2 , V_2O_5 , VO_x , WO_3 , WO_x , ZnO (Raghavendra, K. V. G., 2020).

1.6 Dióxido de rutenio (RuO_2)

El RuO_2 es el primer material denominado como pseudocapacitivo y desde 1971 estudiado para el almacenamiento de energía por su comportamiento capacitivo (Trasatti et al., 1971). Debido a su amplia ventana potencial de 1.2 V, presenta alta conductividad de electrones y una cinética de transferencia de carga rápida y reversible, a diferencia de otros óxidos metálicos de transición. El RuO_2 es considerado un conductor metálico a temperatura ambiente junto al TiO y el IrO_2 . Los electrones de los orbitales d son responsables de la conducción metálica en el RuO_2 , debido a que la distancia Ru-Ru y el radio catiónico en el RuO_2 es tanta que se sobreponen los orbitales d internos entre el rutenio y el oxígeno. Una ventaja de este TMO es que puede ser sintetizado a temperaturas relativamente bajas (W.D.Ryden et al., 1968).

Tiene una resistividad eléctrica de $32.55 \pm 0.5 \mu\Omega \cdot cm$. El rutenio en el compuesto puede presentar tres estados de oxidación (+4, +3 y +2) disponibles, que a medida que cambia entre sus estados de óxido e hidróxido, permite que los electrodos de RuO_2 almacenen grandes cantidades de carga. Posee propiedades electrocatalíticas por lo que también es utilizado en catálisis. (Warren, R., et al, 2014).

La estructura cristalina del RuO_2 en su forma rutilo se puede apreciar en la Figura 13, en la que se observa que los átomos metálicos se concentran en el centro del cuerpo cristalino. Los átomos metálicos están coordinados de manera octaédrica, tomando como eje el átomo central de oxígeno. La distancia más corta entre átomos de rutenio es de 3.107 \AA , lo que excluye la interacción entre átomos de rutenio (M. Hawk, R., 1991).

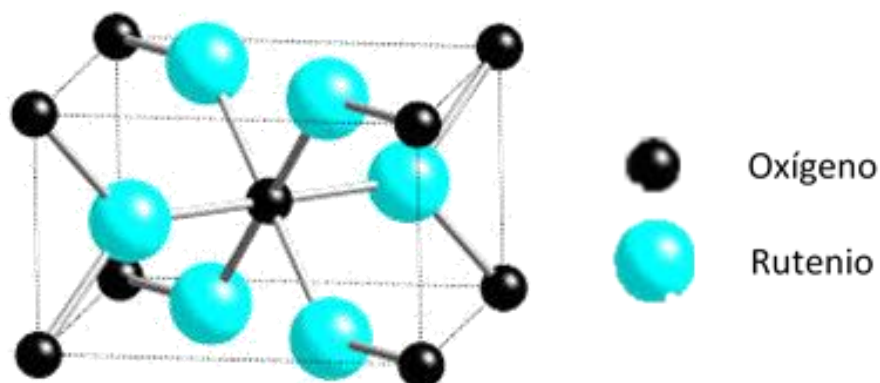


Figura 13. Celda unitaria de la estructura rutilo del dióxido de Rutenio. Los átomos de rutenio en azul se posicionan en el centro de la celda de forma octaédrica alrededor de los átomos de oxígeno en color negro se posicionan alrededor y en el centro de la celda (Zenji Hiroi, 2015).

En la estructura del RuO_2 se pueden encontrar y caracterizar dos tipos de poros que participan en los procesos de transferencia de carga: los microporos obtenidos de granos primarios, y los mesoporos, obtenidos a partir de granos secundarios. Se puede presentar en forma anhidra o hidratada. Ambas formas consisten en granos primarios agrupados en granos secundarios más grandes. La diferencia en aspecto se puede apreciar en la Figura 14. El tamaño, el empaquetamiento y el área de superficie de estos granos derivados dependen del contenido de agua en la estructura del RuO_2 . La forma anhidra se caracteriza por granos densamente empaquetados en comparación con el RuO_2 hidratado y sus granos poco empaquetados, que aseguran su mayor área de superficie. (Majumdar et al., 2019).

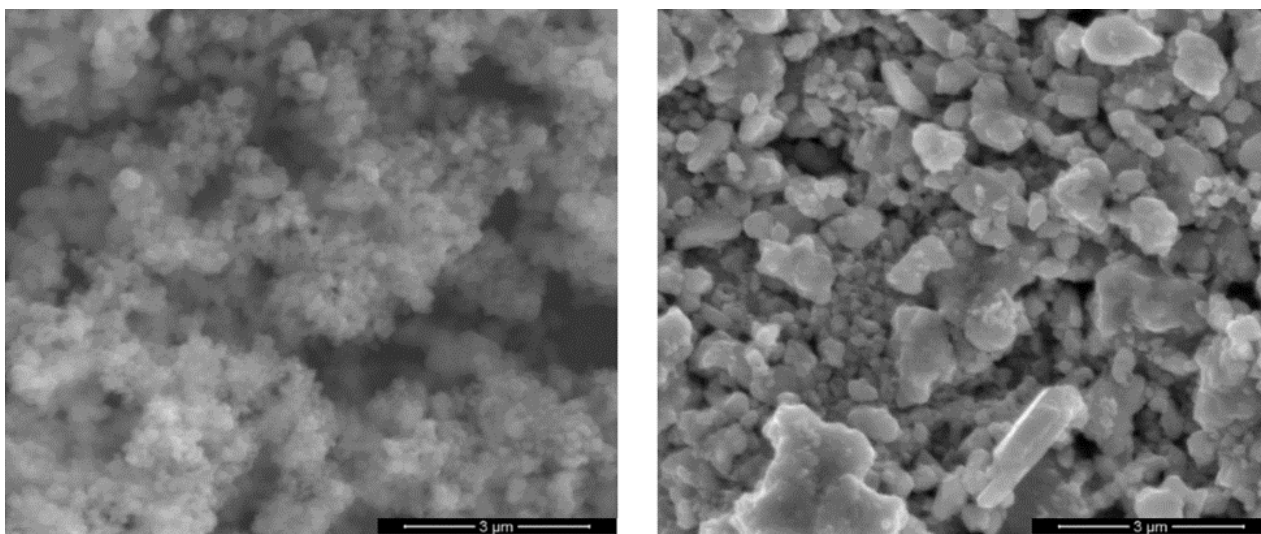


Figura 14. Imagen de microscopía electrónica de barrido de RuO_2 hidratado (izquierda) y RuO_2 anhidro (derecha) (Lenar et al., 2020).

En la morfología hidratada del RuO_2 , la forma estructural del agua se introduce en la estructura de rutilo como una película de agua entre los granos que permite que los protones y electrones sean transportados a través de las capas del óxido de rutenio. Mientras que la morfología anhidra de RuO_2 presenta gran conductividad eléctrica debido al alto empaquetamiento de la estructura rutilo, aunque presenta poca movilidad de protones, debido a la falta de vías rápidas de conducción de iones (Dmowski W. et al., 2002).

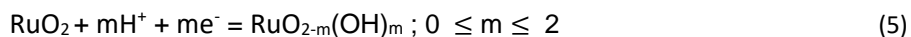
Las propiedades de almacenamiento de carga del RuO_2 resultan de las reacciones de transferencia de carga entre la superficie de la capa del óxido y el electrolito. Tanto en forma hidratada como anhidra, esos procesos son iniciados por los electrones y protones introducidos en la superficie del material desde el electrolito. Augustyn y colaboradores (Augustyn et al., 2014), sugieren que la alta capacitancia y las rápidas reacciones faradaicas del RuO_2 hidratado son inducidas por el transporte electrónico rápido causado por la conductividad metálica del RuO_2 , el transporte rápido de protones como resultado de la presencia de agua estructural, y el comportamiento redox de varios estados de Ru-O_x permitiendo el almacenamiento de energía faradaico y una gran área superficial. De acuerdo con Lenar y colaboradores (Lenar et al., 2020), los mesoporos son vías de rápida conducción para el transporte de iones, mientras que los microporos son vías de conducción lenta de iones. La forma hidratada del RuO_2 es la que utiliza ambos microporos y mesoporos para incrementar la capacitancia que, a diferencia de la estructura compacta de la morfología anhidra, utiliza poca cantidad de mesoporos en los límites de grano de los

microporos. De manera similar, Zhang y colaboradores (Zhang et Al., 2019), sugieren que la pseudocapacitancia de la forma hidratada surge de los mesoporos más accesibles y de los microporos menos accesibles, mientras que la mayoría de la pseudocapacitancia de la forma anhidra solo viene de los mesoporos más accesibles. La utilización de los microporos determina la pseudocapacitancia. Esto explica la mayor capacitancia específica del RuO₂ hidratado a comparación del RuO₂ anhidro, pues los canales hidratados en la estructura del primero pueden lograr un arreglo de la red basado en la intercalación y desintercalación de iones, lo que aumenta los sitios activos para reacciones redox.

El RuO₂ puede ser depositado fácilmente en forma de película de unos pocos micrómetros de grosor sobre sustratos metálicos (W.D.Ryden et al., 1968). Esto permite que se utilice como material de electrodo para la fabricación de pseudocapacitores, proveyéndoles una capacitancia específica alta. De acuerdo con Khalily y colaboradores (Khalily, M. A. et al., 2018), cuando se usa en electrodos para supercapacitores, tiene una potencia gravimétrica significativamente mayor que la de las baterías recargables convencionales. Parámetros como: el tipo de solvente, la cantidad de óxido, el nivel de hidratación, y el grosor de la película afectan el valor de capacitancia final. Un impedimento para el buen comportamiento electroquímico del RuO₂ es la aglomeración de partículas de RuO₂ durante el proceso de carga y descarga de los materiales del electrodo (Mohd Abdah, et al., 2020). En sentido más concreto, la capacitancia general de las morfologías del RuO₂ se describe como la suma de tres capacitancias parciales: C_{dl} , C_{ad} y C_{irr} . Se denominan capacitancia debido a la de doble capa (C_{dl}), carga relacionada con la adsorción (C_{ad}) y carga relacionada a las reacciones redox irreversibles (C_{irr}). La capacitancia C_{dl} se obtiene de los procesos no faradaicos mientras que las capacitancias C_{ad} y C_{irr} dependen del área de superficie específica del material del electrodo y del grado de hidratación. Por lo tanto, el RuO₂ hidratado muestra valores de C_{ad} más grandes que su forma anhidra debido a una mayor cantidad de vías hidratadas que permiten una mejor difusión de iones que mejora la conductividad iónica. Sin embargo, los valores de C_{irr} son más pequeños, pues la conductividad de electrones se reduce, al encontrarse hidratados todos los bordes de granos cristalinos (Majumdar et al., 2019).

Una gran ventaja del uso de RuO₂ hidratado como material de electrodo para supercapacitores es la posibilidad de conseguir casi toda su capacitancia específica teórica en combinación con otros materiales, como con los materiales de carbono para fabricar materiales de electrodo nanocompuestos tan solo utilizando cantidades mínimas de RuO₂. Este incremento de la capacitancia ocurre debido a una mayor exposición del RuO₂ hidratado con el electrolito utilizado (Austin, Simon & Dunn, 2014). Además, de esto los cálculos teóricos dicen que los planos superficiales de RuO₂ (110) en forma amorfa de RuO₂ hidratado, se mantienen protonados y por eso la transferencia de carga electroquímica es reversible y

rápida. Esto es porque las moléculas de agua se difunden a través del RuO_2 hidratado y facilita el transporte de protones provenientes del electrolito. El comportamiento del RuO_2 en caracterizaciones por voltamperometría cíclica permite identificar el proceso redox, que involucra a los protones del electrolito y a electrones transferidos de acuerdo a la ecuación (Liu Y. et al., 2012):



En la figura 15 se puede apreciar un diagrama de Pourbaix que describe como varía el estado químico del rutenio con el pH y el potencial aplicado. Por ejemplo, en el caso de la reacción mostrada en la ecuación 5, esta puede ocurrir a 0.9 V Vs SHE en presencia de electrolito ácido, tal como se muestra en rojo en la figura.

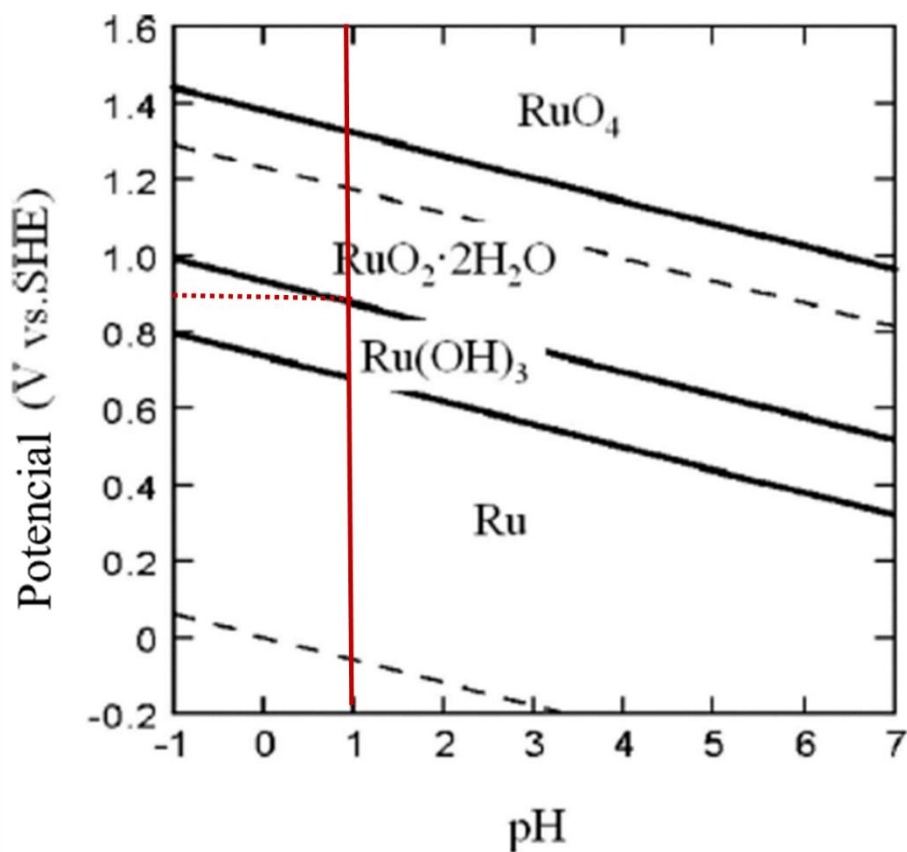


Figura 15. Diagrama de Pourbaix del rutenio en el que se muestran diferentes fases termodinámicas dependiendo de la variación del pH y el potencial aplicado vs. un electrodo estándar de hidrogeno (Electrochemical Society, 2008).

La capacitancia del RuO_2 hidratado puede ser distinta dependiendo de la afinidad del material del electrodo con el electrolito utilizado. Esto es debido a que dos tipos de sitios activos interactúan con los

iones del electrolito. Las superficies internas, que son más favorecidas en los electrolitos ácidos en comparación con los alcalinos debido a la diferencia en la polaridad de la superficie, que provoca que estas superficies se vuelvan menos accesibles. Por otro lado, las superficies externas son fácilmente accesibles a los iones del electrolito (Majumdar, D., et al., 2019).

En la Figura 16 se puede apreciar este proceso de desplazamiento de hidrógenos mediante el mecanismo de Grotthius en una superficie de $\text{RuO}_2(110)$ en electrolitos ácidos y básicos. En el inciso a) se forman dos tipos de grupos hidroxilos durante la oxidación, aquellos que se forman con un oxígeno insaturado que forma parte de la cara (110) y aquellos que vienen de la molécula del agua que se adsorben en el rutenio. En el inciso b) es un caso especial que Chu y colaboradores proponen en caso de electrolitos alcalinos (NaOH 0.1M). En este caso de una superficie hidroxilada se forma una bicapa O-H-O en la superficie del $\text{RuO}_2(110)$ al incrementar el potencial a 500mV vs Ag/AgCl que se revierte al volver a potenciales negativos (Chu et al., 2001).

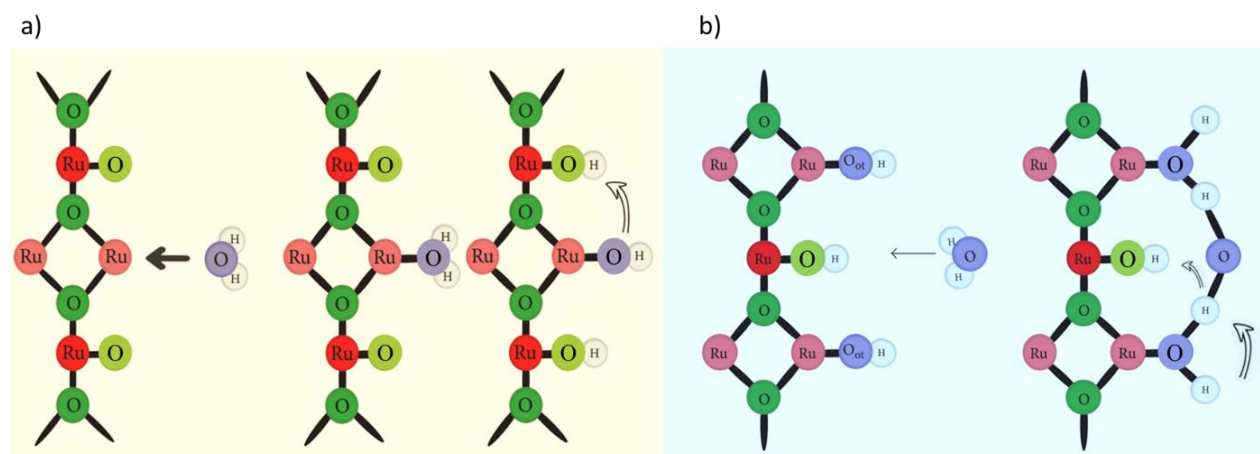


Figura 16. Mecanismo de adsorción disociativa del agua y desplazamiento de protones durante el mecanismo de carga de RuO_2 en medio electrolítico ácido (a). Desplazamiento de protones y formación de bicapa O-H-O sobre RuO_2 en medio alcalino (b) (Chalupczok S. et al., 2018).

Es de particular interés conocer el comportamiento del RuO_2 en electrolitos neutros, ya que permite aumentar la ventana de potencial hasta 1.6 V y mostrando un voltamperograma de forma rectangular que se ve ligeramente redondeado, característico de sus procesos faradaicos tipo pseudocapacitivos (Xia Hui et al., 2012).

En la Tabla 1 se pueden apreciar los trece picos de óxido reducción del RuO₂ en electrolitos ácidos (H₂SO₄ 1 M) y básicos (NaOH 0.1 M), que se le atribuyen a la reversibilidad del RuO₂ en ambos medios electrolíticos (S. Chalupczok et al, 2018).

Tabla 1. Asignación de picos en voltametría cíclica para los picos de óxido-reducción de electrodos de RuO₂ en medio electrolítico ácido (H₂SO₄ 1 M) y alcalino (NaOH 1 M) (Chalupczok S. et al, 2018).

Número de pico	Potencial (mV)	Reacción involucrada	Observaciones
1	26 ± 15	$H_3O^+ + Ru + e^- = Ru_{ads} \cdot H + H_2O$	Ocurre la adsorción de hidrogeno en el átomo de rutenio coordinadamente insaturado.
2	143 ± 9	$H_3O^+ + Ru + e^- = Ru_{ads} \cdot H + H_2O$	Presencia de oxígeno en las superficies (110), ocurre la adsorción de hidrogeno en estos átomos de oxígeno.
3	490 ± 12		Este pico solo se observa en soluciones concentradas y no se encuentra en soluciones diluidas de ácido.
4	756 ± 11	$Ru_2O_3 + H_2O = 2RuO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Ocurre la oxidación de Ru(III)/Ru(IV).
5	1286 ± 15	$0.5Ru_2O_{5(s)} + 3H^+ + e^- = Ru(OH)_2^{2+} + H_2O$	Ocurre una oxidación continua de RuO ₂ , con una transición de Ru(V) o Ru(IV).
6	1441 ± 4	$0.5Ru_2O_{5(s)} + 2.5H_2O = H_2RuO_5 + 3H^+ + e^-$ $H_2RuO_5 \rightarrow RuO_4 + H_2O$	Ocurre la conversión de Ru(VIII)
7	~1.6 V	$H_2O = 0.5O_2 + 2H^+ + 2e^-$	Ocurre una evolución de oxígeno.
8	1463 ± 4	$RuO_4 + H_2O \rightarrow H_2RuO_5$ $H_2RuO_5 + 3H^+ + e^- = 0.5Ru_2O_{5(s)} + 2.5H_2O$	Ocurre una reducción de Ru(VIII).
9	1284 ± 19	$Ru(OH)_2^{2+} + 0.5H_2O = 0.5Ru_2O_{5(s)} + 3H^+ + e^-$	Ocurre la reducción de Ru(V) a Ru(IV) o RuO ₂ .
10	744 ± 16	$2RuO_2 + 2H^+ + 2e^- = Ru_2O_3 + H_2O$	Ocurre la reducción de Ru(III)/Ru(IV).
11	333 ± 14		Ocurre una reducción de Ru(II) y la formación en la ración de hidrogeno.
12 y 13	75 ± 24		Ocurre la reducción de los picos para la desorción de hidrógeno del rutenio.

1.7 Métodos de síntesis de materiales para electrodos de RuO_2

Para propósitos de almacenamiento de energía, se han reportado diversos métodos de síntesis, tales como sol-gel (N. Royaei, 2019; J. P. Zheng et al., 1995), precipitación oxidativa (Chun, Lin et al., 2019), depósito por capa atómica (O. van der Straten et al., 2006), baño químico modificado (Patake & Lokhande, 2008), depósito anódico (R.K. Vishnu Prataap, 2018), método hidrotermal (Gavrilo Šekularac et al., 2017), depósito por medio de spray (R. S. Ingole et al., 2017), depósito electroquímico por voltamperometría cíclica (R.K. Vishnu Prataap et al., 2018), rocío pirolítico (B.Y.Fugare et al., 2017), CVD (Kawano et al., 2009), o termólisis asistida por vapor (S. Neupane et al., 2011).

El método de sol-gel es ampliamente utilizado para la síntesis de nanocompuestos basados en RuO_2 (Sunetra Dhere, 2018). Se puede utilizar $RuCl_2/RuCl_3$, $Ru_3(CO)_2$ u otros compuestos similares como precursores en presencia o ausencia de surfactantes en medio alcalino seguido de un calentamiento a temperaturas favorables para producir el hidratado deseado en las nanoestructuras de óxido (Kuo-Hsin C. & Chi-Chang H. et al., 2009). En el caso del método de rocío pirolítico, se obtuvieron valores aproximados de capacitancia de 550 Fg^{-1} , muy inferiores a las predicciones teóricas de $1400 - 2000 \text{ Fg}^{-1}$ (L. Y. Chen et al., 2013), en comparación con las metodologías de electrodeposición y por sol gel (con valores obtenidos aproximados de 390 Fg^{-1}) debido a la presencia de una mayor proporción de estado anhidro (T.P. Gujar et al., 2007). El método de autoensamblado inducido por evaporación se ha utilizado para obtener una película mesoporosa de RuO_2 cristalina en 3D, mostrando valores de potencia mejorados (K. M. Lin et al., 2009). Por otro lado, con la técnica depósito por baño químico es posible obtener películas delgadas de RuO_2 amorfas, porosas, hidrofílicas, semiconductoras e hidratadas (U. M. Patil et al., 2011). En el caso de la termólisis asistida por vapor permite la formación de RuO_2 hidratado con una capacitancia específica mejorada, que al llevar a cabo la termólisis asistida por oxígeno (Wang Jie et al., 2014).

El depósito electroquímico es un método muy viable para obtener películas de RuO_2 a condiciones de bajas temperaturas con mínimo costo de producción. Otras metodologías similares como voltamperometría cíclica y depósito anódico se obtuvo RuO_2 hidratado con cristalinidad más baja y con mejor capacidad hidrofílica, en sustratos de metales variados (V.D. Patake et al., 2010).

Con la técnica de difusión de iones controlado se utilizó una membrana de intercambio iónico para diseñar nanoestructuras de RuO_2 hidratado sin surfactantes en condiciones ambientales, obteniendo una capacitancia de 673.37 Fg^{-1} a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} en medio ácido H_2SO_4 1 M (Xiaoting Hao et al., 2016). Por otro lado, el método hidrotermal permite obtener nanopartículas de $RuO_2 \cdot xH_2O$

de diferentes tamaños de cristal con diversos contenidos de agua, demostrando un control independiente del tamaño de cristal y el contenido de agua de $RuO_2 \cdot xH_2O$. Por esta metodología la capacitancia puede incrementarse al aumentar la temperatura de síntesis, debido a una mayor cristalinidad en el RuO_2 sin pérdida del contenido de agua (Kuo-Hsin et al., 2007). Asegurando una conductividad iónica y eléctrica en el material.

En el estudio realizado por Deshmukh y colaboradores (Deshmukh et al.2012), en el que se evaluó el comportamiento capacitivo de películas de RuO_2 hidratado sintetizado por el método de Reacción y Adsorción Sucesiva de Películas Iónicas (SILAR, por sus siglas en inglés). El análisis por medio de microscopía electrónica de barrido reveló que la superficie de la película consiste en partículas aglomeradas con estructura porosa. El electrodo mostró una capacitancia específica máxima de 162 F/g y una estabilidad en 2000 ciclos sucesivos de carga y descarga con una pérdida solo del 20% de la capacitancia inicial.

1.8 Materiales nanocompuestos

Un nanocompuesto se forma cuando se sintetiza un material que tiene dos o más componentes nanoestructurados con propiedades físicas, químicas y mecánicas distintas. Los electrodos para supercapacitores basados en nanocompuestos pueden contener materiales de carbón en conjunto de óxidos metálicos y polímeros conductores.

En el caso de los CNTs, estos pueden ser una base para la distribución uniforme de TMOs o polímeros conductores, incrementando la pseudocapacitancia y capacitancia EDLC (Majumdar et al., 2019). En este sentido, la fabricación de materiales nanocompuestos con carbono y TMOs puede proporcionar las ventajas de ambos materiales al mismo tiempo que reducen sus deficiencias. Hace que se combinen procesos como los no faradaicos (doble capa) y faradaicos (psudocapacitancia) en un solo electrodo. Esta combinación de dos mecanismos de almacenamiento de energía (el EDLC y pseudocapacitancia), puede mejorar significativamente el comportamiento de los supercapacitores (Zhi et al., 2013).

Específicamente, los materiales de carbono en los electrodos de TMO no solo funcionan como soporte físico, sino que también proporcionan múltiples canales para un transporte de carga más rápido.

La alta conductividad electrónica del carbono también contribuye a la velocidad y la densidad de potencia y a una corriente de carga-descarga más alta (Borenstein et al., 2017). En cambio, los TMOs almacenan principalmente la carga a través de los procesos faradaicos que permiten aumentar la densidad de energía. Sin embargo, la mayoría de los TMOs posee una baja conductividad eléctrica, afectando la densidad de potencia. Por lo tanto, con los materiales nanocompuestos se puede obtener un efecto sinérgico con las mejores propiedades tratando de disminuir sus desventajas (Raghavendra, K. V. G., 2020).

La actividad electroquímica del carbono y los nanocompuestos de TMOs puede depender del contacto de la interfaz entre el carbono y los componentes de los TMOs. De esta manera, la estructura de la interfaz domina a las propiedades físicas y químicas de los compuestos. Por lo que tener conocimiento acerca de la interfaz entre el carbono y TMOs es crucial para comprender el proceso de transferencia de carga (Fleishchmann et al., 2018). La fuerte interacción entre el carbono y TMOs es muy importante para activar los mecanismos de almacenamiento energía, necesarios para aumentar la densidad energética de los supercapacitores. Además, el fuerte efecto de acoplamiento entre los componentes estabiliza la estructura compuesta y mejora la estabilidad del electrodo.

Sin embargo, la investigación en profundidad sobre la interfaz en la construcción de materiales nanocompuestos con carbono y TMOs es limitada, y juega un papel crucial en el proceso de transferencia de carga (Tomboc, G. M., 2020). En este sentido, la síntesis elegida para diseñar el material nanocompuesto es muy importante. Pues la proporción desequilibrada de los componentes conduce a una disminución de la actividad electroquímica útil en un supercapacitor. Una cantidad insuficiente de TMOs da como resultado una baja capacitancia, mientras que una carga excesiva bloquea potencialmente los poros y los sitios activos de la estructura de carbono, lo que conduce a una baja conductividad eléctrica y superficie electroactiva (Lian et al., 2018).

Se debe investigar más a fondo la morfología, el tamaño y el control de fase cristalina de los TMOs en materiales de carbono. Esto debido a que la faceta expuesta y el tamaño de las nanopartículas pueden afectar significativamente la naturaleza de la interacción entre el TMOs y el carbono, pudiendo afectar el comportamiento electroquímico útil en un supercapacitor. El desarrollo de métodos simples y rentables para la síntesis de un electrodo nanocompuesto de carbono y TMOs sin aglutinantes (como utilizar matrices de bukypaper de carbono) ofrecen estructuras que son ricas en canales de difusión y tienen excelente conductividad eléctrica, alta área de superficie específica, mecanismo de almacenamiento dual y excelente estabilidad mecánica (Tomboc, G. M., 2020).

1.9 Materiales nanocompuestos con RuO₂

Existen diversas estrategias para diseñar nanocompuestos de RuO₂, cada una depende del tipo de nanocompuesto del que se trate. Los precursores de RuO₂ más comunes son compuestos de $RuCl_3$, $Ru(acac)_3$, $Ru_x(CO)_y$, entre otros. Los métodos hidrotérmico, térmico, sol-gel, electrodeposición anódica, se llevan a cabo para sintetizar nanocompuestos de RuO₂ con polímeros conjugados sobre sustratos de titanio y níquel. Para la síntesis de nanocompuestos basados en mezclas de RuO₂ y TMOs, se utilizan técnicas como sol-gel, depósito electroquímico, y litografía de ultravioleta profundo, esto se realiza comúnmente con sustratos de carbono formando un nanocompuesto ternario (Majumdar, D., et al., 2019). Para la síntesis de nanocompuestos de RuO₂/CNTs y RuO₂ con grafeno u óxido de grafeno, los métodos más comunes son los hidrotérmico, sol-gel, baño químico, plasma asistido por microondas, depósito por capa atómica, depósito químico por medio de vapor, entre otras metodologías (Yin Y., et al., 2017). Además, se han diseñado electrodos de grafeno con revestimiento vertical de RuO₂ para aplicaciones de supercapacitores sin aglutinantes por medio de la técnica de sputtering asistido por magnetrón. En un estudio de J. Zhang y colaboradores (Zhang J. et al., 2017), se comparó la capacitancia de los nanocompuestos de RuO₂ ternarios y secundarios. Es decir, se sintetizaron estructuras 3D de RuO₂/grafito-C₃N₄/aerogel de rGO y el nanocompuesto 3D de RuO₂/aerogel de rGO. Siendo el nanocompuesto ternario con mejor comportamiento pseudocapacitivo y una mayor capacitancia gravimétrica en comparación de nanocompuesto binario. En la Figura 17 se puede apreciar esquemáticamente el proceso de síntesis del compuesto ternario.

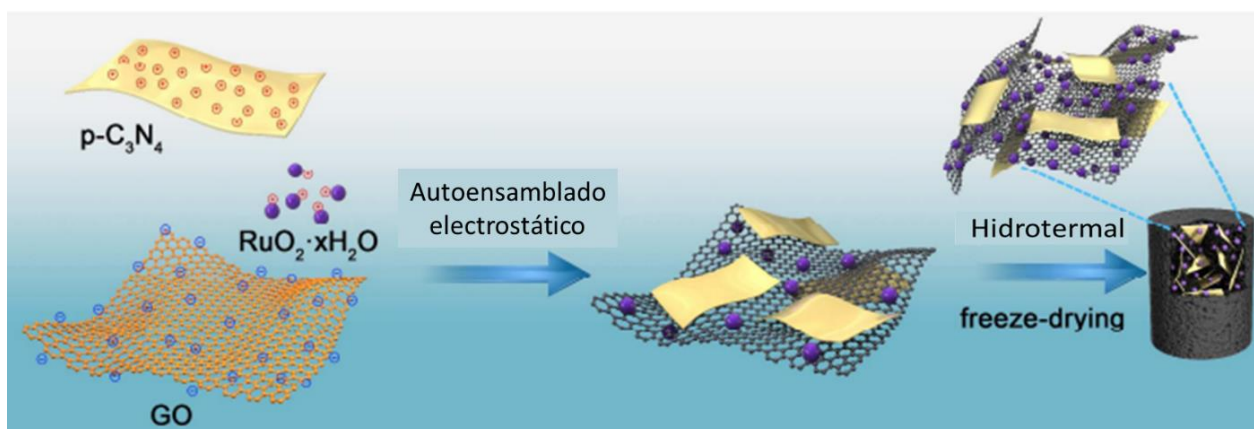


Figura 17. Proceso de síntesis del nanocompuesto ternario RuO₂/grafito-C₃N₄/aerogel de rGO. (Zhang Z. et al., 2017).

La síntesis de nanocompuestos de RuO_2/CNTs permite la conjugación de las propiedades estructurales y electrónicas de ambos materiales. Esto les confiere una gran estabilidad química, resistencia mecánica, mejores propiedades de transporte de carga en una dimensión que fomenta el rápido transporte de iones y electrones en comparación con otras formas de carbono estructurado (Majumdar, D., et al., 2019). Se han fabricado supercapacitores a microescala a partir de nanocompuestos de RuO_2/CNTs en estructura tridimensional en forma de chip por medio de litografía ultravioleta profunda. La microestructura 3D obtenida de los CNTs favorece la entrada y difusión de los iones hacia los mesoporos, permitiendo un depósito de RuO_2 más fácilmente debido a una mejor adherencia a los canales en comparación con una superficie plana. En la Figura 18 se puede observar gráficamente el diseño propuesto (Yin Yajiang et al., 2017).

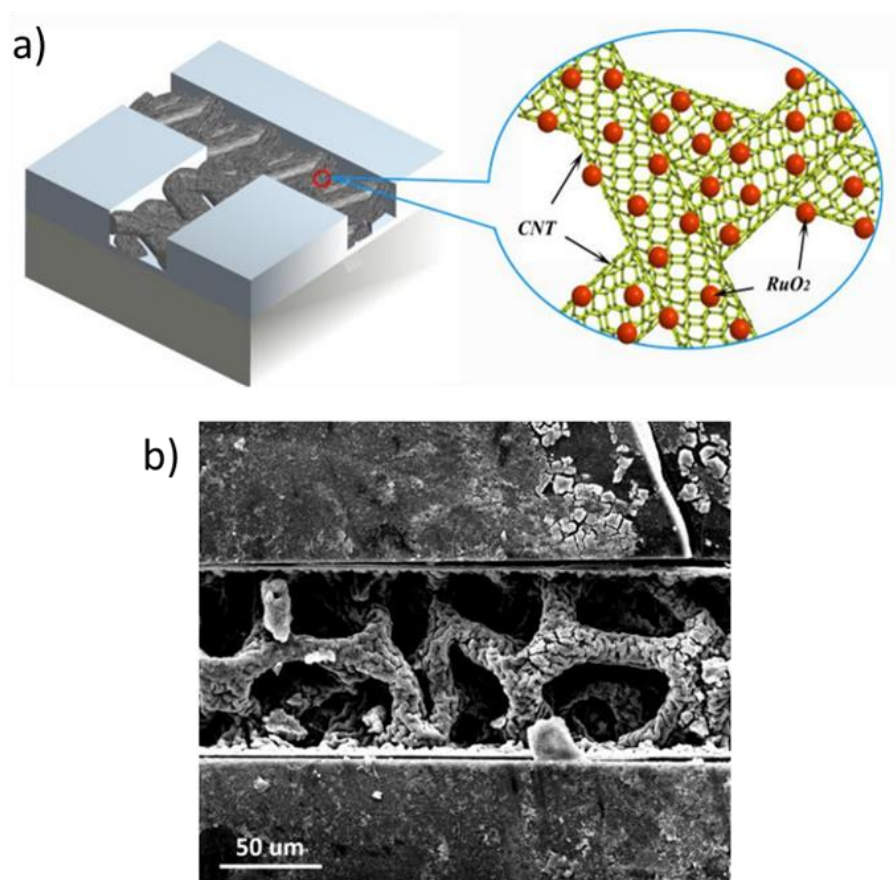


Figura 18. Esquema del diseño de la microestructura 3D del nanocompuesto de RuO_2/CNTs (a). Micrografía SEM de emisión de campo de una sección de la microestructura 3D del nanocompuesto de RuO_2/CNTs (b). (Yin Yajiang et al., 2017).

Los nanocompuestos de RuO_2/CNTs y materiales de electrodo de RuO_2 se han obtenido en diversas morfologías y han sido obtenidos en diversas técnicas que se resumen en la Tabla 2 y Tabla 3.

Tabla 2. Resumen de distintos materiales de electrodo nanocompuestos de RuO_2/CNTs y materiales de electrodo de RuO_2 obtenidos en diversas morfologías y diversas técnicas.

Material del electrodo	Método de síntesis	Electrolito utilizado	Ventana de potencial	Sistema electroquímico	Capacitancia	Referencia
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustrato de acero inoxidable	SILAR	H_2SO_4 0.5 M.	0 V - 1 V a 10 mV/s.	Tres electrodos. SCE como electrodo de referencia.	162 F/g. 45.4 mF/cm ² .	(Deshmukh, P. R et Al., 2012).
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustrato de titanio.	M-CBD	H_2SO_4 0.5 M.	-0.1 V – 0.7 V a 20 mV/s.	Tres electrodos. SCE como electrodo de referencia.	50 F/g. 0.124 mF/cm ² .	(Patake & Lokhande, 2008).
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustrato de ITO.	M-CBD	H_2SO_4 0.5 M.	-0.1 V – 0.7 V a 20 mV/s.	Tres electrodos. SCE como electrodo de referencia.	25 F/g 0.064 mF/cm ² .	(Patake & Lokhande, 2008).
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustrato de Au/Si/SiO ₂ .	Electrodeposición.	Na_2SO_4 0.1 M.	-0.3 V – 0.7 V a 5 mV/s.	Tres electrodos. SCE como electrodo de referencia.	37.23 mF/cm ² .	(Wang et Al., 2015).
$\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{CNTs}$	ALD	H_2SO_4 0.5 M.	-0.1 V – 1.2 V a 100 mV/s.	Tres electrodos. Ag/AgCl como electrodo de referencia.	578 F/g 37.7 mF/cm ² .	(Warren, R., et al., 2015).
RuO_x/CNTs .	ALD	H_2SO_4 1 M.	1 V -1.15 V a 10 mV/s.	Tres electrodos. 3M KCl-Ag/AgCl como electrodo de referencia	176.3 F/g 174.5 mF/cm ²	(Woo Kim, J., et Al., 2014).
$\text{RuO}_2/\text{MWCNT's}$ sobre una microestructura de fotoresistencia SU-8, sobre un sustrato de vidrio con una capa de Ti/Au.	Depósito catódico.	Na_2SO_4 0.1 M.	-0.3 V – 0.7 V a 10 mV/s.	Tres electrodos. SCE como electrodo de referencia.	208.5 mF/cm ² .	(Y. Yin et Al., 2017).

Tabla 3. Resumen de distintos materiales de electrodo nanocompuestos de $RuO_2/CNTs$ y materiales de electrodo de RuO_2 obtenidos en diversas morfologías y diversas técnicas.

Material del electrodo	Método de síntesis	Electrolito utilizado	Ventana de potencial	Sistema electroquímico	Capacitancia	Referencia
$RuO_2/SWCNT$ sobre sustratos de PET y SiO_2/Si .	Impresión ink-jet.	Gel PVA- H_3PO_4 (1g PVA en 10 mL de dH_2O + 2 mL H_3PO_4).	0 V -1 V a 10 mV/s.	Dos electrodos.	138 F/g.	(P. Chen et Al., 2010).
$RuO_2/CNTs$.	Método húmedo químico.	H_2SO_4 1 M.	-1 V – 0.3 V a 100 mV/s.	Tres electrodos. Ag/AgCl como electrodo de referencia.	80 F/g.	(Girish Arabale et Al., 2003).
Nanopartículas de $RuO_2/MWCNTs$.	Proceso con microondas.	H_2SO_4 1 M.	0 V -1 V a 10 mV/s.	Tres electrodos. SCE como electrodo de referencia.	450 F/g.	(Ji-Young Kim et Al. 2010).
$RuO_2/MWCNTs$.	Irradiación asistida por microondas.	H_2SO_4 1 M.	0 V -1 V a 50 mV/s.	Tres electrodos. Hg/Hg ₂ Cl ₂ como electrodo de referencia.	493.9 F/g.	(Shancheng Yan et Al. 2009).
Nanopartículas de $RuO_2/MWCNTs$.	Método termal.	H_2SO_4 1 M.	0 V -1 V a 2 mV/s.	Tres electrodos. Ag/AgCl como electrodo de referencia.	120 F/g.	(Park et Al. 2003).
$RuO_2/CNTs$.	Químico basado en solución.	H_2SO_4 1 M.	0V - 0.8V a 1 mV/s.	Tres electrodos. SCE como electrodo de referencia.	953 F/g.	(Bi, Rong-Rong et Al., 2010).

El método SILAR es un método de síntesis en fase líquida el cual permite el depósito de RuO_2 sobre diferentes tipos de sustratos, como planos o porosos que puede ser útil para la formación de nanocompuestos de RuO_2 . Permite el depósito semi-controlado de películas delgadas de manera simple y sencilla, en la que se pueden recubrir sustratos de cualquier tipo, dimensión y características superficiales que no necesariamente tiene que tener una alta calidad además de que no requiere de la presencia de

vacío. La cantidad y calidad de las películas se controla cambiando diferentes parámetros como el número de ciclos de depósito, la concentración de las soluciones precursoras y su valor de pH, la cantidad de iones presentes en estas, la temperatura de las soluciones y los tiempos de inmersión del sustrato en las soluciones. SILAR involucra la reacción y adsorción sucesiva de películas iónicas, los procesos más importantes ocurren en dos pasos principales, los cuales son la adsorción y la reacción (Deshmukh et al, 2012). En la Figura 19 se puede observar esquemáticamente este proceso. En la adsorción que es el primer paso del proceso de SILAR las reacciones presentes de la solución catiónica precursora, son adsorbidas en la superficie del sustrato y forman una doble capa, estas dos capas se componen de la capa interior que está cargada positivamente (compuesta por cationes) y la capa exterior, cargada negativamente (compuesta por aniones). Un proceso intermedio es el lavado de la superficie donde el exceso de cationes adsorbidos es enjuagado. Esto forma una doble capa eléctrica saturada sobre el sustrato. En el paso de la reacción, los aniones procedentes de la solución aniónica entran en contacto con el sistema y debido a la baja estabilidad de los cationes adsorbidos previamente se forma una película sólida del material deseado por medio de la reacción de los cationes adsorbidos en superficie con las especies aniónicas (Patake V. D. et al., 2008).

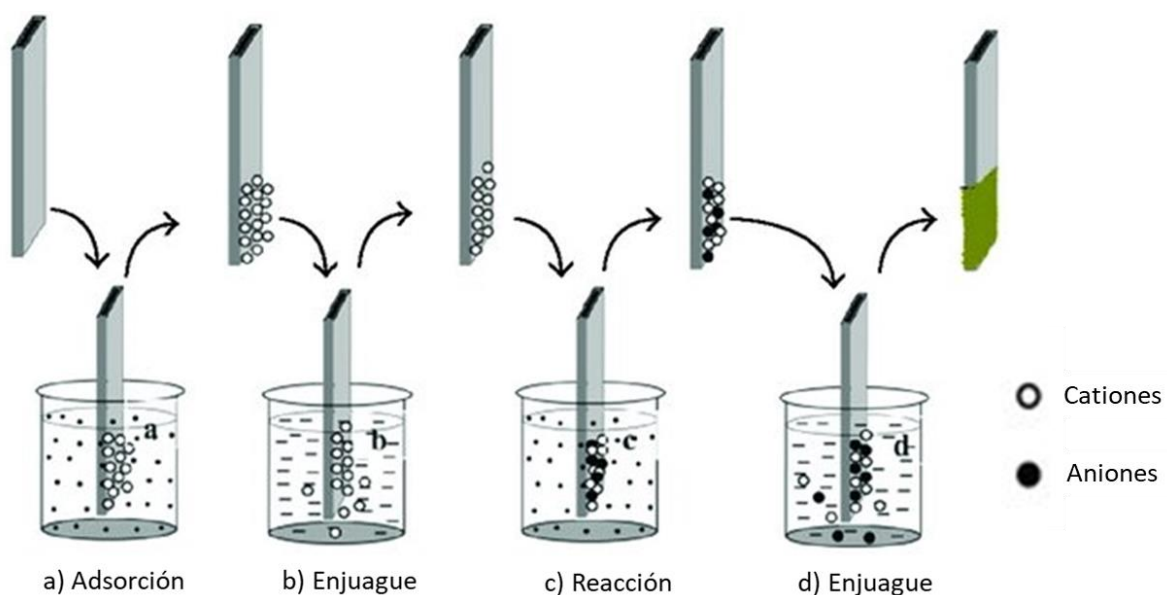
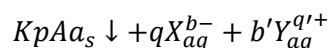
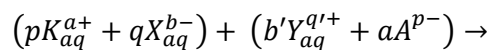


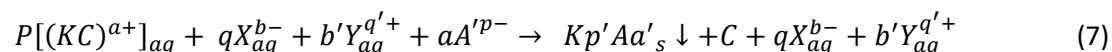
Figura 19. Representación esquemática del proceso SILAR. (Asim Nifomar et al., 2014).

Las películas delgadas resultantes son compuestos iónicos o covalentes de iones insolubles en agua de la forma $KpAa$ mediante una reacción química heterogénea en la interfaz de la solución sólida y el catión adsorbido. La representación de la ecuación se lee a continuación:



$$\text{Con } ap = bq = b'q' \quad (6)$$

Donde K representa el catión, p es el número de cationes, a representa la carga del catión, X es el ion con carga negativa en la solución catiónica precursora, q es la cantidad de iones X , b es la carga del ion X , b' es el número de cationes en la solución aniónica, q' es la carga de Y , A es el anión de la solución aniónica, a es el número de aniones y $'p$ es la carga del anión. Cuando uno de los componentes de las soluciones precursoras es un complejo, la ecuación anterior se puede leer como:



Donde C es el compuesto complejo. Posteriormente puede ocurrir un segundo enjuague en el que el exceso de especies aA'^{p-} , X , Y y subproductos de la reacción son removidos (Pathan H. M. & Lokhande C. D., 2004).

Capítulo 2. Planteamiento del problema

2.1 Justificación

Se conoce que los materiales de carbón presentan capacitancia de doble capa y tienen más densidad de potencia que los TMOs, los cuales presentan pseudocapacitancia. Sin embargo, estos últimos pueden proporcionar una mayor densidad de energía. Utilizando estos materiales se puede formar un nanocompuesto binario, en el que dos tipos de mecanismos de almacenamiento están involucrados, y de esta manera lograr una alta densidad de potencia y alta densidad de energía. Por lo tanto, se necesita conocer los procesos de nucleación y crecimiento de los TMOs en el material de carbón al momento de formar el nanocompuesto, y como las condiciones de síntesis de estos materiales se relacionan con las propiedades de almacenamiento de energía. Una manera de facilitar el análisis de estos procesos puede ser realizando modificaciones en la superficie con diferentes grupos funcionales a los materiales de carbón, y observar cómo se produce la síntesis del óxido metálico. Al final, esto se reflejará en las propiedades del almacenamiento de energía, y nos ayudará a seleccionar los mejores materiales y métodos de síntesis adecuados para el desarrollo esta clase de nanocompuestos.

2.2 Hipótesis

Grupos funcionales oxigenados, incorporados a matrices de nanotubos de carbono (buckypaper), promueven un mejor proceso de nucleación de RuO_2 mediante la técnica de Adsorción Sucesiva de Capas Iónicas (SILAR), el cual facilitará la determinación del efecto de la interfaz en el diseño de los materiales nanoestructurados obtenidos y como esto afecta en las propiedades electroquímicas de almacenamiento de energía útiles supercapacitores.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la incorporación de grupos funcionales oxigenados a matrices de nanotubos de carbono (buckypapers) en el proceso de nucleación de RuO_2 obtenido por Adsorción Sucesiva de Capas Iónicas (SILAR), para impactar en las propiedades electroquímicas de almacenamiento de energía.

2.3.2 Objetivos específicos

- 1) Determinar el estado del arte de RuO_2 obtenido sobre sustratos de carbón para aplicaciones de almacenamiento de energía.
- 2) Funcionalizar sustratos de carbón con los grupos funcionales oxigenados hidroxilo y carboxilo por medio de la técnica de grafting.
- 3) Correlacionar el efecto de la incorporación de grupos funcionales oxigenados sobre sustratos de carbón con las propiedades de almacenamiento de energía.
- 4) Incorporar RuO_2 sobre sustratos de carbón funcionalizados por medio de la técnica SILAR.
- 5) Correlacionar el efecto de la incorporación de RuO_2 sobre sustratos de carbón funcionalizados con las propiedades de almacenamiento de energía.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Sustratos buckypaper SWCNTs funcionalizados

Se llevó a cabo una dispersión de 100 mg de SWCNTs (OCSiAL, Tuball™) de diámetro menor a 2 nm y longitud menor a 5 μm , mezclado con 100 mL de H_2O desionizada por medio de punta ultrasónica y agitación magnética (300 rpm), a 30° C. La dispersión se realizó en un equipo de ultrasonido (Cole Parmer) utilizando 20 kHz y 750 Watts durante tres horas, aplicando pulsos de 2 segundos, con periodos intercalados de 3 segundos. Esta dispersión se filtró en un sistema de vacío utilizando membranas de nylon de una porosidad de 0.8 micrómetros y se lavó con 200 mL de agua desionizada. Posteriormente el sólido filtrado junto con la membrana de nylon se secó en una estufa a 80°C durante una hora. Finalmente se removió el buckypaper del filtro de nylon con ayuda de unas pinzas, obteniendo el buckypaper de SWCNTs sin funcionalizar.

Una vez dispersada la solución, se llevó a cabo la funcionalización de los BPs de SWCNTs para posteriormente ser sometidos al proceso de filtración. Esta funcionalización se realizó mediante la técnica conocida como *grafting*, que implica la formación *in-situ* de una sal de diazonio (Dardan et Al., 2020). Se utilizó 4-Aminofenol 98% CAS No. 123-30-8 (Sigma-Aldrich) y 4-Acido amino benzoico (ReagentPlus[®] 99% CAS No. 99-05-8, Sigma-Aldrich) como precursores de grupos funcionales hidroxilo y carboxilo respectivamente. Para llevar a cabo la incorporación de estos grupos funcionales a los nanotubos se utilizó nitrato de sodio (ACS 97% CAS No. 7632-00-0 Sigma-Aldrich) como agente reductor. Además se utilizaron los siguientes solventes de grado analítico para eliminar residuos o subproductos no deseados de la reacción: acetonitrilo anhidro (99.8% CAS No. 75-05-8, Sigma-Aldrich), N,N-Dimetilformamida anhidro (99.5% CAS No. 68-12-2, Sigma-Aldrich), y metanol (ACS \geq 99.8% CAS No. 97-56-1, Sigma-Aldrich).

Se prepararon las soluciones de los precursores de grupos funcionales en una concentración de 8 mM en 100 mL de H_2O desionizada. Para grupos hidroxilo se agregaron 88.08 mg de aminofenol y para grupos carboxilo 109.92 mg de ácido aminobenzoico. Posteriormente, a la solución específica del precursor seleccionado se añadieron 6 gotas de HCl (37 % W/V) para protonar el grupo amino del precursor y fomentar una mejor disolución en el agua. Esta disolución específica se añadió a los nanotubos de carbono dispersados utilizando agitación magnética (300 rpm) bajo un burbujeo lento de nitrógeno durante 30 minutos. Se incrementó el flujo de nitrógeno durante tres minutos para agregar una solución de 50 mL nitrato de sodio (55.7 mg de nitrato de sodio). La solución se mantuvo en constante burbujeo de nitrógeno y agitación magnética durante 17 horas. Finalmente, la suspensión se filtró en el sistema de

vacío utilizando un filtro de nylon de 0.8 micrómetros; lavando con 200 mL de H₂O desionizada, 50 mL de acetonitrilo, 50 mL de dimetilformamida, 50 de metanol y 100 mL de H₂O desionizada nuevamente, y posteriormente se dejó secar a 80°C durante una hora. Con ayuda de unas pinzas se removió el buckypaper de nanotubos funcionalizados del filtro de nylon. En la Figura 20 se muestra un diseño esquemático del sistema de funcionalización de SWCNTs.

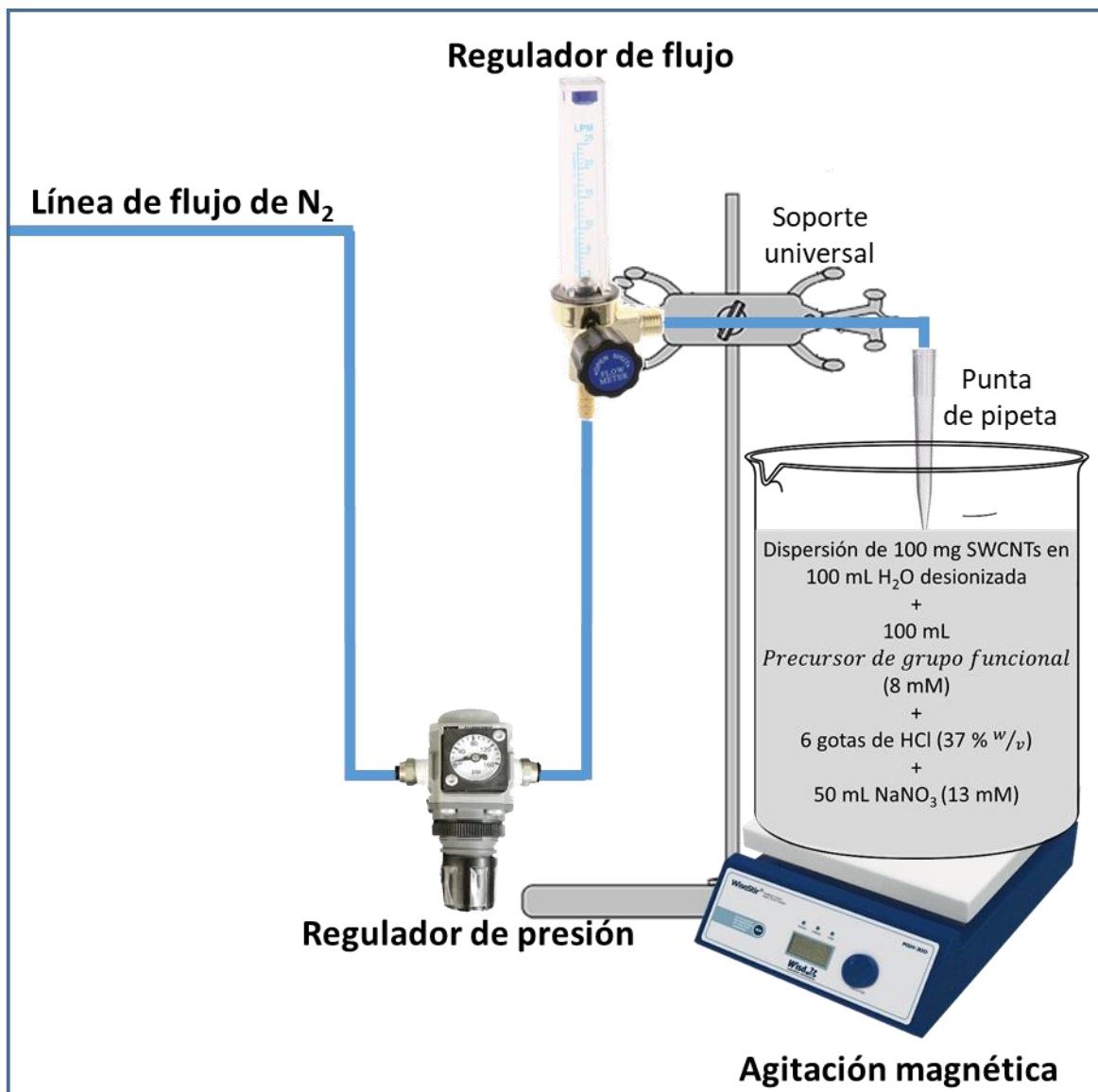
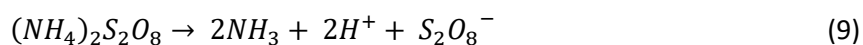


Figura 20. Diseño esquemático del sistema de funcionalización de SWCNTs.

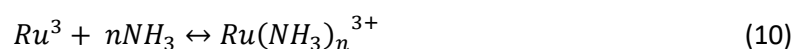
3.2 SILAR DE RuO₂

El método SILAR se llevó a cabo utilizando cloruro de rutenio (III) hidratado (ReagentPlus^R CAS No. 14898-67-0 anhydrous basis, Sigma-Aldrich), persulfato de amonio (ACS 98% CAS No. 7727-54-0, Sigma-

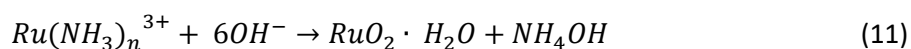
Aldrich) como precursores catiónicos y H₂O desionizada como precursor aniónico. Los sustratos utilizados para el método SILAR fueron los buckypaper de SWCNTs (bp), SWCNTs funcionalizados con grupos carboxilo (bp-COOH), y buckypapers de SWCNTs funcionalizados con grupos hidroxilo (bp-OH), y sustratos de ITO. La metodología realizada fue tomada del trabajo publicado de Deshmukh, P. R., 2012. Se preparó el baño catiónico de 65 mL con una solución de cloruro de rutenio 10 mM (103.71 mg de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ en 50 mL de dH₂O) y una solución de persulfato de amonio 0.1 M (342.3 mg de $(NH_3)_2S_2O_8$ en 15 mL de dH₂O) utilizando agitación magnética constante. Se preparó el baño catiónico con 100 mL de H₂O a 333 K (60°C). En la solución catiónica, los precursores forman los siguientes iones, que se encuentran dispersos (reacciones 8 y 9)



estos iones reaccionan para formar un complejo catiónico sobre el sustrato que es inmerso en la solución catiónica que se adhiere durante el proceso de adsorción y genera la película catiónica (reacción 6):



Durante el baño aniónico, se lleva a cabo la reacción de la película catiónica con los iones de la solución aniónica y se forma el óxido metálico hidratado (reacción 10):



Una vez explicado este proceso de formación de la película, es importante mencionar que esta inmersión del sustrato seleccionado en la solución catiónica fue por 15 segundos y en solución aniónica de 30 segundos, contando como un ciclo SILAR. La Figura 21 muestra esquemáticamente un diseño del arreglo experimental llevado a cabo para el depósito de capas delgadas de $RuO_2 \cdot xH_2O$ por medio de la técnica SILAR. Para el presente trabajo se analizaron sustratos expuestos a 40, 20, y 10 ciclos SILAR. Finalmente se secaron en un horno a 100°C durante una hora. La Tabla 4 muestra una descripción de las muestras obtenidas.

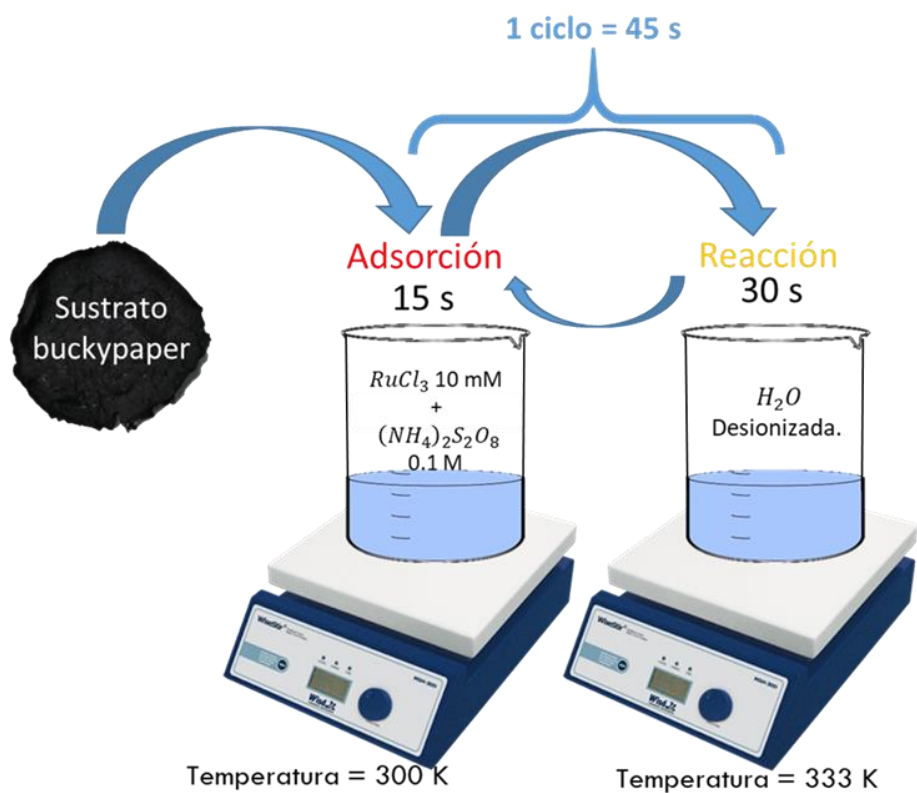


Figura 21. Diseño esquemático del sistema de depósito de capas delgadas de $RuO_2 \cdot xH_2O$ por medio de la técnica SILAR. (Deshmukh et al., 2012).

Tabla 4. Características de los materiales de electrodo de RuO_2 sobre diferentes sustratos producidos mediante la técnica de SILAR.

Nombre de la muestra	Sustrato utilizado	No. ciclos SILAR
RuO_2/ITO 40c	ITO	40
RuO_2/ITO 20c	ITO	20
RuO_2/ITO 10c	ITO	10
RuO_2/bp 40c	bp	40
RuO_2/bp 20c	bp	20
RuO_2/bp 10c	bp	10
$RuO_2/bpOH$ 40c	bp-OH	40
$RuO_2/bpOH$ 20c	bp-OH	20
$RuO_2/bpOH$ 10c	bp-OH	10
$RuO_2/bpCOOH$ 40c	bp-COOH	40
$RuO_2/bpCOOH$ 20c	bp-COOH	20
$RuO_2/bpCOOH$ 10c	bp-COOH	10

3.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos

3.3.1 Espectroscopía infrarroja

Para identificar la presencia de grupos funcionales específicos en los materiales sintetizados, se llevó a cabo una caracterización con espectroscopía infrarroja. Esta estudia la interacción de la radiación en la cual fotones son transferidos a cierta molécula, provocando un cambio vibracional. Esta técnica se utiliza para medir los modos vibracionales de una molécula, especialmente aquellas que provienen de vibraciones asimétricas de grupos polares (Coates, J., 2004).

Durante el proceso, la energía de un fotón es transferida a la molécula cambiando su estado de vibración y lo que se mide es la transición entre los niveles de energía vibracional de la molécula como resultado de la absorción de la radiación infrarroja en la región media que va de 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . Esta interacción entre la luz y la materia es una condición de resonancia entre la transición de los dipolos eléctricos entre niveles de energía vibratoria. Como la energía vibracional de los niveles de energía son unidos para cada molécula, una medición por espectroscopía infrarroja nos muestra la huella particular de la molécula. La frecuencia vibracional de las moléculas depende de las masas de los átomos su arreglo geométrico, y la fuerza de sus enlaces químicos. Ciertos grupos funcionales muestran vibraciones características en la cual solo se desplazan los átomos en ese grupo particular. Como estas vibraciones son independientes mecánicamente del resto de la molécula este grupo de vibraciones tendrá una frecuencia única, que permanecerá relativamente sin cambios independientemente de la molécula en la que se encuentre el grupo. En estos casos es muy útil pues se demuestra la presencia y ausencia de varios grupos funcionales en una molécula, lo que ayuda a indagar sobre la estructura de esta (Larkin P., 2011).

Para el presente trabajo se utilizó un Espectrómetro infrarrojo FTIR marca Bruker modelo Tensor 27 en modo de transmitancia utilizando la técnica de pastilla de KBr espectralmente puro. El rango de número de onda utilizado fue de 380 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos para cada espectro.

3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos de rayos-x

La composición química de los materiales sintetizados se determinó por medio de espectroscopía de fotoelectrones emitidos de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Con esta técnica es posible el análisis

cuantitativo y cualitativo de todos los elementos químicos, excepto el hidrógeno, que se encuentran presentes en la superficie de un material. También nos permite conocer como estos átomos se encuentran enlazados. Durante el proceso una muestra de material es incidida por una alta energía de rayos-x de una sola longitud de onda, de modo que los fotones de rayos-x con la suficiente energía podrán liberar un electrón de un átomo o un ion en el material. Entonces se mide la energía cinética de estos electrones para determinar la energía de enlace de los átomos en la superficie del material. Si se cambia el ángulo incidencia de medición se puede calcular la composición de elementos a diferentes profundidades, desde la superficie del material hasta cerca de 10 nm de profundidad desde la superficie. En caso de que los elementos presentes se encuentren en diferentes ambientes químicos o estados de enlace en el material, se realiza un análisis posterior por medio de software en los espectros generados de las mediciones de alta resolución para descomponerlo en picos sobrepuestos, y de esta manera poder determinar las cantidades relativas de átomos en cada estado de enlace (Van der Heide, 2012).

Para el presente trabajo se utilizó un sistema SPECS, equipado con un analizador de electrones hemisférico modelo PHOIBOS 150WAL y una fuente de rayos X modelo XRC 1000. Se utilizó una presión base menor a 1×10^{-9} Torr y línea Al K α a 110 W. Se tomó un análisis de alta resolución a una energía de paso de 20 eV.

3.3.3 Microscopía de fuerza atómica

Para la visualización de la morfología superficial y rugosidad se caracterizó por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo contacto. Un microscopio de fuerza atómica es usado para escanear la topografía de un material a nanoescala. Este se caracteriza por tener una punta de prueba al final de un soporte que interactúa con la muestra (Binning et al., 1982).

El resultado de la interacción de la muestra y la punta da a lugar a fuerzas de atracción o de repulsión que nos dan información sobre la topografía de la muestra. El microscopio de fuerza atómica opera en tres modos, el modo estático (o el modo contacto) en donde la punta del AFM recorre la superficie de la muestra analizada con una fuerza constante, y el modo dinámico (o el modo no contacto y el modo de toque). Las fuerzas de repulsión se ven en modos de contacto, las fuerzas de atracción se ven en el modo dinámico. En el modo de toque a alta frecuencia se puede ver las dos fuerzas atracción y repulsión (Kyeyune, Bob.,2017).

Para la observación de las distribuciones de alturas y la altura de depósito SILAR de las películas delgadas se empleó un equipo Park System XE-70. Se obtuvieron imágenes con una resolución de 256 píxeles x 256 píxeles, y áreas de análisis de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ y $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$, sobre sustratos de ITO de tamaños de $2\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$, que fueron analizadas a través del software Gwyddion (David Nečas et al., 2012).

3.4 Caracterización electroquímica de los electrodos

Una técnica muy útil para estudiar los mecanismos de almacenamiento de carga es la voltamperometría cíclica (CV). Con esta técnica se pueden observar los procesos redox que ocurren entre los iones del electrolito utilizado con los átomos de la superficie del material del electrodo (que es la muestra a analizar), y se busca comprender qué reacciones químicas están ocurriendo. El análisis electroquímico se lleva a cabo utilizando una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de referencia, el electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo (que es la muestra que queremos analizar). Durante la medición por voltamperometría cíclica, se inicia desde el potencial de circuito abierto para determinar la ventana de potencial variando los límites de voltaje al aplicar una corriente anódica y catódica. Este proceso se lleva a cabo a una velocidad de barrido específica, durante una cantidad de ciclos definida (2018, Joshi P.S. et al).

Cambiar la velocidad de barrido en las mediciones de CV produce un efecto en los materiales de electrodo que se refleja en la forma del voltamperograma. Para los materiales de electrodo con aplicación en supercapacitores, un voltamperograma típico resultante de la medición tiene una forma rectangular. Se pretende que la capacitancia de estos materiales se mantenga constante con la velocidad de barrido. Sin embargo, esto no se cumple comúnmente en la práctica experimental, debido a que, con una mayor velocidad de barrido, la cinética de reacción es demasiado rápida y los iones no alcanzan a difundirse entre los poros más profundos del material del electrodo (2010, Stoller & Ruoff).

Para el análisis de las propiedades electroquímicas de los materiales obtenidos se utilizó un potenciostato marca Metrohm Autolab_{B.V.} tipo PGSTAT302N controlado por el software Nova 2.1.4. La caracterización electroquímica se llevó a cabo por la técnica de voltamperometría cíclica a temperatura ambiente (298.15 K) en un sistema de tres electrodos, utilizando un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar y los diferentes materiales obtenidos como

electrodo de trabajo. Las mediciones de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en dos clases de electrolitos acuosos: H_2SO_4 0.5 M (ácido) y Na_2SO_4 0.1 M (neutro).

Para la preparación del electrodo de trabajo se cortó el buckypaper específico en cuadrados de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y se prensó en una malla de acero inoxidable de $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$. Posteriormente los materiales obtenidos se colocaron dentro de las mallas de acero en forma de sándwich y fueron prensados con siete toneladas durante tres minutos. En la Figura 22 podemos observar un esquema que describe visualmente la preparación de los electrodos previo a su evaluación electroquímica.

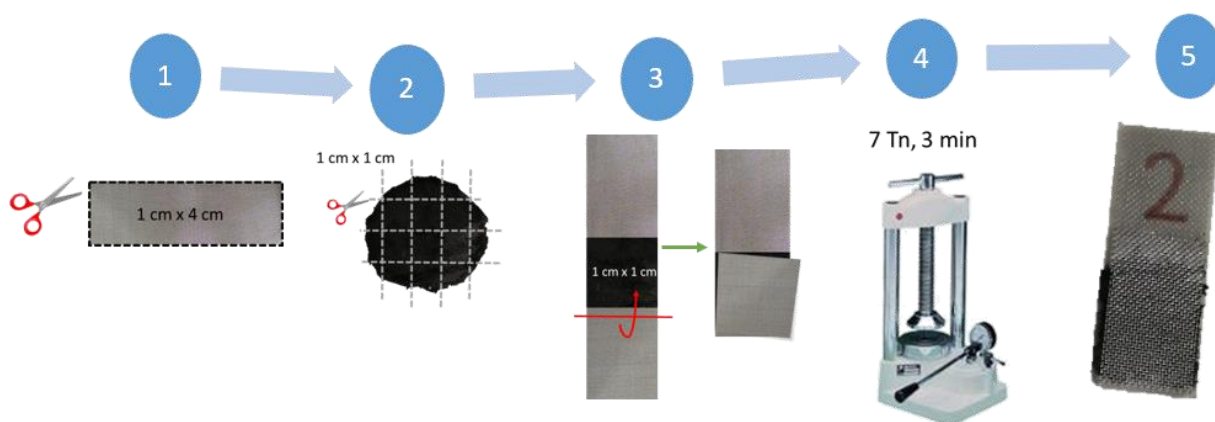


Figura 22. Esquema de la preparación de los electrodos de buckypaper previo a su evaluación electroquímica.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de buckypapers por Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

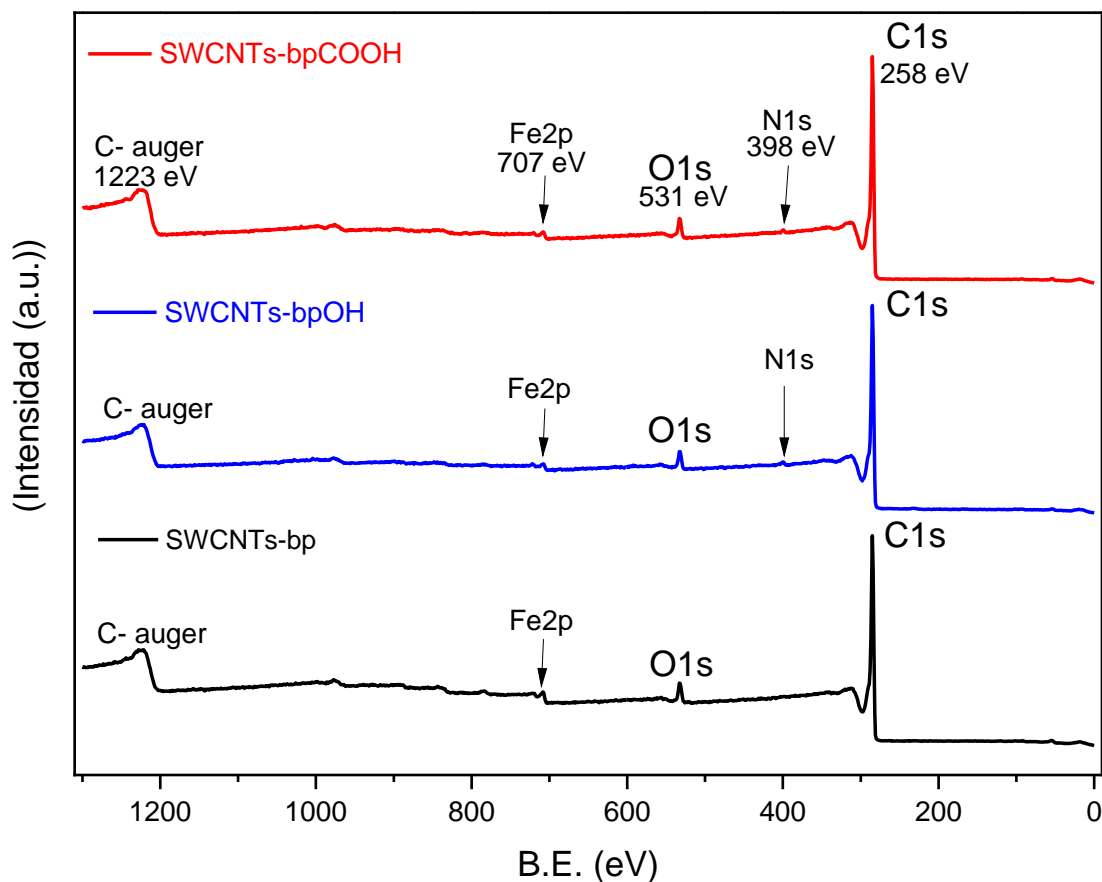


Figura 23. Espectros XPS de buckypaper de SWCNTs-bp (línea en negro), SWCNTs-bpOH buckypaper (funcionalizado con grupos hidroxilo, línea en azul), y SWCNTs-bpCOOH (funcionalizado con grupos carboxilo, línea en rojo). a) Espectro general. Espectros de alta resolución de b) nitrógeno 1s, c) carbono 1s y d) oxígeno 1s. (Moulder J., et al., 1993).

En la Figura 23 se presentan los espectros de XPS obtenidos de los distintos buckypapers para conocer su composición química. En el espectro de la Figura 23 se pueden detectar distintas señales que están relacionadas con la presencia de fotoelectrones emitidos de los elementos constituyentes: carbono 1s (258 eV), oxígeno 1s (531 eV), así como las impurezas de nitrógeno (398 eV) y hierro 2p (707 eV). El hierro 2p detectado proviene de la muestra de los nanotubos, ya que es el catalizador utilizado en el

proceso de síntesis del proveedor, que se puede confirmar en la hoja de especificaciones de los nanotubos. Por otro lado, el nitrógeno 1s se detectó también como impureza generada en el proceso de la funcionalización, solamente se encontró en los buckypapers funcionalizados (Moulder J., et Al., 1993). A partir de estos espectros podemos decir que la técnica de XPS no es la adecuada si se pretende analizar muestras en bulto o con estructuras 3D como los buckypapers, ya que es una técnica superficial con un rango de profundidad de análisis de hasta 10 nm. Por lo tanto, otra técnica de caracterización como FT-IR puede ser más adecuada para el análisis de los grupos funcionales en toda la matriz de los buckypapers.

4.2 Caracterización de buckypapers por medio de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Figura 24 se pueden observar los espectros de FTIR de los buckypapers de nanotubos de carbono con el fin de confirmar la incorporación de los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo. Todos los espectros presentan una banda cerca de 3600 cm^{-1} , que se asocia con vibraciones de grupos -OH libres en el ambiente químico (Merck, 2021). Es decir, el material contiene grupos hidroxilo no enlazados, provenientes de grupos alcohol o fenol con grupos -OH . Estos grupos hidroxilos pueden estar libres en la superficie o incrustados dentro del material libre de interacciones con iones (Coates, J. 2004). Otra banda que se atribuye a vibraciones de grupos -OH se encuentra a $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, pero estos se encuentran en enlaces intermoleculares como en alcoholes y ácidos carboxílicos (Beauchamp, 2017). La presencia de una banda de absorción localizada alrededor de $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ está asociada a una variedad de enlaces C-H de alcanos y estiramientos N-H de aminas como picos intensos entre $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$. Larkin et al. (P. Larkin, 2011) menciona que estas bandas se pueden asociar a una variedad de enlaces con hidrocarburos (R-O-CH_3 , R-CH_3 , $\text{R-CH}_2\text{-R}$, e hidrocarburos aromáticos -CH_3), mientras que Beauchamp et al. (Beauchamp, 2017) a vibraciones -OH de grupos carboxílicos y estiramientos C-H de grupos aldehídos en dos bandas alrededor de $\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$. Lo que podemos observar en nuestro caso es el incremento en intensidad de estas dos bandas a 2922 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} en los espectros de los buckypapers funcionalizados (*bpOH* y *bpCOOH*).

En todos los espectros podemos detectar una banda en el rango de $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ - $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, de diferente aspecto para los buckypapers de SWCNTs (*bp*) y las muestras *bpOH* y *bpCOOH*. Estos difieren entre los materiales de carbono no funcionalizados y funcionalizados. En el espectro de la muestra *bp* se puede observar una banda ancha prominente alrededor de $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$, asociado al enlace C=C (Pradyot

Patnaik, 2004). En el trabajo de Kim y colaboradores (U.J. Kim et al., 2005) atribuyen una banda alrededor de $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ a las vibraciones de la densidad de estados de los SWCNTs.

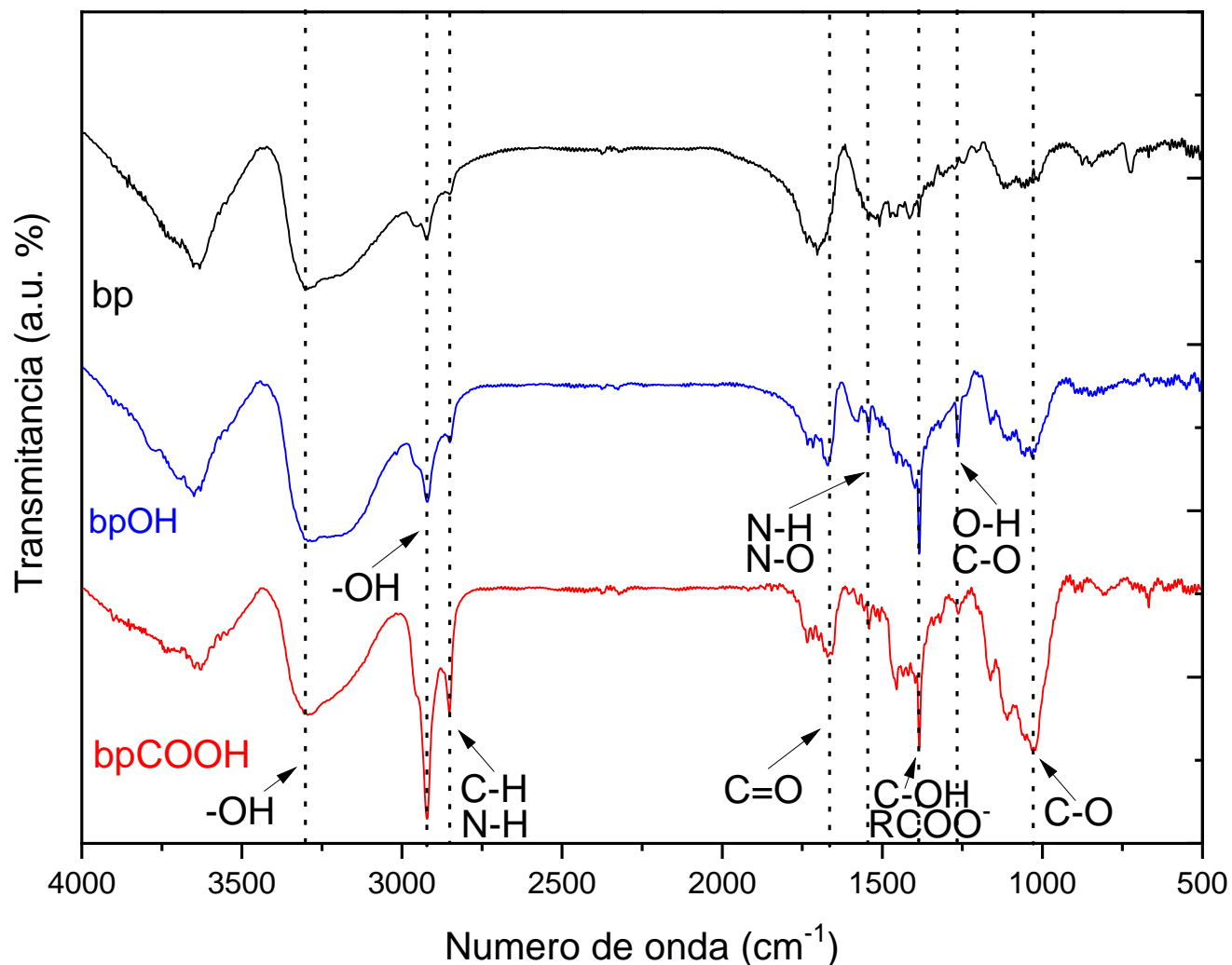


Figura 24. Espectros FTIR de buckypapers de SWCNTs (línea negra, *bp*), funcionalizados con grupos hidroxilo (línea azul, *bpOH*), y funcionalizados con grupos carboxilo (línea roja, *bpCOOH*).

En los espectros de las muestras *bpOH* y *bpCOOH* se pueden observar en esta área de los espectros que la banda se desdobra en una variedad de picos, siendo la más intenso alrededor de $\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$, esta banda se atribuye a vibraciones de compuestos con modos de estiramientos $-\text{C}=\text{O}$, asociados a ácidos carboxílicos saturados, grupos $-\text{OH}$ de grupos carboxilo, cetonas en anillos de 6 átomos o grupos aldehídos

aromáticos (Kim et al., 2005). Además, en los espectros *bpOH* y *bpCOOH* de estos materiales funcionalizados se presenta una banda alrededor de $\sim 1544 \text{ cm}^{-1}$ que no se encuentra de la misma manera en el espectro *bp* de los buckypaper de SWCNTs sin funcionalizar, la cual se puede asociar a estiramientos C=C de compuestos aromáticos. Sin embargo, en los materiales funcionalizados se presentan picos más intensos en esta región asociados a subproductos del proceso de funcionalización relacionados con doblamientos N-H en aminas, compuestos nitros asimétricos (Beauchamp, 2017) relacionado con vibraciones de enlaces N-O (Merck, 2021). Se puede observar también una banda de vibración alrededor de $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a vibraciones de grupos oxigenados en superficie como los carboxilatos (RCOO^-) o vibraciones O-H correspondientes a fenoles o alcoholes terciarios (Peter Vinke, 1987) (Coates, J. 2004). Es importante destacar que la muestra *bpOH* presenta una banda alrededor de $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$, la cual puede atribuirse a vibraciones de enlaces C-O relacionadas con fenoles (Beauchamp, 2017), o de grupos alcohol (Merck, 2021), confirmando la presencia de la funcionalización con grupos hidroxilo y doblamientos de enlaces O-H de ácidos carboxílicos (B. R. C. de Menezes et al. 2018). Finalmente, se puede observar una banda ancha de tres picos en todas las muestras alrededor de $\sim 1165 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$, que se va intensificando hacia $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ y en la que se puede ver con mayor claridad en el espectro de la muestra *bpCOOH*. Estas bandas se asocian a enlaces C-O de especies como alcoholes y ácidos carboxílicos (P. Larkin, 2011).

Por lo que mediante esta caracterización se confirma la presencia de grupos funcionales oxigenados en los materiales *bpOH* y *bpCOOH*. En la Tabla 5 se presentan los modos vibracionales representativos para tomar en consideración al depositar RuO_2 .

Tabla 5. Modos vibracionales presentes en los espectros FTIR de buckypapers de SWCNTs (*bp*), funcionalizados con grupos hidroxilo (*bpOH*), y funcionalizados con grupos carboxilo (*bpCOOH*).

No. de Onda (cm^{-1})	Modo vibracional	bp	bpOH	bpCOOH
3300	-OH	SI	SI	SI
2922 y 2850	-OH de grupos carboxílicos, C-H, N-H	-	\pm	+
1670 (*)	C=O	NO	SI	SI
1544 (*)	N-H, N-O, Productos de funcionalización	NO	SI	SI
1384 (*)	-OH de fenoles, RCOO^-	NO	SI	SI
1260(*)	C-O de fenoles, O-H de ac. carboxílicos	NO	SI	SI
1020(*)	C-O	-	\pm	+

4.3 Análisis electroquímico de buckypaper de SWCNTs funcionalizados por medio de Voltamperometría Cíclica (CV)

Las propiedades de almacenamiento de carga de los materiales de carbón funcionalizado fueron caracterizadas electroquímicamente mediante la técnica de voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés). Las mediciones CV se llevaron a cabo utilizando dos electrolíticos acuosos: una solución de H_2SO_4 0.5 M como electrolito ácido, y una solución de Na_2SO_4 0.1 M como electrolito neutro. En la Figura 25 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos a 20 mV/s para los materiales de carbón en medio ácido (Figura 25a) y en medio neutro (Figura 25b).

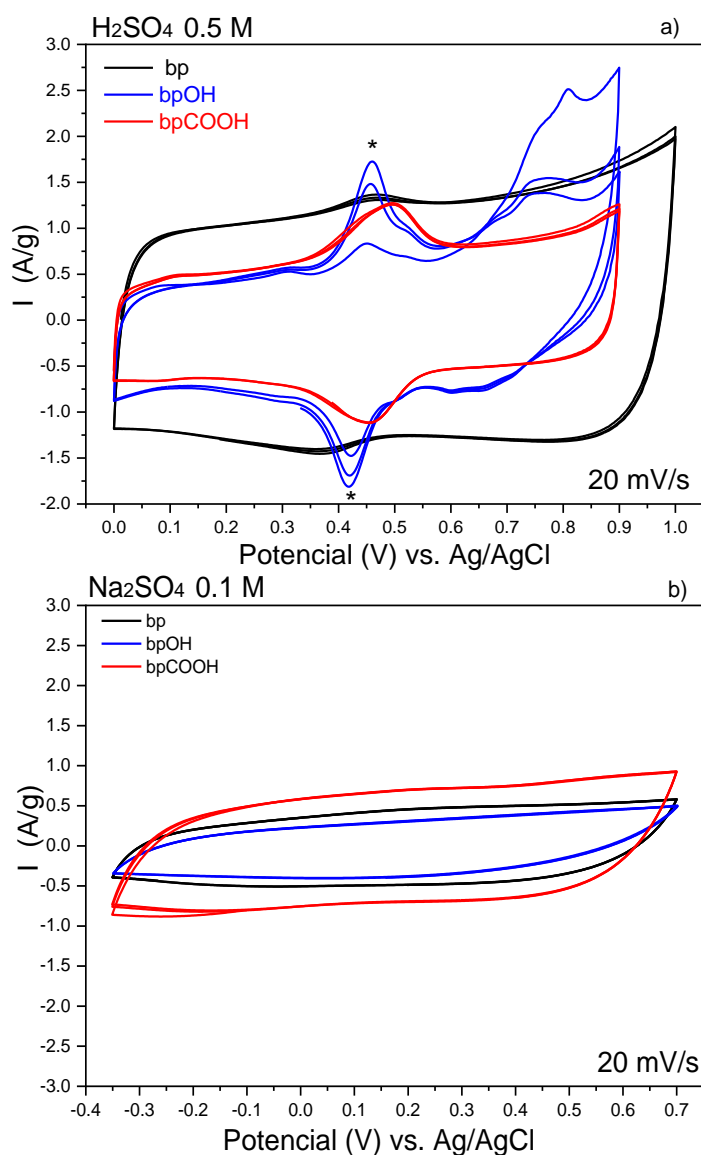
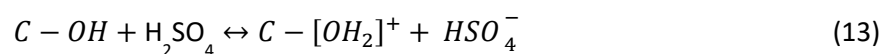


Figura 25. Voltamperometría cíclica de distintas muestras de buckypaper de SWCNTs (en negro como *bp*), buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos hidroxilo (en azul como *bpOH*), y buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos carboxilo (en rojo como *bpCOOH*), a velocidad de escaneo de 20 mV/s en diferentes ambientes electrolítica a) H_2SO_4 0.5 M y b) Na_2SO_4 0.1 M.

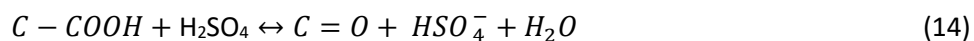
Se puede observar en la Figura 25a el perfil rectangular del buckypaper sin funcionalizar (*bp*), indicando un comportamiento capacitivo típico del mecanismo de almacenamiento de carga de doble capa. En contraste, podemos observar los voltamperogramas de las muestras *bpOH* y *bpCOOH*, donde se detectan adicionalmente picos relacionados con procesos faradaicos o redox relacionados con la funcionalización. Además, se puede observar que la parte rectangular de dichos voltamperogramas relacionada con la contribución capacitiva disminuye, indicando una posible obstrucción de la superficie de los nanotubos debido a la funcionalización.

En cuanto a los procesos faradaicos de la muestra *bpOH*, podemos observar varios procesos relacionados con la presencia del grupo funcional hidroxilo alrededor de 0.4 V y 0.65 V vs Ag/AgCl (marcados con “*”) y a residuos del proceso de grafting del grupo funcional hidroxilo alrededor de 0.5 V vs Ag/AgCl (Nelly G., 2018) (Pognon et al., 2021). Esto confirma la incorporación del grupo funcional hidroxilo en los nanotubos de carbón (*bpOH*).

En este caso, el grupo funcional hidroxilo se puede comportar alternativamente como las ecuaciones 12 y 13. En la ecuación 12, el proceso de óxido reducción viene acompañado de una transferencia de un protón y un electrón. En la ecuación 13, el grupo funcional hidroxilo se protona al interactuar con el medio ácido.



En el voltamperograma de la muestra *bpCOOH* se puede observar el proceso de óxido-reducción confirmando la presencia de los grupos carboxilo (C. M. Nava, 2019). Este proceso involucra la interacción del grupo funcional superficial carboxilo con el electrolito de ácido sulfúrico. Se conoce que este grupo funcional presenta una parte ácida, que puede interactuar de acuerdo a la siguiente ecuación:



En cuanto a los voltamperogramas obtenidos en medio neutro de la Figura 25b, podemos observar en todos los materiales un perfil voltamperométrico con tendencia rectangular, característico del mecanismo de almacenamiento de carga debido a la formación de la doble capa. Sin embargo, al comparar con los voltamperogramas en medio ácido se puede decir que en medio neutro se tiene un área menor,

lo cual indica una disminución de las propiedades de almacenamiento de carga. Además, los voltamperogramas muestran una ligera inclinación o desviación de la forma rectangular en los límites del potencial, lo que indica una mayor resistencia iónica.

En este caso no se observaron procesos faradaicos provenientes de los grupos funcionales oxigenados. Sin embargo, el mayor intervalo de corriente obtenido para la muestra bpCOOH parece indicar la polarización del grupo carboxilo ($-\text{COO}^- + \text{H}^+$) en medio neutro, favoreciendo la interacción con el electrolito acuoso y haciendo el material más hidrofílico.

La Figura 26 muestra los perfiles de CV de SWCNTs buckypaper funcionalizados (*bpOH* y *bpCOOH*) y sin funcionalizar (*bp*) llevados a cabo a diferentes velocidades de barrido (10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s) en una ventana de potencial de 0 V a 1 V para el medio ácido (Figura 26 a, c y e) y de -0.35 V a 0.7 V para el medio neutro (Figura 26 b, d y f).

Cada ventana de potencial se ajustó tomando en consideración publicaciones previas, donde los procesos de RuO_2 se presentan (P.R. Deshmukh et al., 2012) (X. Wang et al., 2015) (Y. Yin, X. et al., 2017).

Podemos detectar que las formas rectangulares de los voltamperogramas de los buckypapers en medio ácido se mantienen con la velocidad de barrido, indicando la buena difusión de los iones en la estructura del material. En el caso de los voltamperogramas de la muestra *bpOH* en la Figura 26c), los procesos redox se mantienen a medida que aumenta la velocidad de barrido. Para el caso de la muestra bpCOOH de la Figura 26e, el pico redox detectado anteriormente se mantiene a todas las velocidades de barrido.

La parte capacitiva de los materiales funcionalizados (Figura 24c y 24e) conservan el perfil rectangular, confirmando la buena contribución de la parte capacitiva de la doble capa. Para la evaluación de los materiales en medio neutro se puede observar que en las Figuras 26 b, d y f el perfil rectangular se inclina o se desvía con la velocidad de barrido, indicando una mala difusión iónica en esta combinación de electrodos/electrolito (T. P. Gujar et al. 2007).

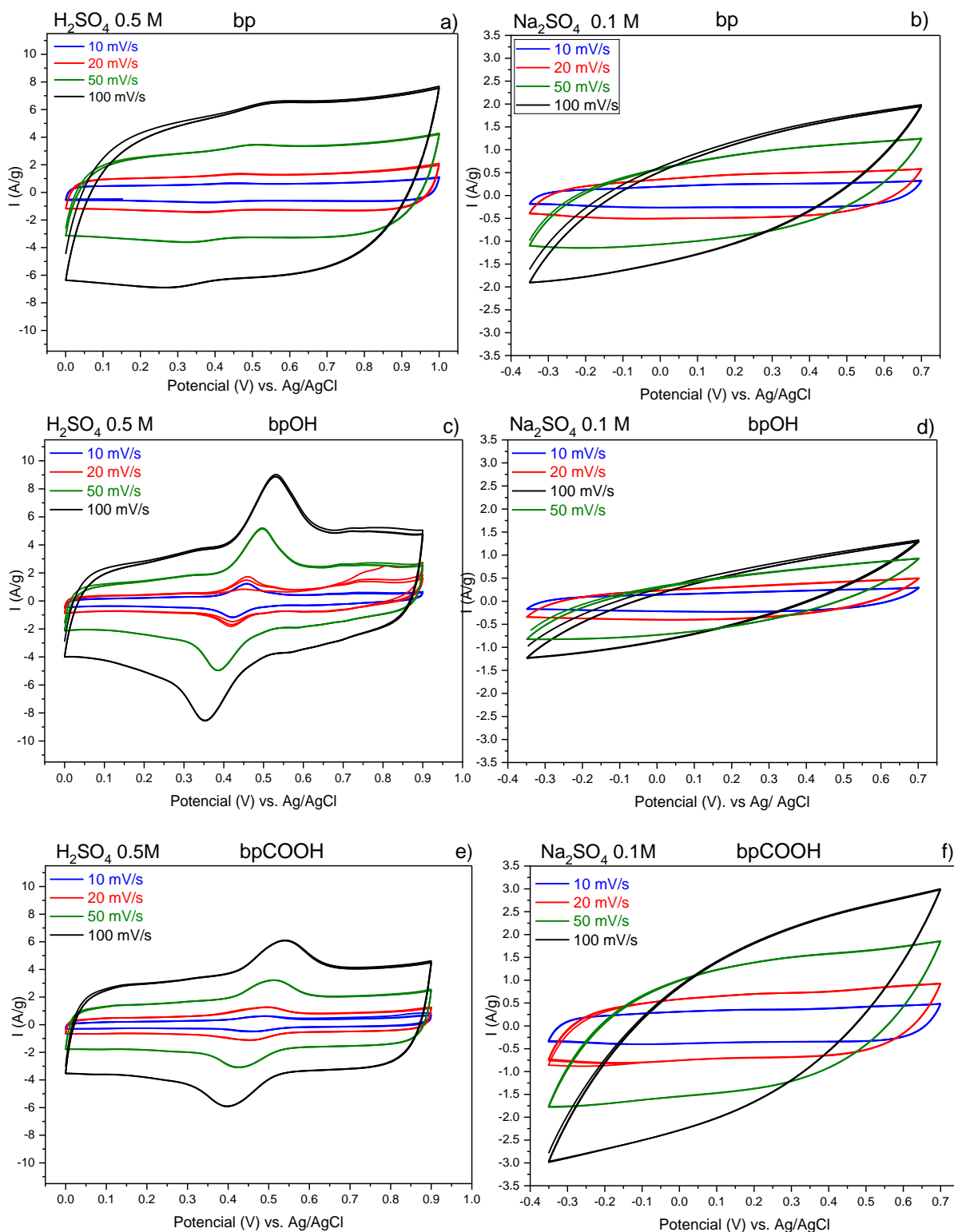


Figura 26. Mediciones de voltametría cíclica a diferentes velocidades de escaneo de SWCNTs buckypaper a) y b), SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos hidroxilo (c) y d) SWCNTs-*bp-OH*), y SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos carboxilo (e) y f) SWCNTs-*bp-COOH*), medidos en electrolitos de H_2SO_4 0.5 M (a), c) y e) y Na_2SO_4 0.1 M (b), d) y f)).

4.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 27 se muestra el espectro FTIR de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtenido de un depósito de 50 ciclos de inmersión por la técnica SILAR sobre vidrio. Las bandas características de iones metálicos con estructuras M–O se presentan por debajo de $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ (R.S. Ingole et al., 2017). Los modos vibracionales característicos del RuO_2 se localizan a $\sim 804 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 617 \text{ cm}^{-1}$, y $\sim 557 \text{ cm}^{-1}$. Estos picos están relacionados con vibraciones de estiramientos $\text{Ru} = \text{O}$ y $\text{O} - \text{Ru} - \text{O}$ (S. D. Goethe, 2017) (P.S. Joshi et al., 2017) (Royaei N. et al., 2018) (D.S. Sutrave et al., 2019), mientras que las bandas de absorción a $\sim 617 \text{ cm}^{-1}$, y $\sim 557 \text{ cm}^{-1}$ se relacionan específicamente con la estructura de rutilo del RuO_2 (P. R. Deshmukh et al., 2012) (R. S. Ingole et al., 2017). Además, la presencia de un pico doble alrededor de $\sim 1101 \text{ cm}^{-1}$ y el pico a $\sim 804 \text{ cm}^{-1}$ se relacionan con estiramientos de grupos peroxo ($\text{O}-\text{O}$), los cuales son iones $(\text{O}_2)^{n-}$ presentes en óxidos metálicos (Pradyot Patnaik, 2004), (Royaei, N. et al., 2018). Igualmente, se pueden observar picos adicionales relacionados con estiramientos $\text{O} - \text{H}$ a $\sim 3435 \text{ cm}^{-1}$ (Pradyot Patnaik, 2004) y a la presencia de agua en picos presentes entre $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ - 1712 cm^{-1} (P. R. Deshmukh et al., 2012)) (R.S. Ingole et al., 2017), (P.S. Joshi & Sutrave, 2017), (P.S. Joshi & Sutrave, 2017) (Royaei, N. et al., 2018), confirmando el estado hidratado del compuesto de RuO_2 .

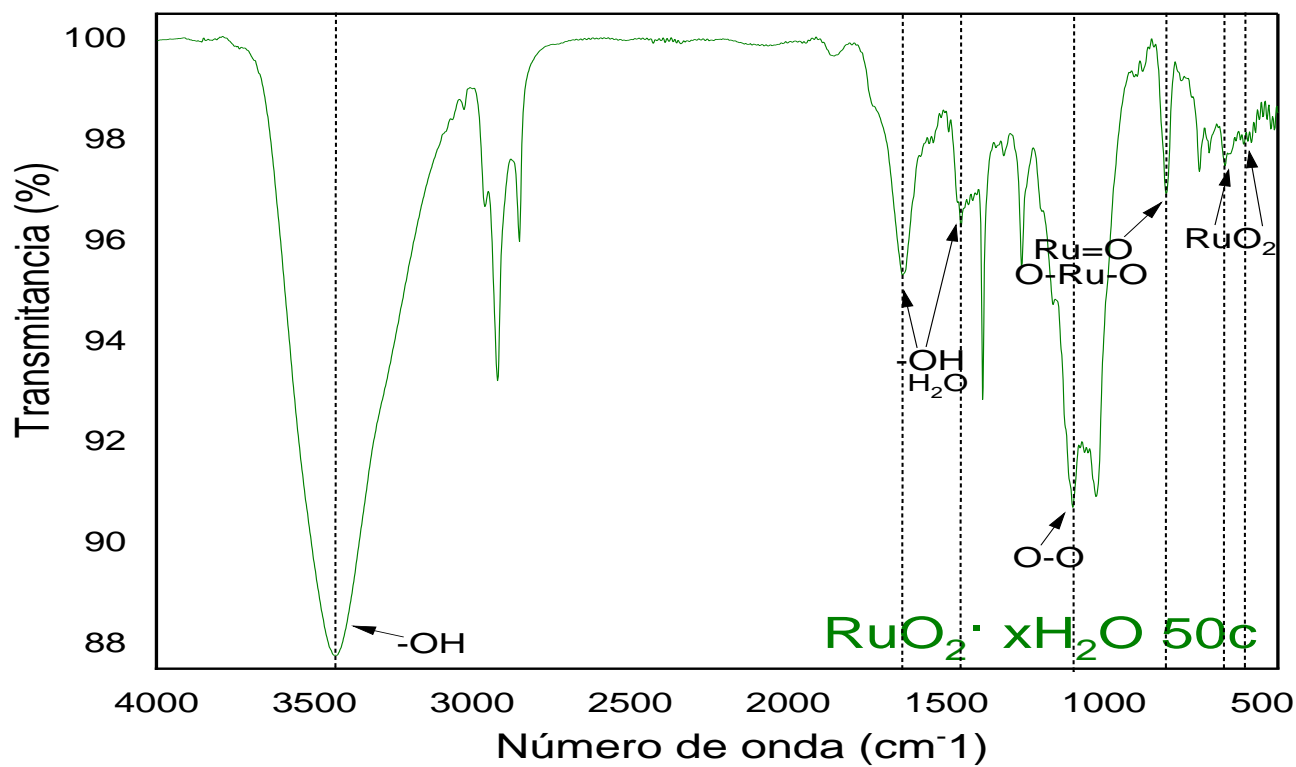


Figura 27. Espectro de FTIR obtenido de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ depositado por la técnica SILAR sobre un sustrato de vidrio.

4.5 Análisis morfológico de RuO₂· xH₂O por medio de Microscopía de Fuerza Atómica

El crecimiento de la película de RuO₂ sobre sustratos de ITO por medio de la técnica SILAR, se puede confirmar mediante su estudio por AFM. En la Figura 28 se muestran los resultados obtenidos del análisis de un depósito con 40 ciclos de SILAR, donde se pueden observar las topografías distintas para las dos áreas analizadas.

En las figuras 28a se puede observar un área analizada es de 1 μm^2 , donde la superficie no presenta irregularidades o rugosidad, con una altura máxima de 17 nm en algún pico detectado. Sin embargo, en la distribución normalizada de las alturas se obtuvo un valor de 9 nm, que indica la media de tamaño de partícula.

En la Figura 28b se puede observar que la imagen de la superficie muestra un escalón, deliberadamente para medir el crecimiento de la película. Por medio de la herramienta de software Gwyddion (David Nečas et al., 2012), se midió la altura máxima media de la rugosidad (la altura máxima de pico a pico-valle), que fue de 23.01 nm, mientras que la altura máxima detectada fue de 270 nm.

El histograma de la región con un área de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, se puede observar que la distribución de alturas no se encuentra centrada, se encuentra de manera irregular, obteniendo una altura media de 60 nm. Comparando las analizadas de 1 μm^2 y 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ se puede observar una superficie prácticamente homogénea, con algunos crecimientos nanogranulares de forma irregular.

A partir de una mayor área observada se confirma que la estructura total está conformada por aglomerados de diversos tamaños interconectados.

En la Figura 29 se muestran las micrografías de AFM obtenida para una película de RuO₂ 20 ciclos SILAR sobre sustratos de ITO. En la figura 29a se muestran las imágenes de un área de análisis de 1 μm^2 , donde se observó una altura máxima de 20.9 nm y una superficie nanogranular interconectada sin irregularidades prominentes. En el histograma de la figura 29a para el área de 1 μm^2 se puede apreciar que la distribución de alturas está distribuida de manera irregular, obteniendo una altura media de 7.89 nm. En las imágenes de la Figura 29b el área de análisis incrementó a 15 $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ y se puede observar una topografía relativamente homogénea con algunas irregularidades prominentes.

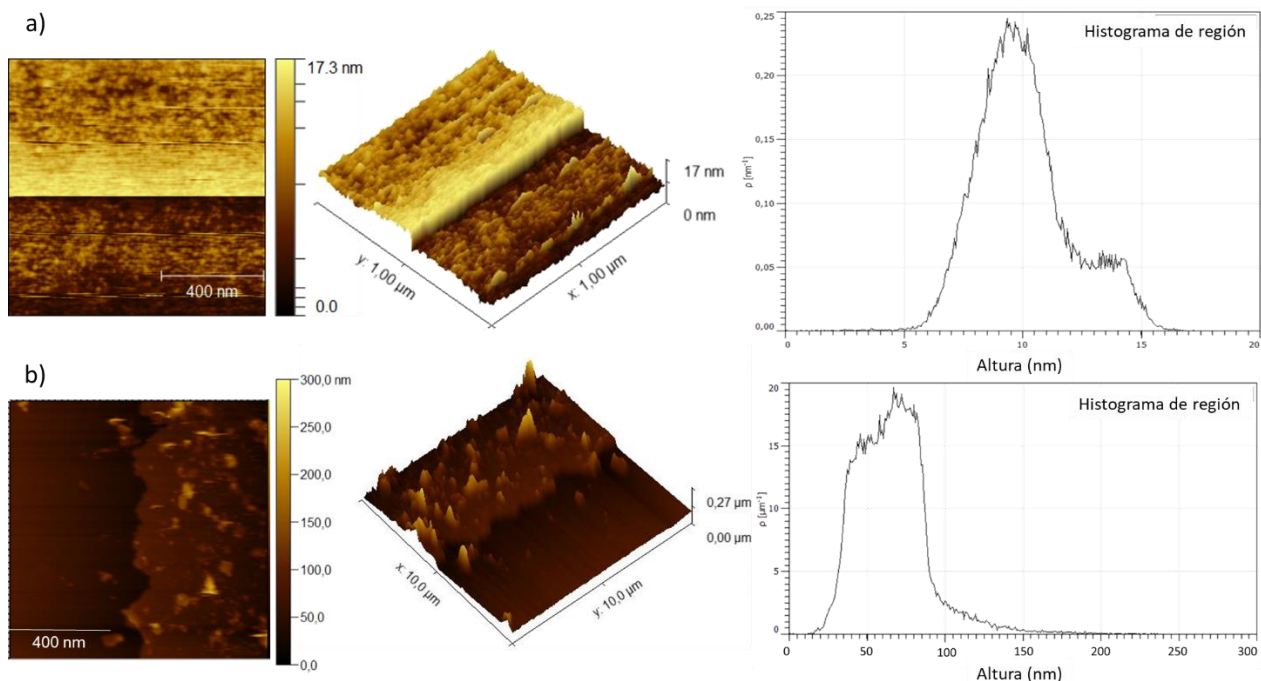


Figura 28. Micrografías de AFM en 2D, 3D e histogramas de región de una película de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre un sustrato de ITO sintetizado con 40 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR en regiones de a) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ y b) $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

Si se compara con las imágenes anteriores (Figura 28 y figura 29 a) se observa un pequeño cambio en la morfología de la superficie al aumentar el área analizada, por lo que en su totalidad se compone por una superficie relativamente plana con algunos aglomerados de mayor tamaño. Se puede observar en la Figura 29b que la superficie tiene un escalón provocado para medir el grosor de la película.

La altura máxima media de la rugosidad (la altura máxima de pico a pico-valle) medida por el instrumento es de 39.55 nm, mientras que la altura máxima detectada por el instrumento fue de 99.48 nm. En el histograma de región de estas imágenes, muestra una distribución de altura media de 22.87 nm.

Por otra parte, en la Figura 30 se pueden observar las imágenes en 2D y 3D de AFM para una película de RuO_2 sobre sustratos de ITO con 10 ciclos SILAR. En la figura 30a, el área analizada es de $1 \mu\text{m}^2$. Se puede observar una altura máxima de 11.24 nm con una superficie nanogranular interconectada sin irregularidades prominentes.

En el histograma de la región analizada se aprecia una altura media de entre 3.5 nm y 4 nm. En la Figura 30b se muestra un área de análisis mayor de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ con imágenes en 2D y 3D donde la superficie posee un escalón que es provocado para medir el grosor de la película.

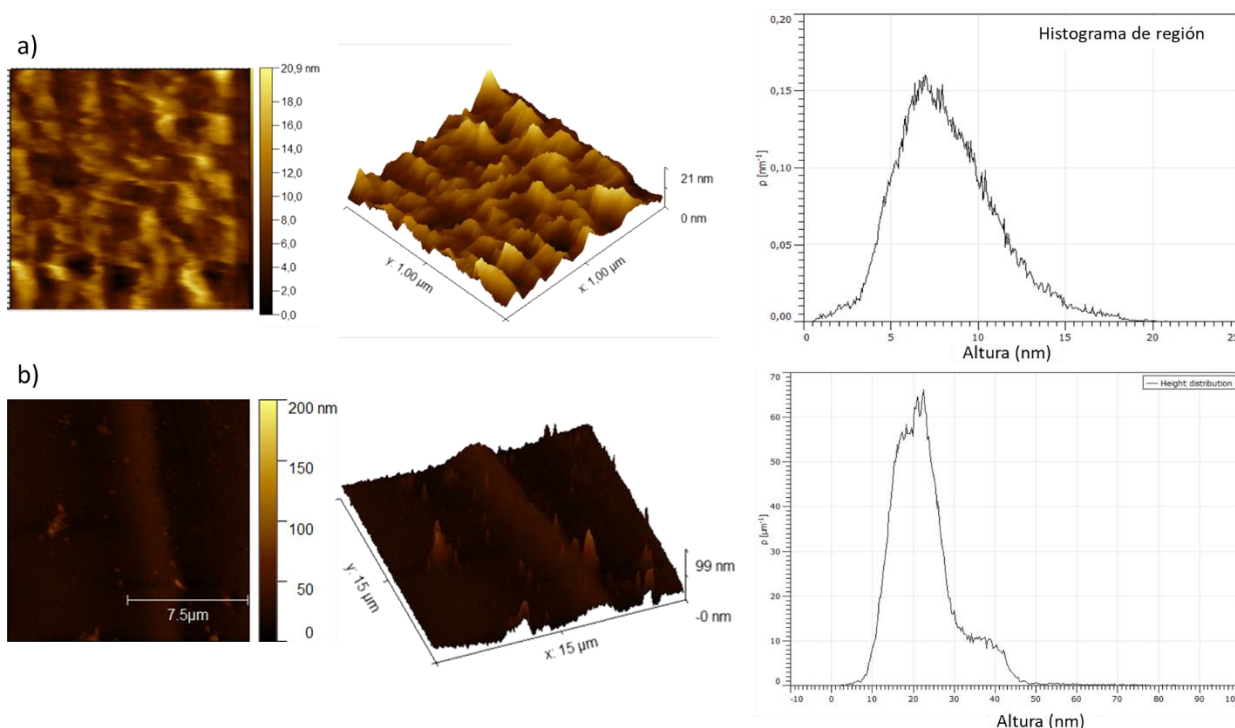


Figura 29. Micrografías de AFM en 2D, 3D e histogramas de región de una película de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre un sustrato de ITO sintetizado con 20 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR en regiones de a) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ y b) $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$.

La altura máxima media de la rugosidad (la altura máxima de pico a pico-valle) es de 23.81 nm, mientras que la altura máxima detectada fue de 145.9 nm. Además, se puede apreciar la superficie es relativamente plana con pocas irregularidades prominentes. Al aumentar el área analizada, se observa un pequeño cambio en la morfología de la superficie, siendo relativamente plana con algunos aglomerados de mayor tamaño. En el histograma de estas imágenes se presenta una altura media de 19 nm.

Comparando el crecimiento de RuO_2 sobre sustratos de ITO por medio de la técnica SILAR se puede observar que la distribución de alturas es muy similar para los depósitos de 20 ciclos y 10 ciclos para el área analizada de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ (pues sólo hay una diferencia de 1.2 nm), siendo mayor el depósito de 10 ciclos; mientras a 40 ciclos de SILAR la altura media encontrada fue mucho mayor que a 20 y 10 ciclos, considerando un área analizada de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

Por otro lado, en las áreas correspondientes a $1 \mu\text{m}^2$, se obtuvo una mayor altura media mayor en el depósito de 40 ciclos SILAR, sobre los depósitos de 20 y 10 ciclos, obteniéndose 9 nm, 7.89 nm, y 3.5 nm respectivamente.

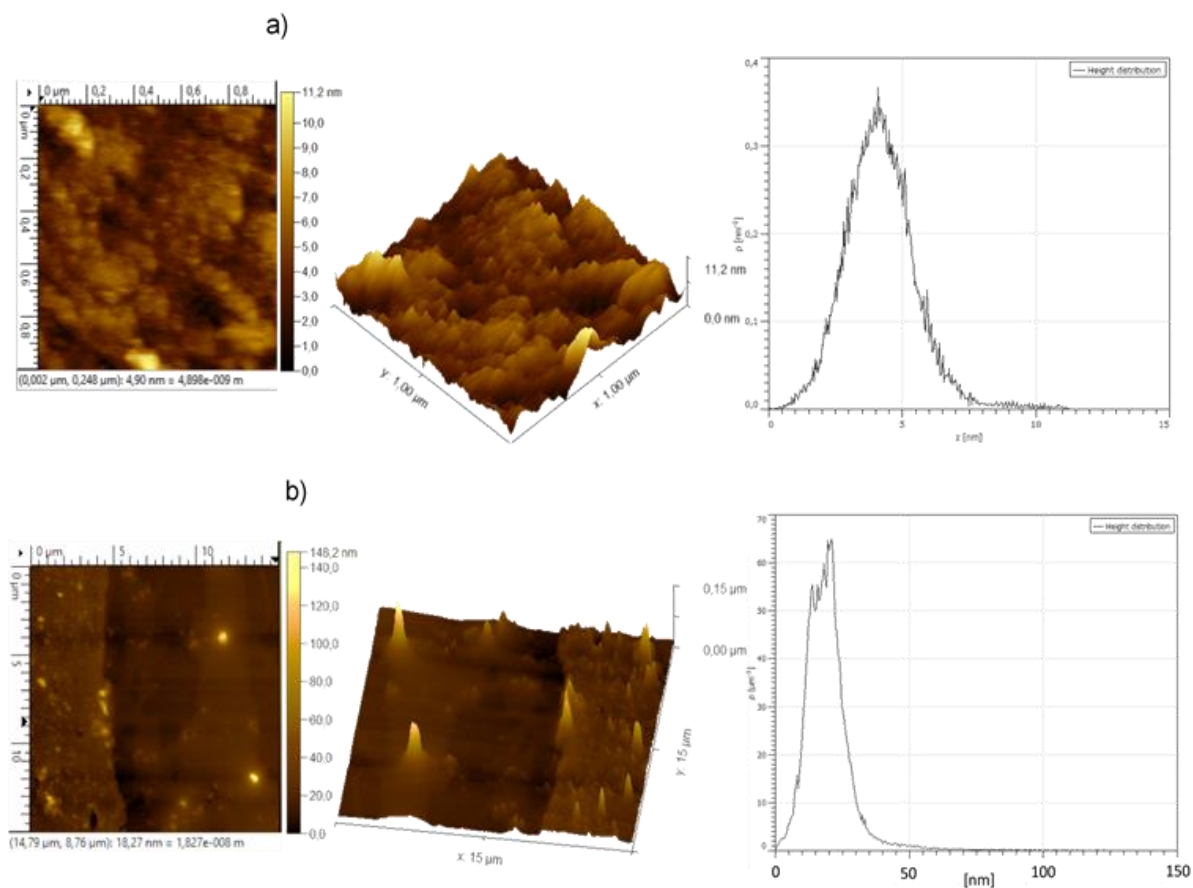


Figura 30. Micrografías de AFM en 2D, 3D e histogramas de región de una película de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre un sustrato de ITO sintetizado con 10 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR en regiones de a) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ y b) $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$.

En la Figura 31 se puede apreciar una comparación de la altura media de depósito con respecto a la cantidad de ciclos de depósito SILAR en cada una de las áreas analizadas. De esta manera, se puede inferir el contenido de óxido de rutenio.

Se puede observar que a 10 ciclos de depósito SILAR que la distribución de alturas mayor es 19 nm en el área analizada de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$. Sin embargo, no se conoce la altura media de depósito para el área de análisis de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Al incrementar a 20 ciclos de depósito SILAR, la distribución de alturas mayor es 60.9 nm en el área analizada de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Similarmente, la mayor altura media obtenida para 40 ciclos de depósito SILAR, que fue 60 nm, sin embargo, se desconoce la altura media de depósito para el área de análisis de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$. De esta manera se puede decir que el depósito de RuO_2 no es homogéneo sobre el sustrato de ITO, pues la distribución de alturas en todas las áreas analizadas es diferente, independientemente del número de ciclos SILAR.

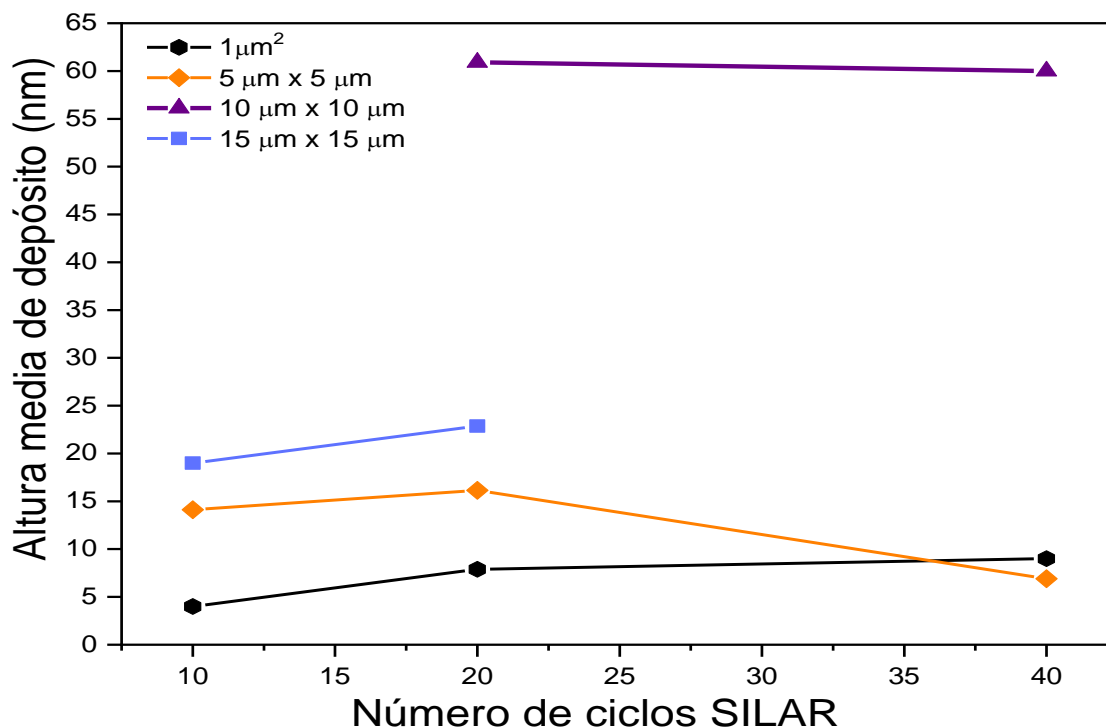


Figura 31. Comparación de la altura media de depósito con respecto a la cantidad de ciclos de depósito SILAR en las distintas áreas analizadas por medio de AFM.

4.6 Análisis electroquímico $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ por medio de Voltamperometría Cíclica (CV)

Previo al análisis las propiedades capacitivas del material de electrodo nanocompuesto, se evaluaron las propiedades electroquímicas intrínsecas del depósito de RuO_2 . En la Figura 32a se puede apreciar el voltamperograma obtenido en medio ácido. Se observa un par redox relacionado con el RuO_2 alrededor de 0.55 V a una velocidad de 10 mV/s es muy reversible, pero a medida que va aumentando la velocidad de barrido los picos van separándose, y el voltamperograma se va inclinando o desviando de su forma rectangular. Este comportamiento indica una resistencia iónica en el material, es decir, la difusión de iones dentro y fuera del material se dificulta. Se puede apreciar el potencial del par redox de RuO_2 , el cual no cambia con la velocidad de barrido, lo que indica que el RuO_2 depositado sobre ITO y evaluado en medio neutro posee una alta reversibilidad, una baja resistividad y excelente conductividad.

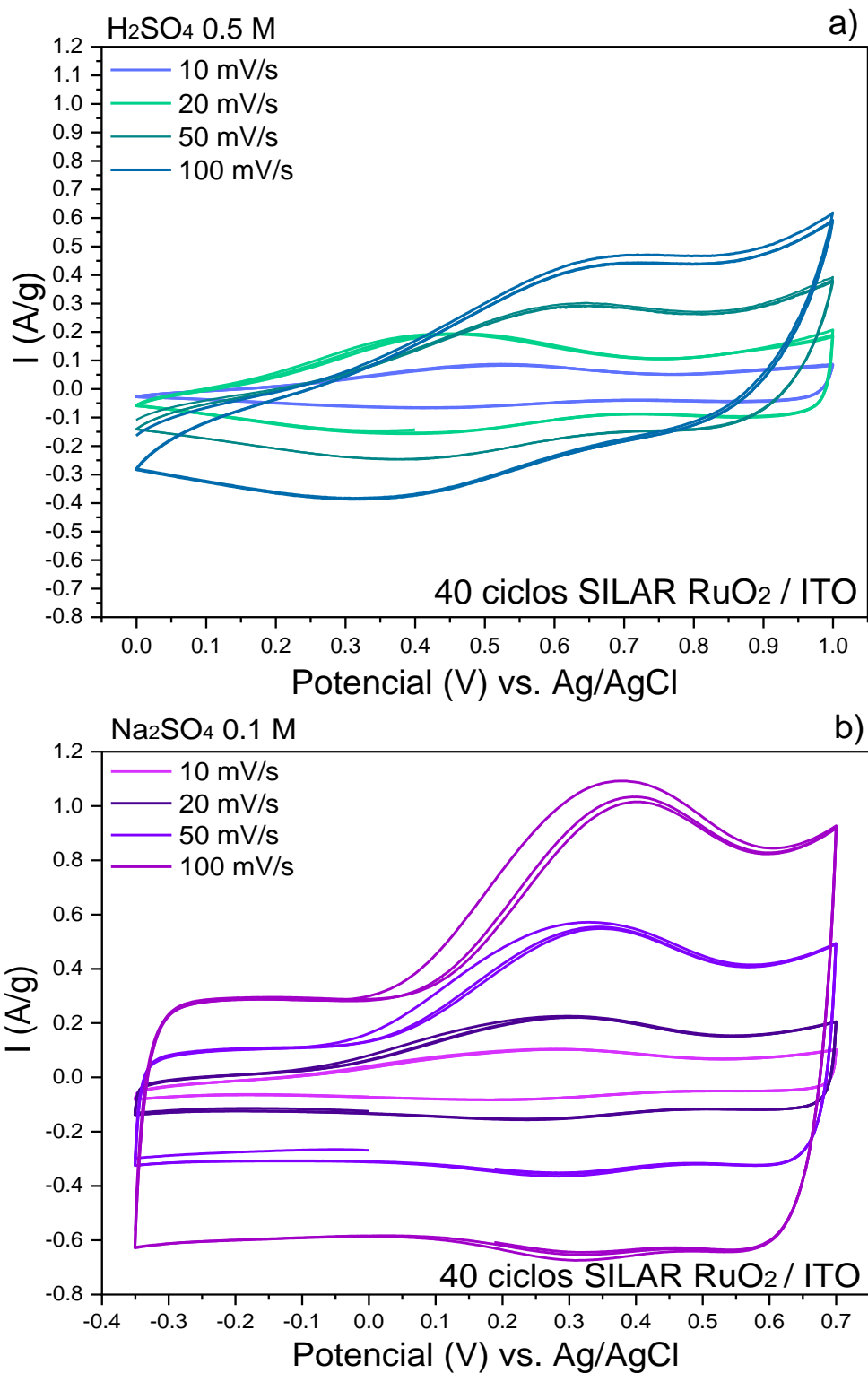
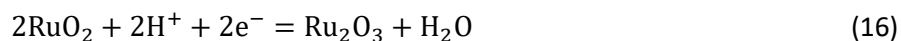
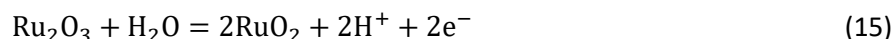


Figura 32. Mediciones de voltametría cíclica de RuO₂·xH₂O sintetizado con 40 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR sobre sustratos de ITO a diferentes velocidades de escaneo medidos en diferentes electrolitos a) H₂SO₄ 0.5 M y b) Na₂SO₄ 0.1 M.

Este comportamiento nos indica que el material presenta una rápida transferencia de carga tipo pseudocapacitivo del material del electrodo, que son propiedades electroquímicas importantes de los materiales de electrodo para aplicaciones en supercapacitores (Majumdar, D., et al., 2019).

Por otro lado, en la figura 32b podemos apreciar los voltamperogramas obtenidos en medio neutro, donde podemos observar una forma rectangular y un proceso de óxido-reducción alrededor de 0.25 V relacionado con el RuO₂ depositado. Además, se puede apreciar el potencial del par redox de RuO₂, el cual no cambia con la velocidad de barrido. Esto indica que el RuO₂ depositado sobre ITO y evaluado en medio neutro posee una alta reversibilidad, una baja resistividad y excelente conductividad. Este comportamiento es indicativo de un proceso de transferencia de carga rápido del tipo pseudocapacitivo, que son propiedades electroquímicas importantes de los materiales de electrodo para aplicaciones en supercapacitores (R.S. Ingole et al., 2018).

Es importante mencionar que este proceso redox en medio ácido está relacionado con el par Ru(III)/Ru(IV), tal como se muestra en las siguientes ecuaciones (Majumdar, D., et al., 2019):



4.7 Caracterización FT-IR del nanocompuesto de RuO₂·xH₂O/SWCNTs-buckypaper

Para detectar la presencia de los modos vibracionales relacionados con RuO₂ sobre sustratos de carbón, se llevó a cabo un análisis de espectroscopía infrarroja de los materiales nanocompuestos obtenidos con 40, 20 y 10 ciclos SILAR de RuO₂, estos se pueden observar en las Figuras 33, 34 y 35, respectivamente. La Tabla 5 se considerará en esta sección para hacer un análisis de los diferentes espectros de FT-IR de nanocompuestos de RuO₂·xH₂O.

En la Figura 33 se muestran los espectros FT-IR de los nanocompuestos obtenidos con 40 ciclos SILAR de RuO₂·xH₂O sobre los diferentes buckypapers (sin funcionalizar RuO₂/bp 40c marcado en color negro, funcionalizado con grupos hidroxilo RuO₂/bpOH 40c en azul, y funcionalizado con grupos carboxilo

RuO₂/bpOH 40c en rojo). En los espectros se puede observar que la banda asociada a estiramientos O-H se desplazó de $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 3435 \text{ cm}^{-1}$ al incorporar los 40 ciclos, esto se puede asociar a una fase más condensada de las moléculas, el cual los enlaces de hidrógeno se encuentran intermolecularmente unidos y eso se refleja con una banda ancha en las vibraciones de estiramiento del OH en esta región (P. J. Larkin, 2011). Un doblete de picos localizado a $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ asociados a vibraciones de OH de grupos carboxílicos, mientras que las vibraciones de los enlaces C – H y N – H disminuyen solo en el espectro del material de la muestra RuO₂/bpCOOH 40C, donde los nanotubos fueron funcionalizados con el grupo carboxílico. En todos los espectros se puede observar una banda localizada a en $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ en todos los espectros se relaciona con grupos C = O, la cual se intensifica en comparación a los espectros de los buckypapers sin depósito ni funcionalización (Figura 24). A $\sim 1543 \text{ cm}^{-1}$ se puede observar una pequeña banda en los espectros de los materiales con buckypapers funcionalizados (RuO₂/bpOH 40C y RuO₂/bpCOOH 40C), que se relacionó con subproductos de derivados de N de la funcionalización. Los modos vibracionales asociados a –OH de fenoles y grupos RCOO que aparecen a $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ se mantienen en los materiales con bukypapers funcionalizados (RuO₂/bpOH 40C y RuO₂/bpCOOH 40C) y aumentan su intensidad en el nanocompuesto del buckypaper sin funcionalizar (RuO₂/bp 40C), probablemente debido a una oxidación de los mismos. La banda $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ relacionada a estiramientos C – O de fenoles y O – H de grupos carboxílicos se intensifica en los tres espectros, en comparación con los espectros de los sustratos de buckypapers (Figura 24).

La presencia de la banda en $\sim 1101 \text{ cm}^{-1}$ fue asignada a las vibraciones de estiramiento del enlace O-O de grupos peroxo, los cuales son iones (O₂)ⁿ⁻ presentes en óxidos metálicos (Pradyot Patnaik, 2004). Esta banda se traslapa con una banda $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ relacionada con la vibración de los enlaces Ru = O = C (Royaei, N, et al., 2018). Este pico a $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ se traslapa con una banda ancha de tres picos que se observó previamente en las muestras de los buckypapers de la Figura 11, que se asoció a vibraciones C – O y que se presentó en los sustratos funcionalizados. Por lo que por lo que parece ser que existe una interacción entre los grupos funcionales en la superficie del carbono con los átomos provenientes del RuO₂. En cuanto a los modos vibracionales relacionados con el óxido de rutenio se puede observar una bandas en $\sim 896 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ que se asocian a vibraciones de estiramiento de R = O y O – Ru – O (P.S. Joshi et al., 2017) D. S. Sutrave et al. (2019). Finalmente, se observa una banda alrededor de $\sim 615 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a las vibraciones de la estructura rutilo (P. R. Deshmukh et al., 2012). Es importante señalar que el RuO₂ está presente en los tres materiales analizados.

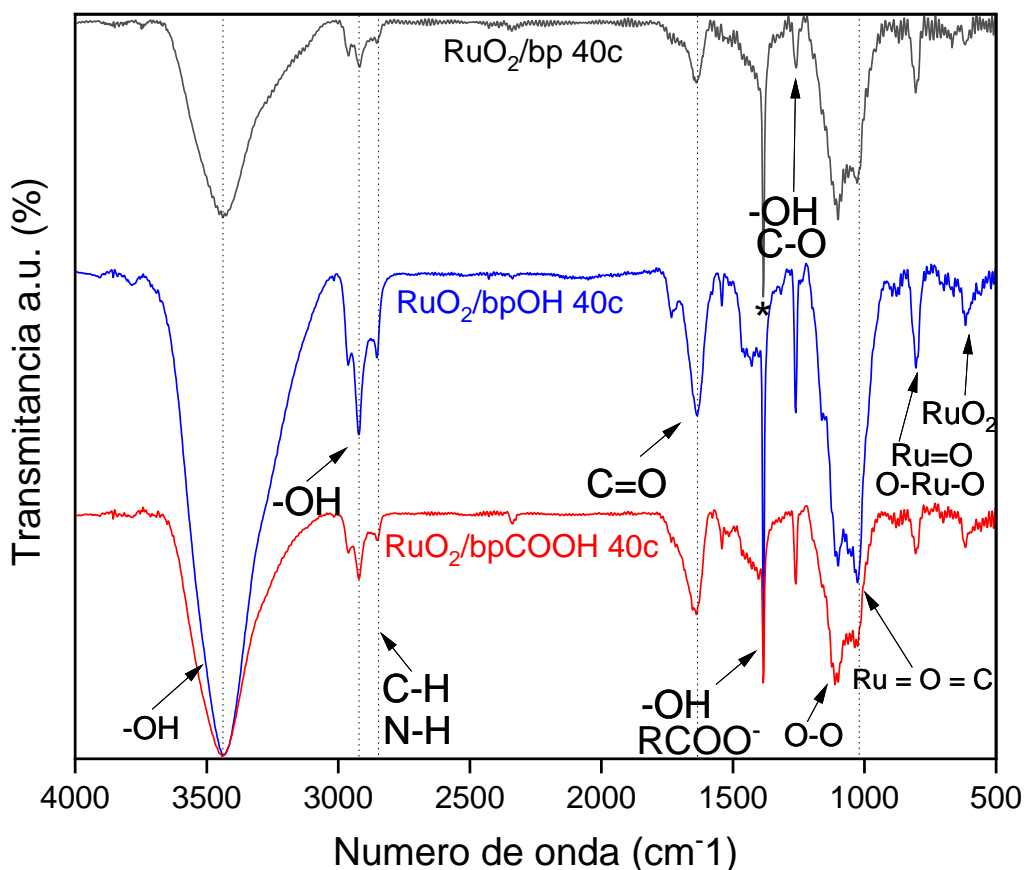


Figura 33. Espectros de FTIR de materiales nanocompuestos obtenidos de 40 ciclos SILAR de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustratos buckypaper.

En la Figura 34 y la Figura 35 se muestran los espectros de FT-IR de los materiales nanocompuestos obtenidos a partir de 20 y 10 ciclos SILAR de RuO_2 sobre los diferentes buckypapers. Podemos observar nuevamente el modo vibracional relacionado con el estiramiento O – H alrededor de $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ y el doblete a $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con vibraciones OH de grupos carboxílicos, enlaces C – H y N – H. Un pico en $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra presente de manera más evidente en todas las muestras en comparación con los buckypapers solos (Figura 24) y en los materiales con 40 ciclos SILAR de RuO_2 (Figura 33), con una intensidad mayor en los materiales de 10 ciclos SILAR seguido de las muestras de 20 ciclos SILAR (Figura 34). Los picos alrededor de $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con el enlace C = O, $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con – OH de fenoles y RCOO^- , $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con C – O de fenoles y O – H de grupos carboxílicos aparecen en todos los espectros de estos materiales nanocompuestos con un menor número

de ciclos SILAR. Finalmente, la presencia de RuO_2 se puede confirmar con la presencia de los picos a $\sim 1101 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$. Cabe mencionar que el modo vibracional característico de la fase rutilo ($\sim 615 \text{ cm}^{-1}$), no aparece con mucha intensidad en comparación con los en estos materiales de 40 ciclos SILAR de RuO_2 , lo que se sugiere que hay una escasa presencia de dióxido de rutenio en los depósitos, y una mayor presencia de otras formas de óxido.

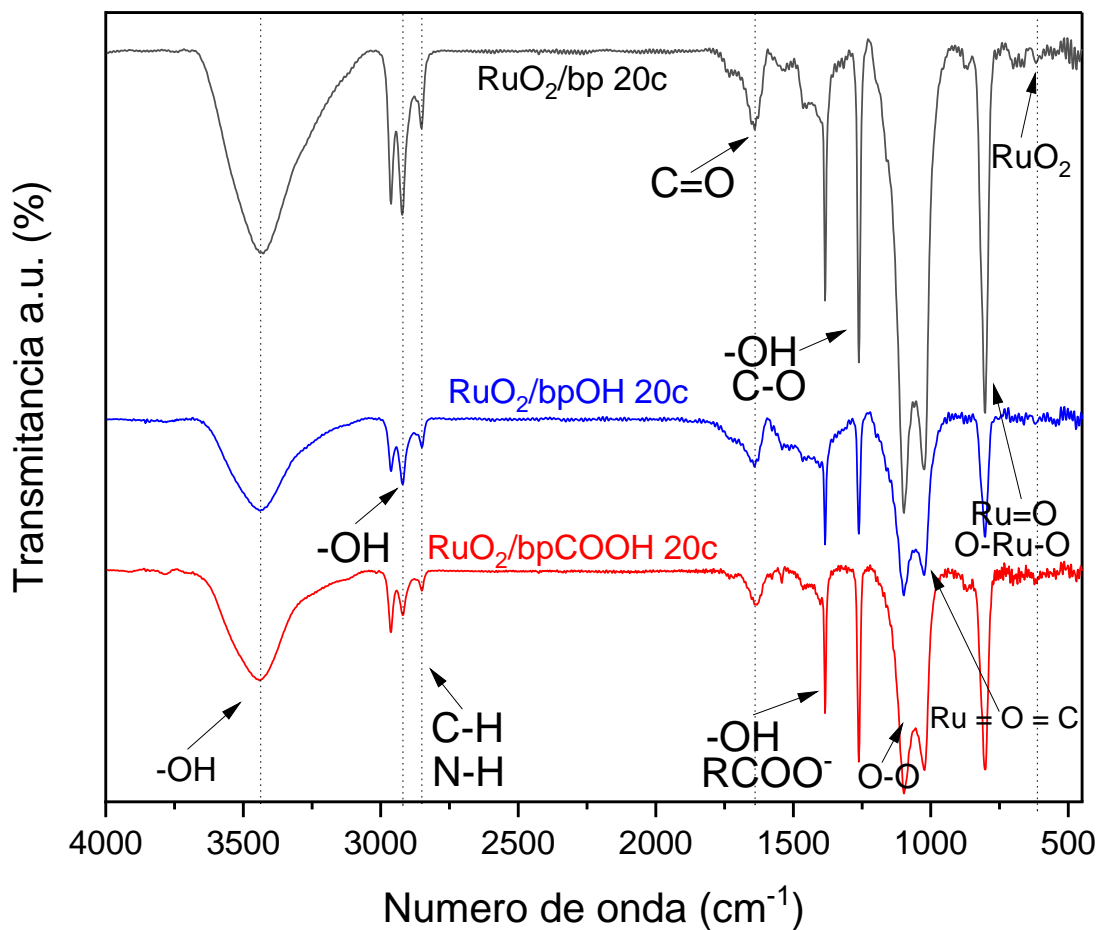


Figura 34. Espectros de FTIR de materiales nanocompuestos obtenidos de 20 ciclos SILAR de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustratos buckypaper.

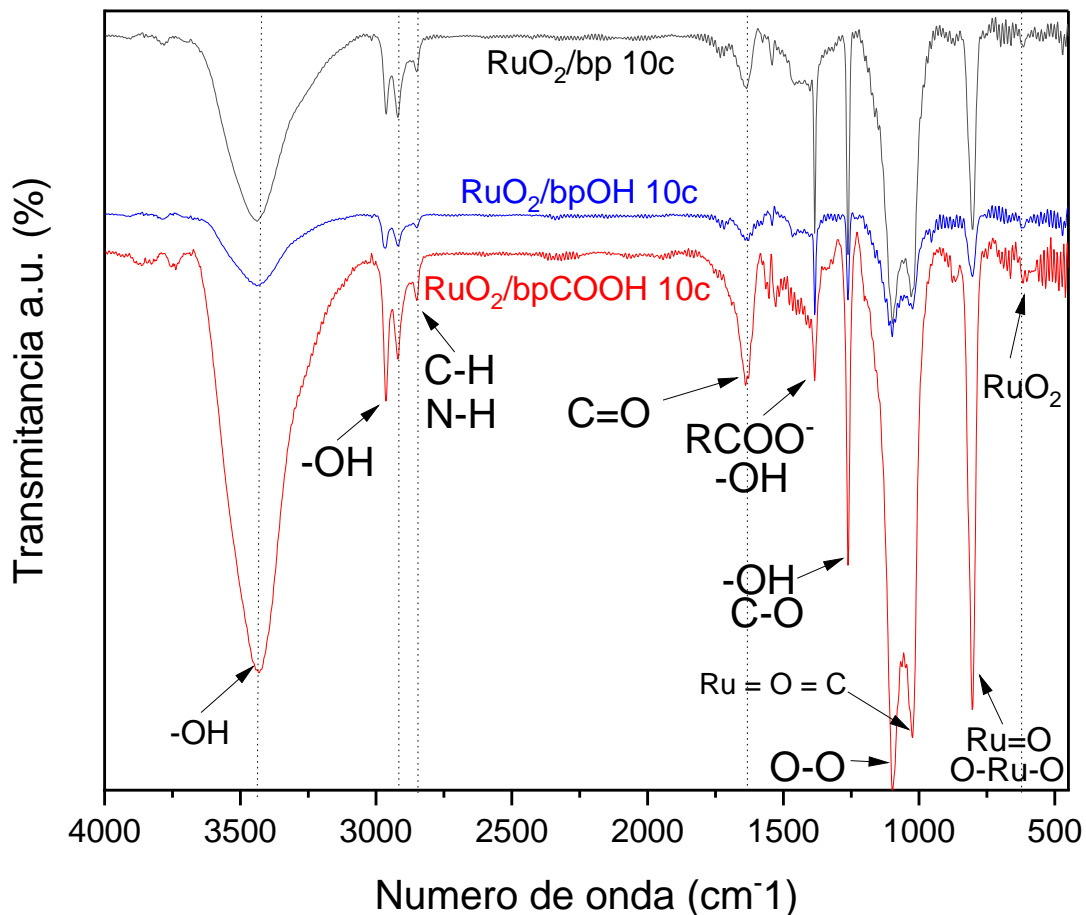


Figura 35. Espectros de FTIR de materiales nanocompuestos obtenidos de 10 ciclos SILAR de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustratos buckypaper.

En la Figura 36 se muestra la intensidad relativa obtenida de la banda asociada a las vibraciones de O-Ru-O ($\sim 804 \text{ cm}^{-1}$) y la banda relacionada a las vibraciones O-H ($\sim 3439 \text{ cm}^{-1}$) en relación al número de ciclos SILAR, en un intento de conocer el mayor contenido de óxido de rutenio. Se puede observar que ha 10 ciclos de depósito SILAR, los espectros con mayor intensidad relativa y, por lo tanto, con mayor contenido de óxido son los materiales funcionalizados con grupos carboxilo, sugiriendo que dichos grupos favorecen la absorción o interacción con el óxido de rutenio.

Sin embargo, al aumentar el número de ciclos a 20 la intensidad relativa disminuye en todos los materiales y posteriormente sube al máximo a los 40 ciclos SILAR, indicando que la cantidad de óxido es máxima a 20 ciclos y luego disminuye, incluso disminuye más que en el depósito obtenido con 10 ciclos SILAR. Esto puede deberse a que el depósito tiene buena adhesión al sustrato de carbón hasta los 20 ciclos y posteriormente se vuelve tan grueso que se cae.

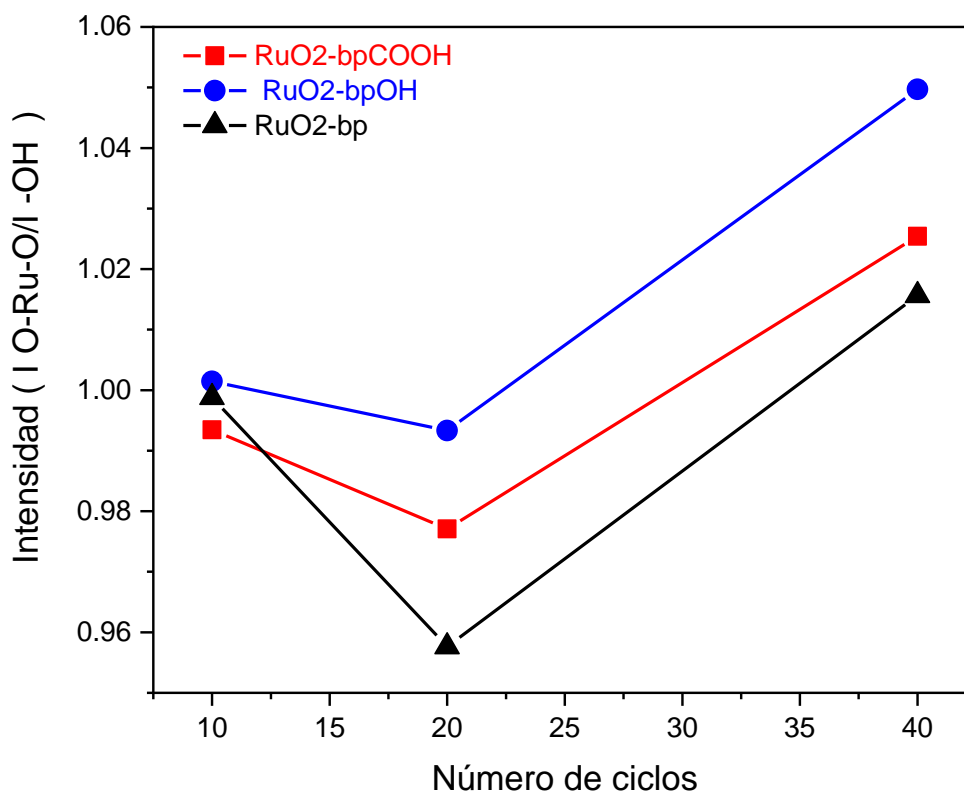


Figura 36. Intensidad relativa de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre sustratos buckypaper de SWCNTs y sustratos buckypaper de SWCNTs funcionalizados a diferentes ciclos de depósito SILAR.

4.8 Caracterización electroquímica de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SWCNTs}$ -buckypaper por medio de Voltamperometría Cíclica

Los nanocompuestos de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SWCNTs}$ -buckypaper obtenidos se caracterizaron electroquímicamente utilizando la técnica de voltamperometría cíclica en dos electrolitos acuosos diferentes, uno ácido (H_2SO_4 0.5 M) y medio neutro (Na_2SO_4 0.1 M). En la Figura 37 se muestran las curvas

comparativas de voltamperometría cíclica de los electrodos elaborados con los materiales nanocompuestos, obtenidos con diferentes ciclos de depósito SILAR de RuO_2 sobre los buckypapers de nanotubos de carbón sin funcionalizar (40c RuO_2/bp , 20c RuO_2/bp , 10c RuO_2/bp).

Las ventanas utilizadas se determinaron de manera preliminar también por voltamperometría cíclica y considerando las publicaciones previas (P.R. Deshmukh et al., 2012) (X. Wang et al., 2015) (Y. Yin, X. et al., 2017). Se han incluido los voltamperogramas de los electrodos de RuO_2 sobre sustrato de ITO (40c RuO_2/ITO) y el buckypaper sin depósito de RuO_2 (bp) con fines comparativos.

Se puede observar un perfil voltamperométrico rectangular en todos los materiales nanocompuestos en ambos medios electrolíticos, característico de un comportamiento capacitivo proveniente de los nanotubos de carbono de pared sencilla. En el caso del electrolito ácido de H_2SO_4 0.5 M, este comportamiento capacitivo aumenta en el material nanocompuesto con 10 ciclos SILAR (10c RuO_2/bp) al compararlo con los nanotubos solos (bp), y se mantiene similar en los demás materiales nanocompuestos. Además, se puede observar un par redox alrededor de 0.33 V/0.425 V (marcado con “*”) relacionado con la presencia de RuO_2 .

Para el caso del electrolito neutro no se presenta de manera evidente el proceso redox de RuO_2 . Sin embargo, el comportamiento capacitivo aumenta en los materiales nanocompuestos en comparación con los voltamperogramas de *bp* y *40c RuO₂/ITO*. En ambos electrolitos las curvas CV con mayor área son la del electrodo RuO_2/bp con 10 ciclos de depósito SILAR (10c RuO_2/bp), seguida por las del electrodo hecho con 40 ciclos de depósito (40c RuO_2/bp) y 20 ciclos de depósito SILAR (20c RuO_2/bp).

Por FT-IR (Figura 36) se encontró que el nanocompuesto con 20 ciclos de depósito SILAR resultó en mayor concentración de RuO_2 (20c RuO_2/bp), seguido por el de 10 ciclos (10c RuO_2/bp) y el de 40 ciclos (40c RuO_2/bp). Esto parece indicar que los depósitos de RuO_2 con menor grosor sobre los buckypapers elaborados con nanotubos de pared sencilla, resulta en un mejor comportamiento electroquímico para el almacenamiento de carga. También por FT-IR se encontró que con 40 ciclos SILAR se presenta la fase rutilo (banda $\sim 617\text{cm}^{-1}$), lo que puede explicar la ligera mejora respecto al material con 20 ciclos SILAR (20c RuO_2/bp).

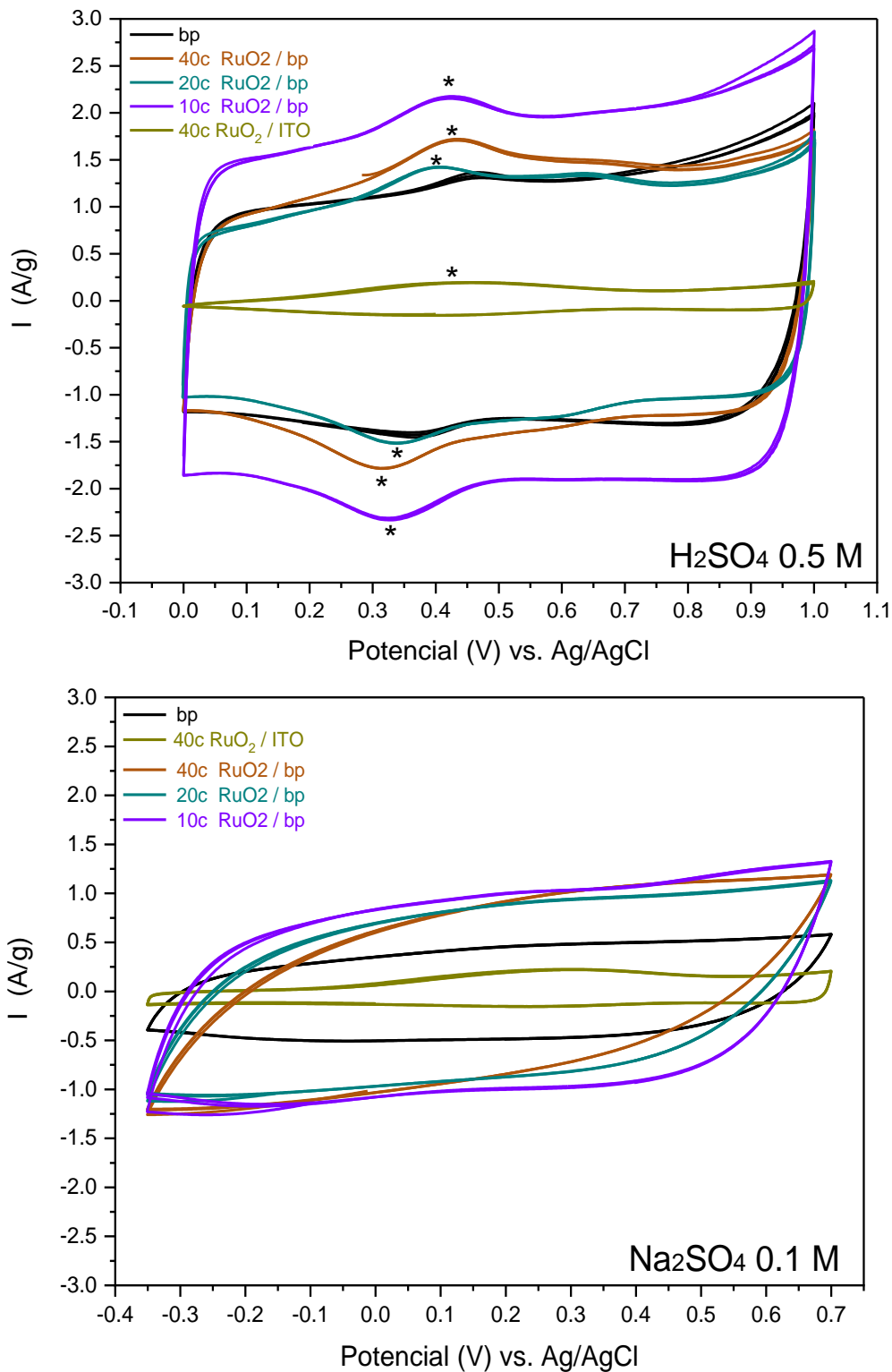


Figura 37. Voltamperometría cíclica de muestras de de $RuO_2 \cdot xH_2O$ sintetizado a distintos ciclos de SILAR (40, 20, y 10) sobre sustratos de SWCNTs buckypaper en diferentes electrolitos (Na_2SO_4 0.1 M y b) H_2SO_4 0.5 M), utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.

En la Figura 38 se muestran las curvas de voltamperometría cíclica de los electrodos nanocompuestos de RuO₂/SWCNTs buckypaper funcionalizado con grupos hidroxilo con 10, 20 y 40 ciclos de depósito SILAR. Se han incluidos los voltamperogramas de los electrodos elaborados con los buckypaper funcionalizados con grupos OH sin depósito de RuO₂ con fines comparativos.

En el caso de los voltamperogramas obtenidos utilizando el medio ácido (H₂SO₄ 0.5 M), se puede observar que los picos redox relacionados con los grupos hidroxilos incorporados al bukypaper (*bpOH*) desaparecen al depositar el RuO₂ sobre su superficie, indicando que se han bloqueado o transformado estos grupos por la presencia del óxido. Los materiales nanocompuestos presentan un perfil voltamperométrico rectangular con un proceso redox muy amplio (marcado con “*”) relacionado con la presencia del óxido. Se puede observar que el comportamiento capacitivo es óptimo en el material nanocompuesto elaborado con 20 ciclos de depósito (20c RuO₂/*bpOH*) seguido por el de 10 ciclos (20c RuO₂/*bpOH*). Esto parece seguir la misma tendencia con la concentración de RuO₂ detectada por FT-IR (Figura 36), en la que se observó que la muestra RuO₂/*bpOH* presenta una mayor intensidad relativa y que, por lo tanto, presenta mayor contenido de óxido en el depósito de 20 ciclos SILAR. Comparando también con la caracterización por AFM (Figura 29), la altura media de depósito de óxido de rutenio en sustratos con 20 ciclos de depósito SILAR fue mayor. Por lo que se puede inferir que en la muestra 20c RuO₂/*bpOH*, a mayor concentración de RuO₂ mejor comportamiento capacitivo es obtenido.

Para el caso de los voltamperogramas obtenidos utilizando el medio neutro, se puede observar un área mayor en los voltamperogramas de los materiales nanocompuestos. Sin embargo, el mejor comportamiento capacitivo (con un perfil más rectangular) se obtiene para el material obtenido con 10 ciclos de depósito SILAR (10c RuO₂/*bpOH*), mientras que los obtenidos con 20 y 40 ciclos disminuyen y se inclina o desvía. Esta desviación está relacionada con una mayor resistencia de los iones a que el electrolito se difunda.

En el nanocompuesto con 40 ciclos SILAR, que presentó el menor comportamiento capacitivo en comparación al resto de los voltamperogramas, se puede observar una banda en el espectro de FT-IR (~617cm⁻¹) de la Figura 27 relacionado con la fase rutilo. Se sabe que la fase rutilo presenta una mejor conductividad eléctrica que puede mejorar las propiedades de almacenamiento de carga. Sin embargo, al estar el grupo hidroxilo en la superficie del carbón, parece impedir el flujo de electrones de RuO₂.

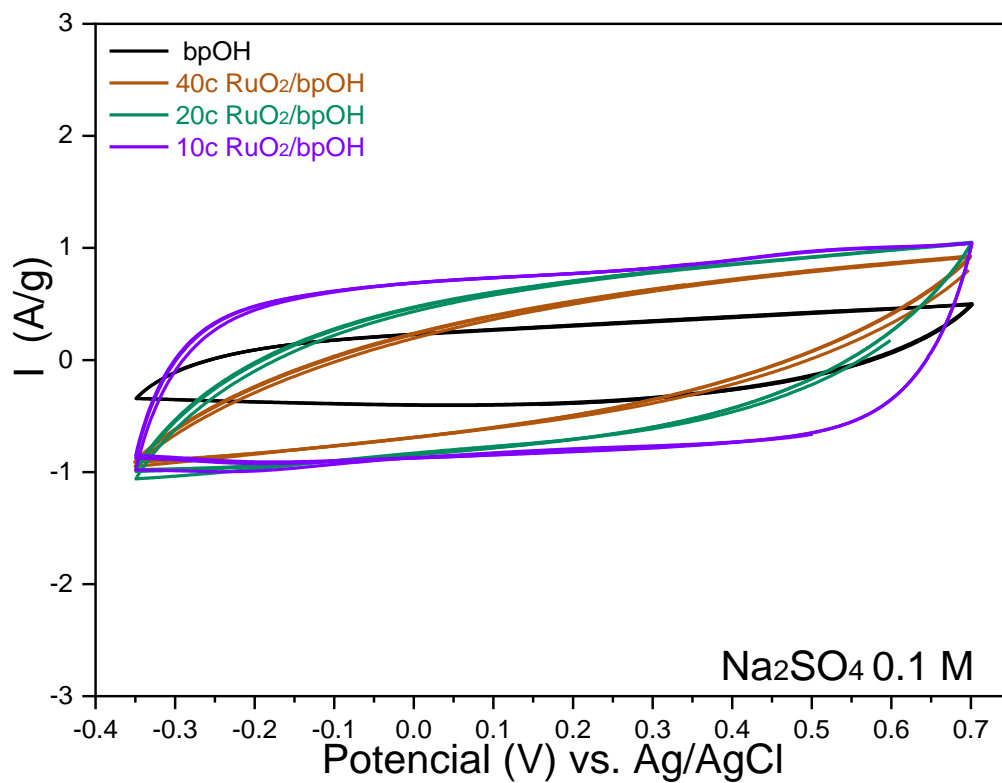
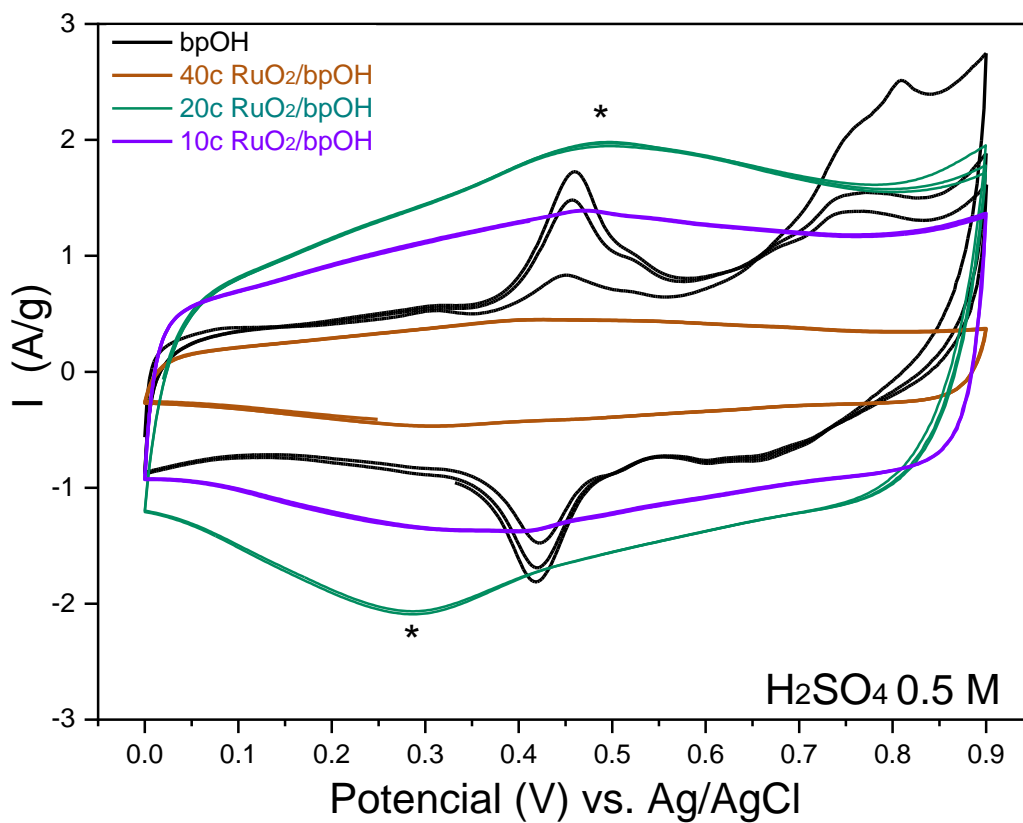


Figura 38. Voltamperometría cíclica de muestras de de $RuO_2 \cdot xH_2O$ sintetizado a distintos ciclos de SILAR (40, 20, y 10) sobre sustratos buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos hidroxilo en diferentes electrolitos (H_2SO_4 0.5 M y Na_2SO_4 0.1 M), utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.

En la Figura 39 se muestran las curvas de voltamperometría cíclica de los electrodos de los nanocompuestos de $\text{RuO}_2/\text{bpCOOH}$, con buckypaper funcionalizado con grupos carboxilo con 10, 20 y 40 ciclos de depósito SILAR de RuO_2 . Se incorporaron los voltamperogramas de los electrodos buckypaper funcionalizados con grupos funcionales carboxilo sin depósito de SILAR de RuO_2 (bpCOOH) para fines comparativos.

En el medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) podemos observar que el comportamiento capacitivo incrementa en los electrodos nanocompuestos en comparación con el buckypaper bpCOOH . Además, el proceso redox del grupo funcional carboxílico se vuelve menos evidente y aparece el proceso redox del RuO_2 (marcado con “*”) confirmando la presencia del óxido metálico y su efecto en las propiedades de almacenamiento de carga.

El material nanocompuesto con 40 ciclos SILAR sobre el sustrato funcionalizado con grupos carboxilo (40c $\text{RuO}_2/\text{bpCOOH}$), muestra el mayor comportamiento capacitivo de almacenamiento de carga. Este material es el que muestra la vibración característica de la fase rutilo ($\sim 617\text{cm}^{-1}$), la cual se sabe que tiene mejor conductividad eléctrica. Esto sugiere que el grupo carboxilo debe estar interactuando con esta fase, mejorando el transporte eléctrico en este electrodo.

En el caso de electrolito neutro la incorporación del óxido no mejora el área de los voltamperogramas de los materiales, lo que indica que el almacenamiento de energía no se mejora con la incorporación del óxido a través del grupo carboxilo. La inclinación o desviación de los voltamperogramas indica una resistencia de los iones del electrolito al penetrar la estructura, por lo que se puede inferir que la incorporación del óxido de rutenio bloquea la porosidad del sustrato de carbón bpCOOH .

Indudablemente el mejor comportamiento electroquímico útil para el almacenamiento de energía se obtuvo en medio ácido, donde los procesos redox del RuO_2 en los materiales nanocompuestos pudieron aportar una mejora de los intervalos de corriente obtenidos.

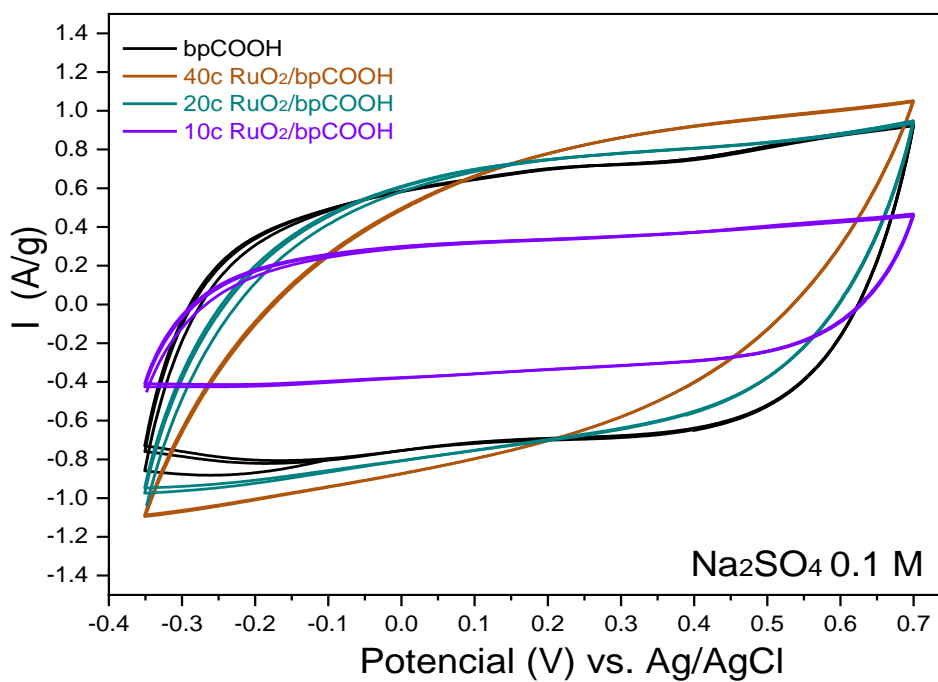
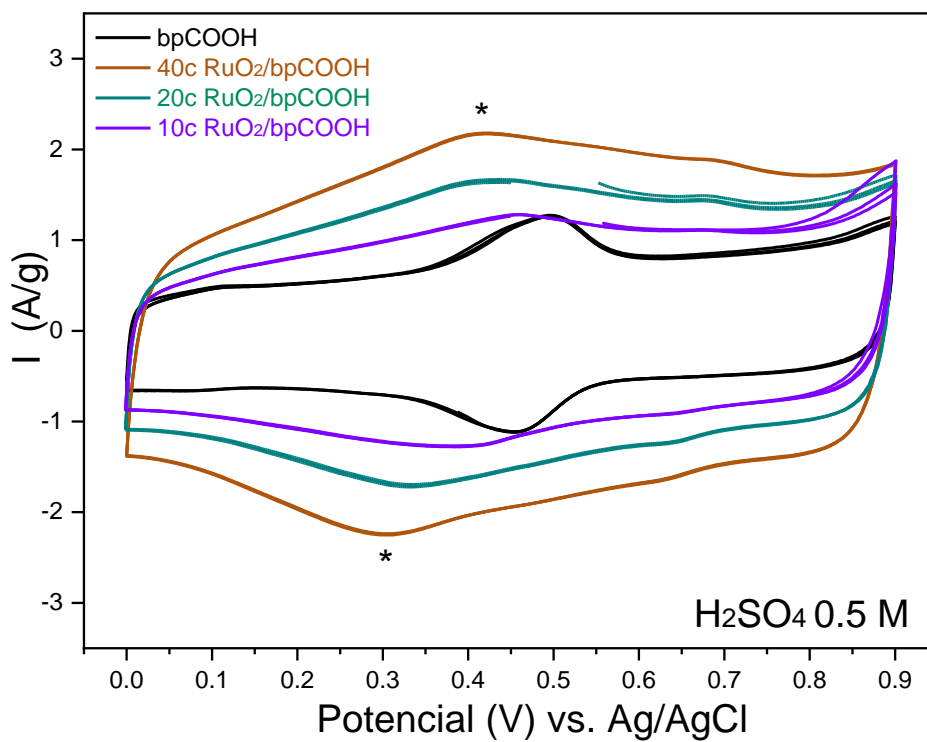


Figura 39. Voltamperometría cíclica de muestras de de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sintetizado a distintos ciclos de SILAR (40, 20, y 10) sobre sustratos buckypaper de SWCNTs funcionalizado con grupos carboxilo en diferentes electrolitos (Na_2SO_4 0.1 M y b) H_2SO_4 0.5 M), utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.

En la Figura 40 se muestran los voltamperogramas de los mejores materiales nanocompuestos híbridos obtenidos en medio ácido. Se incorporó el voltamperograma de los electrodos buckypaper sin funcionalizar y sin depósito de SILAR de RuO_2 (bp) para fines comparativos. Se puede observar que el electrodo de 10 RuO_2 / bp presenta un área bajo la curva mayor al resto de los materiales. Este material nanocompuesto obtenido a partir del buckypaper sin funcionalizar (10c RuO_2 / bp) muestra un perfil capacitivo mejorado en comparación con el buckypaper utilizado como sustrato (bp), y se observa el proceso redox adicional de la presencia del óxido de rutenio. Este comportamiento capacitivo mejorado se debe a la presencia del RuO_2 de forma amorfa, volviendo al sustrato bp más hidrofílico con solo 10 ciclos SILAR de RuO_2 . De esta manera, se activa mayor superficie, se incrementa la interfaz electrodo/electrolito y como consecuencia las propiedades de almacenamiento de carga.

Por otro lado, se puede observar que los voltamperogramas de los materiales nanocompuestos donde se utilizaron buckypapers funcionalizados (40c RuO_2 /bpCOOH y 20c RuO_2 /bpOH), el comportamiento capacitivo se mantiene similar respecto a los nanotubos sin funcionalizar (bp), pero el proceso redox del RuO_2 es evidente y mayor en el sustrato de 40 ciclos SILAR funcionalizado con grupos carboxílicos. Lo que puede indicar la mejor interacción del óxido en su fase rutilo (mayor conductividad eléctrica), con el sustrato de carbón a través de este grupo funcional (-COOH) (Majumdar, D., et al., 2019).

Se puede decir que el grupo carboxilo tiene un efecto en la nucleación y crecimiento del $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durante los procesos de síntesis en la técnica SILAR, así como el nivel de hidratación y morfología del empaquetamiento de los granos primarios y secundarios durante el crecimiento del RuO_2 . En ese sentido, las primeras etapas del ciclo de SILAR se encuentran distintos iones provenientes de la solución catiónica y dependiendo del tipo de sustrato buckypaper de SWCNTs y su funcionalización es la manera en que interacciona para la formación de la película catiónica ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^{3+}$).

La funcionalización por grafting de sales de diazonio realizada sobre los sustratos buckypaper de SWCNTs provoca una modificación en la estructura de los nanotubos para el anclaje de los grupos funcionales o sitios activos. Estos pueden modificar las propiedades hidrofóbicas-hidrofílicas de los nanotubos y proporcionar una superficie con distinta reactividad en comparación con los nanotubos sin funcionalizar (bp). Estos grupos funcionales pueden provocar un impedimento estérico, dificultando la adsorción del complejo $\text{Ru}(\text{NH}_3)_n^{3+}$ (ecuación 16) de la solución catiónica.

Sin embargo, se sabe que el grupo hidroxilo se protona en ambiente ácido como el de la solución catiónica, impidiendo su interacción con el complejo formado de rutenio, donde se muestra a continuación su reacción:

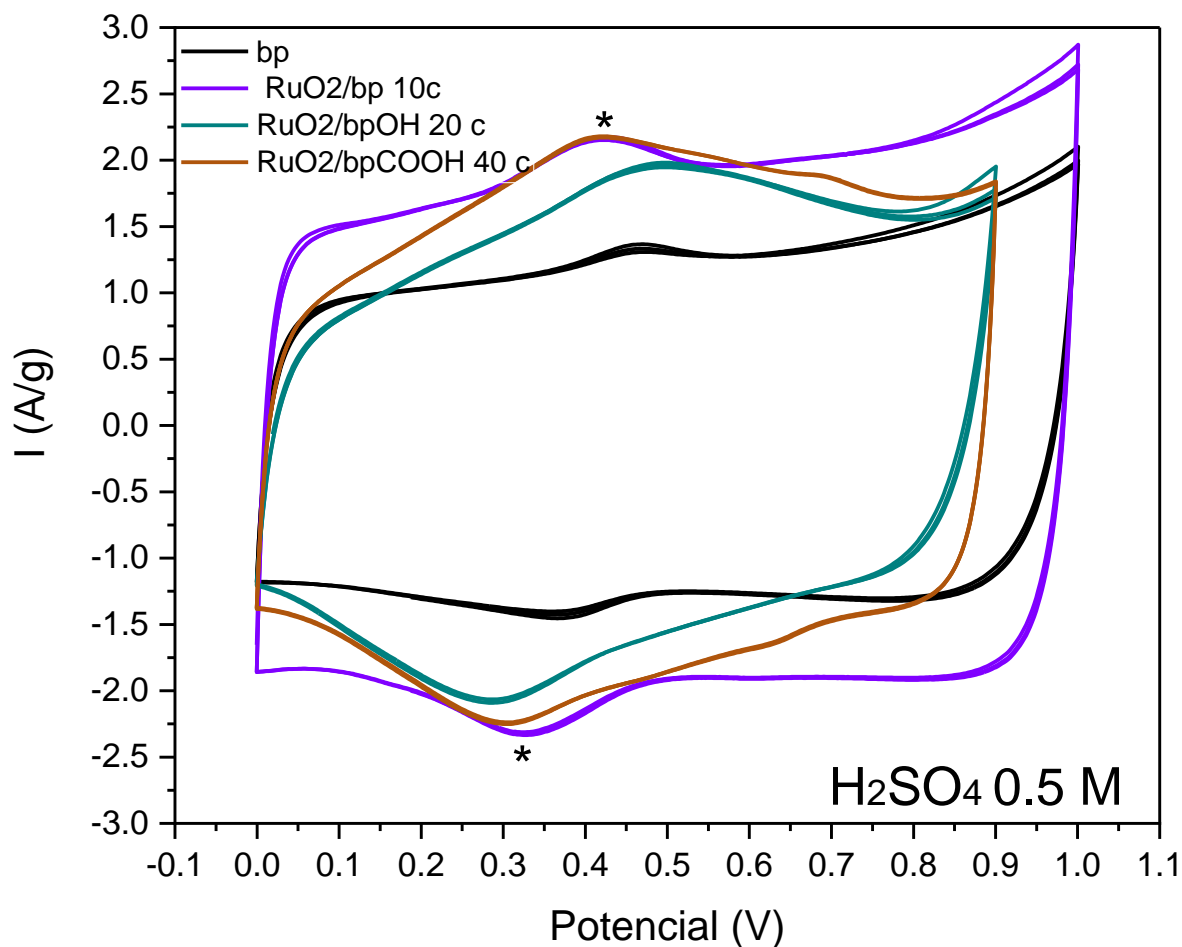
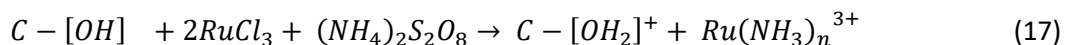
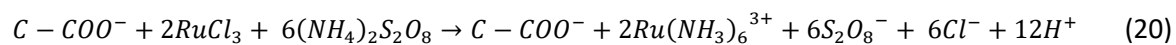
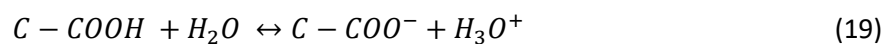
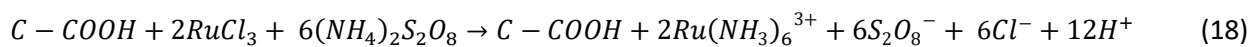


Figura 40. Gráfico comparativo de los voltamperogramas obtenidos de los mejores materiales nanocompuestos RuO₂/SWCNTs buckypapers, utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.

En el caso del grupo funcional carboxilo, se mantiene neutro en esta solución catiónica, pero en la solución aniónica que es neutra se puede ionizar quedando la superficie del sustrato de carbono cargado

negativamente como se muestra en la ecuación 20. De esta forma pudiera interactuar con los complejos de rutenio previamente formados en la solución catiónica ($Ru(NH_3)_n^{3+}$). El método SILAR no proporciona un control total y preciso del crecimiento del $RuO_2 \cdot xH_2O$ sobre una variedad de sustratos sin embargo, es un método simple y rápido para la obtención de este óxido metálico.



Capítulo 5. Conclusiones

Se llevó a cabo una revisión bibliográfica en el que se determinó el estado del arte de la síntesis de RuO_2 sobre sustratos de carbón para el almacenamiento de energía. De esta manera se seleccionó la técnica SILAR como un método de síntesis simple y sencillo para el depósito de capas delgadas de dicho óxido metálico los sobre sustratos porosos de carbono funcionalizados.

Se obtuvieron sustratos buckypapers de SWCNTs funcionalizados con grupos hidroxilo y carboxílicos mediante la técnica de grafting por medio de sales de diazonio. Las caracterizaciones por medio de XPS se logró identificar los residuos de la funcionalización, mientras que por FT-IR fue posible confirmar la incorporación de los grupos funcionales y residuos de la funcionalización. Los sustratos buckypapers de SWCNTs funcionalizados tuvieron un efecto en los procesos electroquímicos de óxido-reducción tras su incorporación a los buckypapers de SWCNTs. Por lo que se puede confirmar la incorporación de los grupos funcionales sobre la matriz del buckypaper de SWCNTs.

Se sintetizó RuO_2 por medio de la técnica SILAR, obteniendo materiales de electrodo de RuO_2 sobre sustratos de ITO con 40, 20 y 10 ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR. Por medio de la caracterización de FT-IR fue posible confirmar la composición, estructura rutilo en algunos casos y su estado hidratado. Además, por AFM se pudo observar las distribuciones de alturas del crecimiento de las películas delgadas de a 40, 20 y 10 ciclos de depósito SILAR en diferentes áreas de análisis. Se pudo observar que el depósito de RuO_2 no es homogéneo sobre el sustrato de ITO, pues la distribución de alturas en todas las áreas analizadas es distinta independientemente del número de ciclos SILAR. Finalmente, por voltamperometría cíclica se pudieron observar los procesos electroquímicos de óxido-reducción del $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en diferentes ambientes electrolíticos ácido y neutro, confirmando su síntesis por el método SILAR.

Se obtuvieron materiales de electrodo nanocompuestos de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y sustratos buckypapers de SWCNTs funcionalizados con grupos hidroxilo y carboxílico a diferentes ciclos de depósito por medio de la técnica SILAR. Por FT-IR fue posible confirmar la composición, su estructura rutilo en algunos casos y su estado hidratado sobre los diferentes buckypapers. Por voltamperometría cíclica se pudieron observar los procesos electroquímicos de óxido-reducción de los nanocompuestos ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{SWCNTs}$), concluyendo que el grupo funcional carboxilo parece tener una interacción con el precursor de rutenio favoreciendo la nucleación del RuO_2 utilizando la técnica SILAR, al interactuar con los iones en la solución catiónica y aniónica.

De acuerdo con los resultados de los materiales obtenidos, el material con mejor comportamiento capacitivo fue el buckypaper de nanotubos de carbono sin funcionalizar con 10 ciclos de depósito SILAR operando en medio ácido. Mostrando que la síntesis de materiales de electrodo nanocompuestos a base de materiales de carbón y RuO_2 mejora las propiedades de almacenamiento de energía.

Literatura citada

- Abbas, Qaisar, Mirzaeian, Mojtaba, Hunt, Michael, Hall, P. Raza, Rizwan. 2020. Current state and future prospects for electrochemical energy storage and conversion systems. *Energies*. 13. 5847. 10.3390/en13215847.
- Abdel Maksoud, M. I. A., Fahim, R. A., Shalan, A. E., Abd Elkodous, M., Olojede, S. O., Osman, A. I., Rooney, D. W. 2020. Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 375-439. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01075-w>.
- Alonso-Lomillo, M. A., Rüdiger, O., Maroto-Valiente, A., Velez, M., Rodríguez-Ramos, I., Muñoz, F. J., De Lacey, A. L. 2007. Hydrogenase-coated carbon nanotubes for efficient H₂ oxidation. *Nano Letters*, 7(6), 1603-1608.
- Arabale, G., Wagh, D., Kulkarni, M., Mulla, I. S., Vernekar, S. P., Vijayamohanan, K., & Rao, A. M. 2003. Enhanced supercapacitance of multiwalled carbon nanotubes functionalized with ruthenium oxide. *Chemical Physics Letters*, 376(1-2), 207-213. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00946-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00946-1).
- Asim, N., Ahmadi, S., Alghoul, M. A., Hammadi, F. Y., Saeedfar, K., Sopian, K. 2014. Research and development aspects on chemical preparation techniques of photoanodes for dye sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- Augustyn, V., Come, J., Lowe, M. A., Kim, J. W., Taberna, P. L., Tolbert, S. H., Dunn, B. 2013. High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance. *Nature materials*, 12(6), 518-522.
- Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. 2014. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 1597-1614.
- Bahru, R., Shaari, N., y Mohamed, M. A. 2020. Allotrope carbon materials in thermal interface materials and fuel cell applications: A review. *International Journal of Energy Research*, 44(4), 2471-2498. <https://doi.org/10.1002/er.5077>.
- Beauchamp, 2017. Spectroscopy tables. Consultado en abril de 2021 en https://www.cpp.edu/~psbeauchamp/pdf/spec_ir_nmr_spectra_tables.pdf
- Bi, Rong-Rong; Wu, Xing-Long; Cao, Fei-Fei; Jiang, Ling-Yan; Guo, Yu-Guo; Wan, Li-Jun. 2010. Highly Dispersed RuO₂ Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Enhanced Supercapacitance Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(6), 2448-2451. doi:10.1021/jp9116563.
- Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. 1982. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*, 49(1):57.

- Bleda-Martínez, M. J., Maciá-Agulló, J. A., Lozano-Castelló, D., Morallon, E., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. 2005. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*, 43(13), 2677-2684.
- Ingole, R.S., Fugare, B.Y. & Lokhande, B.J. 2017. Ultrahigh specific capacitance of spray deposited nanoporous interconnected ruthenium oxide electrode fabric for supercharged capacitor. *J Mater Sci: Mater Electron* 28, 16374–16383. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7548-4>
- Bocklisch, T. 2015. Hybrid energy storage systems for renewable energy applications. *Energy Procedia*, 73, 103-111.
- 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.
- Brownson D. A., Banks, C. E. 2010. Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. *Analyst*, 135(11), 2768-2778.
- Cabana, J., Martel R. 2007. Probing the reversibility of sidewall functionalization using carbon nanotube transistors. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8, 2244–2245.
- Centeno T. A., Stoeckli F. 2006. On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties. *Journal of Power Sources*, 154(1), 314-320.
- Chang, Kuo-Hsin; Hu, Chi-Chang; Chou, Chih-Yin 2007. Textural and Capacitive Characteristics of Hydrothermally Derived RuO₂ Nanocrystallites: Independent Control of Crystal Size and Water Content. *Chemistry of Materials*, 19(8), 2112–2119. doi:10.1021/cm0629661.
- Chen, C.M., Q. Zhang, Yang, M.-G., Huang, C.-H., Yang, Y.-G., Wang M.-Z. 2012. Structural evolution during annealing of thermally reduced graphene nanosheets for application in supercapacitors. *Carbon*, Volume 50, Issue 10, 2012, Pages 3572-3584, ISSN 0008-6223.
- Chengcheng Xiang, Ming Li, Mingjia Zhi, Ayyakkannu Manivannan, Nianqiang Wu. 2013. A reduced graphene oxide/Co₃O₄ composite for supercapacitor electrode. *Journal of Power Sources* 226 (65-70) 0378-7753/\$ e see front matter 2012 Elsevier B.V. All rights reserved. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.064>.
- Chen, L. Y.; Hou, Y.; Kang, J. L.; Hirata, A.; Fujita, T.; Chen, M. W. 2013. Toward the theoretical capacitance of RuO₂ Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold. *Advanced Energy Materials*, 3(7), 851–856. doi:10.1002/aenm.201300024.
- Chen, P., Chen, H., Qiu, J., & Zhou, C. 2010. Inkjet printing of single-walled carbon nanotube/RuO₂ nanowire supercapacitors on cloth fabrics and flexible substrates. *Nano Research*, 3(8), 594–603. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0020-x>.

- Chi, Y. W., Hu, C. C., Shen, H. H., Huang, K. P. 2016. New approach for high-voltage electrical double-layer capacitors using vertical graphene nanowalls with and without nitrogen doping. *Nano letters*, 16(9), 5719-5727.
- Chu Y. S., Lister T. E., Cullen W. G., You H., Nagy Z. 2001. Commensurate water monolayer at the RuO₂ (110)/water interface. *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 15, pp. 3364–3367, 2001.
- Coates, J. 2004. Encyclopedia of analytical chemistry -interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1–23. <http://www3.uma.pt/jrodrigues/disciplinas/QINO-II/Teorica/IR.pdf>.
- Conway, B. E. 1991. Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(6), 1539.
- Costentin, C., Porter, T. R., & Savéant, J. M. 2017. How Do Pseudocapacitors Store Energy? Theoretical Analysis and Experimental Illustration. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(10), 8649–8658. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14100>.
- Council, W. E. 2020. Five Steps to Energy Storage - Innovation Insights Brief 2020. Consultado en mayo 2020 de: <https://www.worldenergy.org/publications/entry/innovation-insights-brief-five-steps-to-energy-storage>.
- Danish, M., y Luo, S. 2020. A new route to enhance the packing density of buckypaper for superior piezoresistive sensor characteristics. *Sensors (Switzerland)*, 20(10). <https://doi.org/10.3390/s20102904>.
- De, B., Banerjee, S., Pal, T., Verma, K. D., Tyagi, A., Manna, P. K., & Kar, K. K. 2020. Transition metal oxide-/carbon-/electronically conducting polymer-based ternary composites as electrode materials for supercapacitors. In *Springer Series in Materials Science* (Vol. 302). https://doi.org/10.1007/978-3-030-52359-6_15.
- Deshmukh, P. R., Pusawale, S. N., Jagadale, A. D., & Lokhande, C. D. 2012. Supercapacitive performance of hydrous ruthenium oxide (RuO₂•nH₂O) thin films deposited by SILAR method. *Journal of Materials Science*, 47(3), 1546–1553. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5946-1>.
- Dmowski, W.; Egami, T.; Swider-lyons, K.E.; Love, C.T.; Rolison, D.R. 2002. Local Atomic Structure and Conduction Mechanism of Nanocrystalline Hydrous RuO₂ from X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 12677–12683.
- EERE. 2015. Office of energy efficiency & renewable energy, fuel cell technologies office. parts of a fuel cell. Consultado en abril 2021 de: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/11/f27/fcto_fuel_cells_fact_sheet.pdf.
- Endo M., Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., Terrones M., Dresselhaus M. S. 2005. Buckypaper from coaxial nanotubes. Brief communications. *Nanotechnology*. *Nature*. Vol. 433|3. www.nature.com/nature

- Firstenberg, A. 2020. *The Invisible Rainbow: A history of electricity and life*. Chelsea Green Publishing. AGB Press, Santa Fe, New Mexico; Sucre, Bolivia. pp. 9-17.
- Fleischmann, S., Tolosa, A., Presser, V. 2018. Design of carbon/metal oxide hybrids for electrochemical energy storage. *Chemistry—A European Journal*, 24(47), 12143-12153.
- Fugare B.Y., Lokhande B.J. 2017. Study on structural, morphological, electrochemical and corrosion properties of mesoporous RuO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis for supercapacitor electrode application. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2017, 71, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.016>. *Materials Science in Semiconductor Processing* Volume 71, 15 November 2017, Pages 121-127.
- Gavrilo Šekularac, Milica Kosćević, Aleksandar Dekanski, Veljko Djokić, Matjaz Panjan, Vladimir Panic. 2017. High Energy/Power Supercapacitor Performances of Intrinsically Ordered Ruthenium Oxide Prepared through Fast Hydrothermal Synthesis. *ChemElectroChem* 2017, 4, 1–8. D OI: 10.1002/celc.201700609.
- Gogotsi, Y.; Penner, R.M. 2018. Energy Storage in Nanomaterials—Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano* 2018, 12, 2081–2083, doi:10.1021/acsnano.8b01914.
- Ghosh, S., Mathews, T., Gupta, B., Das, A., Krishna, N. G., Kamruddin, M. 2017. Supercapacitive vertical graphene nanosheets in aqueous electrolytes. *Nano-structures & Nano-objects*, 10, 42-50.
- Ghosh, S., Polaki, S. R., Ajikumar, P. K., Krishna, N. G., Kamruddin, M. 2018. Aging effects on vertical graphene nanosheets and their thermal stability. *Indian Journal of Physics*, 92(3), 337-342.
- Ghosh, S., Barg, S., Jeong, S. M., y Ostrikov, K. 2020. Heteroatom-Doped and Oxygen-Functionalized Nanocarbons for High-Performance Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 10(32). <https://doi.org/10.1002/aenm.202001239>.
- Gothe, S. D., Wali, A. A., & Sutrave, D. S. 2017. Spectro-structural-morphological study of ruthenium oxide thin film. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*.
- Guangyu He, Jianghua Li, Haiqun Chen, Jian Shi, Xiaoqiang Sun, Sheng Chen, Xin Wan. 2012. Hydrothermal preparation of Co₃O₄@graphene nanocomposite for supercapacitor with enhanced capacitive performance. *Materials Letters* 82 (2012) 61-63. 0167-577X/\$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved. doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.048.
- Gujar T. P. 2007. electrochemically deposited nanograin ruthenium oxide as a pseudocapacitive electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 666 – 673.

- Ho J., Jow T. R., Boggs S., Historical introduction to capacitor technology, in *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. 2014. *Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. Energy and Environmental Science*, 7(5), 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
- Hsieh, T. F., Chuang, C. C., Chen, W. J., Huang, J. H., Chen, W. T., & Shu, C. M. 2012. Hydrous ruthenium dioxide/multi-walled carbon-nanotube/titanium electrodes for supercapacitors. *Carbon*, 50(5), 1740–1747. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.017>.
- IEA. 2020. Electricity Information, IEA, Paris Consultado en noviembre de 2020 de: <https://www.iea.org/reports/electricityinformation-2019>.
- Ingole R. S., Fugare B. Y., Lokhande B. J. 2017. Ultrahigh specific capacitance of spray deposited nanoporous interconnected ruthenium oxide electrode fabric for supercharged capacitor. *J Mater Sci: Mater Electron* (2017) 28:16374–16383 DOI 10.1007/s10854-017-7548-4.
- Jayalakshmi, M., Balasubramanian K, 2008. Simple capacitors to supercapacitors - An Overview. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 1196 – 1217.
- Ji-Young Kim; Kwang-Heon Kim; Sang-Hoon Park; Kwang-Bum Kim. 2010. *Microwave-polyol synthesis of nanocrystalline ruthenium oxide nanoparticles on carbon nanotubes for electrochemical capacitors*. 55(27), 8056–8061. doi: 10.1016/j.electacta.2010.04.047.
- Joshi P. S., Sutrave D. S. 2017. Mn doped ruthenium oxide permeable structures and their electrochemical properties. *Elixir Materials Science* 105 (2017) 46136-46140.
- Kawano Kazuhisa, Kosuge Hiroaki, Oshima Noriaki, Funakubo Hiroshi. 2009. The Effect of Precursor Ligands on the Deposition Characteristics of Ru Films by MOCVD. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12-10 D80-D83-2009 The Electrochemical Society. DOI: 10.1149/1.3191715 All rights reserved.
- Khalily, M. A., Yurderi, M., Haider, A., Bulut, A., Patil, B., Zahmakiran, M., y Uyar, T. 2018. Atomic layer deposition of ruthenium nanoparticles on electrospun carbon nanofibers: a highly efficient nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of methylamine borane. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(31), 26162– 26169. research-article. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04822>.
- Khan, Z. U., Kausar, A., Ullah, H. 2016. A review on composite papers of graphene oxide, carbon nanotube, polymer/GO, and polymer/CNT: Processing strategies, properties, and relevance. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(6), 559-581.
- Kim, H. S., Cook, J. B., Tolbert, S. H., Dunn, B. 2015. The development of pseudocapacitive properties in nanosized-MoO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5083. *zine*, vol. 26, no. 1, pp. 20-25, January-February 2010, doi: 10.1109/MEI.2010.5383924.

- Kim, U. J., Furtado, C. A., Liu, X., Chen, G., Eklund, P. C. 2005. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(44), 15437–15445. <https://doi.org/10.1021/ja052951o>.
- Kim, U. J., Liu, X. M., Furtado, C. A., Chen, G., Saito, R., Jiang, J., Dresselhaus, M. S., & Eklund, P. C. 2005. Infrared-active vibrational modes of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(15), 13–16. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.157402>.
- Klinke, C., Hannon J. B., Afzali, A., Avouris, P. 2006. Hydrogenase-coated carbon nanotubes for efficient H₂ oxidation 6, 906. *Nano Lett.* 7, 6, 1603–1608.
- Kondrat, S., Georgi, N., Fedorov, M. V., Kornyshev, A. A. 2011. A superionic state in nano-porous double-layer capacitors: insights from Monte Carlo simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(23), 11359-11366.
- Kumar N.A., Choi H.J., Shin Y.R., Chang D.W., Dai L., Baek J.B. 2012. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors. *ACS Nano*. 2012 Feb 28;6(2):1715-23. doi: 10.1021/nn204688c. Epub 2012 Feb 3. PMID: 22276770.
- Kuo-H. Chang, Chi-Chang Hu, Chih-Yin Chou. 2009. Textural and pseudocapacitive characteristics of sol-gel derived RuO₂·xH₂O: Hydrothermal annealing vs. annealing in air. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 978–983.
- Kyeyune Bob. 2017. Atomic force microscopy. Finland: Research Gate. AIMS161700617. African Institute for Mathematical Sciences (AIMS). 10.13140/RG.2.2.17356.10887. Kyeyune, Bob. 2017.
- Larkin Peter. 2011. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation/Peter Larkin. ISBN: 978-0-12-386984-5 Elsevier.
- Lee, J., Abbas, M. A., Bang, J. H. 2019. Exploring the capacitive behavior of carbon functionalized with cyclic ethers: A rational strategy to exploit oxygen functional groups for enhanced capacitive performance. *ACS applied materials & interfaces*, 11(21), 19056-19065.
- Lenar, N., Paczosa-Bator, B., Piech, R. 2020. Optimization of ruthenium dioxide solid contact in ion-selective electrodes. *Membranes*, 10(8), 1–18. <https://doi.org/10.3390/membranes10080182>.
- Li, Y., Kröger, M. 2012. A theoretical evaluation of the effects of carbon nanotube entanglement and bundling on the structural and mechanical properties of buckypaper. *Carbon*, 50(5), 1793-1806.
- Liang, Y., Zhang, W., Wu, D., Ni, Q. Q., Zhang, M. Q. 2018. Interface engineering of carbon-based nanocomposites for advanced electrochemical energy storage. *Advanced Materials Interfaces*, 5(14), 1800430.

- Lin, C., Chou, S. C., Tso, K. C., Hsieh, Y. C., Chan, T. S., Chen, P. C., Wu, P. W. 2019. Conformal deposition of RuO₂ on Cu via a galvanic cementation reaction. *Journal of the Electrochemical Society*, 166(10), D476.
- Lin, K. M., Chang, K. H., Hu, C. C., Li, Y. Y. 2009. Mesoporous RuO₂ for the next generation supercapacitors with an ultrahigh power density. *Electrochimica Acta*, 54(19), 4574-4581.
- Liu, C. F., Liu, Y. C., Yi, T. Y., y Hu, C. C. 2019. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, 145, 529–548. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.009>.
- Liu, L., Ye, D., Yu, Y., Liu, L., & Wu, Y. 2017. Carbon-based flexible micro-supercapacitor fabrication via mask-free ambient micro-plasma-jet etching. *Carbon*, 111, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.037>.
- Liu, Shuai & Wei, Li, Wang, Huai. 2020. Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications, *Applied Energy*, Elsevier, vol. 278(C).
- Liu, X., Huber, T. A., Kopac, M. C., & Pickup, P. G. 2009. Ru oxide/carbon nanotube composites for supercapacitors prepared by spontaneous reduction of Ru(VI) and Ru(VII). *Electrochimica Acta*, 54(27), 7141–7147. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.044>
- Liu, Y., Zhou, F., Ozolins, V. 2012. Ab initio study of the charge-storage mechanisms in RuO₂-based electrochemical ultracapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 1450-1457.
- Majumdar, D., Maiyalagan, T., y Jiang, Z. 2019. Recent Progress in Ruthenium Oxide-Based Composites for Supercapacitor Applications. *ChemElectroChem*, 6(17), 4343–4372. <https://doi.org/10.1002/celec.201900668>.
- Makino, S., Ban, T., Sugimoto, W. 2015. Towards implantable bio-supercapacitors: pseudocapacitance of ruthenium oxide nanoparticles and nanosheets in acids, buffered solutions, and bioelectrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5001.
- Menezes B. R. C. 2018. Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites. Springer Science Business Media, LLC, part of Springer Nature- <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2627-3>.
- Merck. IR spectrum table and Chart. Consultado en junio de 2021 en <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>.
- Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R. 2004. Scanning Probe Microscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-662-09801-1. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09801-1>.

- M.HAWK, R. 1991. Properties of Ruthenium Oxide Coatings. *Proceedings Arkansas Academy of Science*, 45, 33–36.
- Mieville, R. L., Robinson, K. K. 2019. Carbon Molecular Sieves and other porous carbons. *Mega-Carbon Company* <http://www.megacarbon.com/techlit/carmolsiv.pdf>.
- Mohd Abdah, M. A. A., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S., & Sulaiman, Y. 2020. Review of the use of transition-metaloxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Materials and Design*, 186, 108199. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108199>.
- Morimoto, T. Hiratsuka, K., Sanada, Y., Kurihara, K. 1996. Electric double-layer capacitor using organic electrolyte. *Journal of Power Sources* 60(2) 239-247.
- Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, B. K. 1993. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (C. Jill (ed.); 1st ed.). Perkin-Elmer Corporation. Physical Electronics Division
- Nečas D., Klapetek P. 2012. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Cent. Eur. J. Physics* 10(1). <http://gwyddion.net>.
- Nečas D., Klapetek P. 2012. *Quantitative data processing in Scanning Probe Microscopy (SPM)*. Elsevier. ISBN: 9780128133477.
- Neupane, S., Kaganas, G., Valenzuela, R. Kumari, L. Wang, X. W. Li. W. Z. 2011. Synthesis and characterization of ruthenium dioxide nanostructures. Springer Science Business Media, LLC 2011. *J Mater Sci* (2011) 46:4803–4811. DOI 10.1007/s10853-011-5390-2.
- O. van der Straten, S.M. Rossnagel, J.P. Doyle, and K.P. Rodbell. 2006. Metal-Organic Atomic Layer Deposition of Metals for Applications in Interconnect Technology. *ECS Transactions*, 1 (10) 51-56 (2006) 10.1149/1.2209329, copyright The Electrochemical Society.
- Oh, Y. J., Yoo, J. J., Kim, Y. I., Yoon, J. K., Yoon, H. N., Kim, J. H., & Park, S. B. 2014. Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 116, 118-128.
- Park, Jong Hyeok; Ko, Jang Myoun; Ok Park, O. 2003. *Carbon Nanotube/RuO₂ Nanocomposite Electrodes for Supercapacitors*. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(7), A864–. doi:10.1149/1.1576222.
- Park, S. K., Kanjolia, R., Anthis, J., Odedra, R., Boag, N., Wielunski, L., & Chabal, Y. J. 2010. *Atomic Layer Deposition of Ru / RuO₂ Thin Films Studied by in situ Infrared Spectroscopy*. 152(1), 4867–4878. <https://doi.org/10.1021/cm903793u>.

- Patake V.D., Lokhande C.D. 2008. Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO_2) thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science* 254 (2008) 2820–2824. 0169-4332. Thin Film Physics Laboratory, Department of Physics, Shivaji University, Kolhapur 416004 (M.S.), India. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.044>.
- Patake V.D., Pawar., S.M., Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D. 2010. The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films. *Current Applied Physics* 10 (2010) 99–103. 1567-1739/\$ - see front matter 2009 Elsevier B.V. All rights reserved. doi: 10.1016/j.cap.2009.05.00.
- Patil, U. M., Kulkarni, S. B., Jamadade, V. S., y Lokhande, C. D. 2011. Chemically synthesized hydrous RuO_2 thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1677-1682.
- Phattharasupakun, N., Wutthiprom, J., Suktha, P., lamprasertkun, P., Chanlek, N., Shepherd, C., Sawangphruk, M. 2017. High-performance supercapacitors of carboxylate-modified hollow carbon nanospheres coated on flexible carbon fibre paper: Effects of oxygen-containing group contents, electrolytes and operating temperature. *Electrochimica Acta*, 238, 64-73.
- Pradyot Patnaik. 2004. Dean's analytical chemistry handbook. McGraw-Hill Education. USA. pp. 1280. ISBN-100071410600.
- Raghavendra, K. V. G., Vinoth, R., Zeb, K., Muralee Gopi, C. V. V., Sambasivam, S., Kummara, M. R., Obaidat, I. M., & Kim, H. J. 2020. An intuitive review of supercapacitors with recent progress and novel device applications. *Journal of Energy Storage*, 101652. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101652>.
- Rashid, M. H. O., y Ralph, S. F. 2017. Carbon nanotube membranes: Synthesis, properties, and future filtration applications. *Nanomaterials*, 7(5). <https://doi.org/10.3390/nano7050099>.
- Rao, C. N. R. 1989. Transition metal oxides. *Annual Review of Physical Chemistry*, 40(1), 291-326.
- Ribeiro, B., Botelho, E. C., Costa, M. L., Bandeira, C. F. 2017. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. *Polímeros*, 27, 247-255. Ryden, W. D., Lawson, A. W., y Sartain, C. C. 1968. Temperature dependence of the resistivity of RuO_2 and IrO_2 . *Physics Letters A*, 26(5), 209-210.
- Royaei, N., Shahrabi, T., & Yaghoubinezhad, Y. 2018. The investigation of the electrocatalytic and corrosion behavior of a TiO_2 - RuO_2 anode modified by graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets via a sol-gel method. *Catalysis Science & Technology*, 8(19), 4957-4974.
- Royaei N., Shahrabi T., Yaghoubinezhad Y. 2019. Optimization the selectivity property of graphene oxide modified dimensionally stable anode (DSA) produced by the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2019) 90:547–564. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04966-9>.

- Salanne, M., Rotenberg, B., Naoi, K., Kaneko, K., Taberna, P. L., Grey, C. P., Dunn, B., y Simon, P. 2016. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nature Energy*, 1(6). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70>.
- Sara Abouali, Mohammad Akbari Garakani, Biao Zhang, Zheng-Long Xu, Elham Kamali Heidari, Jian-Qiu Huang, Jiaqiang Huang, and Jang-Kyo Kim. 2015. Electrospun Carbon Nanofibers with in situ Encapsulated Co₃O₄ Nanoparticles as Electrodes for High Performance Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Just Accepted Manuscript. DOI: 10.1021/acsami.5b02787 • Publication Date (Web): 01 Jun 2015.
- Shabbir, I., Mirzaeian, M. 2016. Feasibility analysis of different cogeneration systems for a paper mill to improve its energy efficiency. *international journal of hydrogen energy*, 41(37), 16535-16548.
- Shancheng Yan, Haitao Wang, Peng Qu, Yong Zhang, Zhongdang Xiao. 2009. RuO₂/carbon nanotubes composites synthesized by microwave-assisted method for electrochemical supercapacitor, *Synthetic Metals*, Volume 159, Issues 1–2, Pages 158-161, ISSN 0379-6779, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.07.024>.
- Sharma, P., y Bhatti, T. S. 2010. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901–2912. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>.
- Stoller, M. Ruoff, R. 2010. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.* 3, 1294–1301.
- Sunetra Dhere. 2018. Electrode materials for supercapacitors synthesized by sol–gel process. *Current science*. 115(3).
- Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., & Prato, M. 2006. Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 106(3), 1105-1136.
- Trasatti, S., & Buzzanca, G. (1971). Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 29(2), A1-A5.
- Tomboc, G. M., Tesfaye Gadisa, B., Jun, M., Chaudhari, N. K., Kim, H., & Lee, K. 2020. Carbon Transition-metal Oxide Electrodes: Understanding the Role of Surface Engineering for High Energy Density Supercapacitors. *Chemistry - An Asian Journal*, 15(11), 1628–1647. <https://doi.org/10.1002/asia.202000324>, Chem. Asian J. 10.1002/asia.202000324.
- U.S. Department of Energy Storage Database. 2018. Consultado en abril de 2020 de: <https://www.epa.gov/energy/electricity-storage>.
- Van der Heide, P. 2011. *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. John Wiley & Sons.

- Vishnu Prataap R.K., Arunachalam R., Pavul Raja R., Mohan S., Peter L. 2018. Effect of electrodeposition modes on ruthenium oxide electrodes for supercapacitors. *Current Applied Physics* 18 (2018) 1143–1148 1567-1739/ © 2018 Korean Physical Society. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.
- Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., Zhu, Y., Zhou, Q., Wu, Y., y Huang, W. 2017. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6816–6854. <https://doi.org/10.1039/c7cs00205j>.
- Wang J., Youlong X., Li L., LinJ. 2014. Hydrous ruthenium oxide prepared by steam-assisted thermolysis: Capacitance and stability. *Solid State Ionics*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2014.03.007>. 0167-2738.
- Wang, Jie; Xu, Youlong; Li, Liang; Lin, Jun. 2014. Hydrous ruthenium oxide prepared by steam-assisted thermolysis: Capacitance and stability. *Solid State Ionics*, 268(), 312–315. doi: 10.1016/j.ssi.2014.03.007.
- Wang, X., Yin, Y., Hao, C., & You, Z. 2015. A high-performance three-dimensional micro supercapacitor based on ripple-like ruthenium oxide-carbon nanotube composite films. *Carbon*, 82(C), 436–445. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.087>.
- Warren, R., Sammoura, F., Kozinda, A., y Lin, L. 2014. ALD ruthenium oxide-carbon nanotube electrodes for supercapacitor applications. *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 167–170. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2014.6765600>.
- Warren, R., Sammoura, F., Tounsi, F., Sanghadasa, M., & Lin, L. 2015. Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(30), 15568–15575. <https://doi.org/10.1039/c5ta03742e> *J Mater. Chem. A*, 2015,3, 15568.
- Wiki SBS. 2020. Nanotubos: Una nanopartícula a base de carbono. Consultado el 21 de febrero de 2021. <https://wikisbs.com/es/educacion/nanotubos-una-nanoparticulo-a-base-de-carbono/55538595>
- Woo Kim, J., Kim, B., Won Park, S., Kim, W., & Hyung Shim, J. 2014. Atomic layer deposition of ruthenium on plasma-treated vertically aligned carbon nanotubes for high-performance ultracapacitors. *Nanotechnology*, 25(43). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/43/435404>.
- Xia, H., Meng, Y. S., Yuan, G., Cui, C., & Lu, L. 2012. A symmetric RuO₂/RuO₂ supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(4), A60.

- Xiaoting Hao, Jiangshan Zhao, Qiang Zhang. 2016. Temperature-dependent textural and electrochemical properties of a ruthenium oxide capacitor prepared by exchange membrane controlled ion diffusion. *Ceramics International* 42 (2016) 9170-9177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.009>. 0272-8842/& 2016 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.
- Yan J., Wang Q., Wei T., Fan Z., 2013. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities, *Advanced Energy Materials* 4(4) (2013) 1300816.
- Yan Shan, Lian Gao. 2007. Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co₃O₄ nanocomposites for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics* 103 (2007) 206–210. 0254-0584/\$ – see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.02.038.
- Yin, Y., Wang, X., & You, Z. 2017. Integration of ruthenium oxide-carbon nanotube composites with three-dimensional interdigitated microelectrodes for the creation of on-chip supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(5), 3883–3906. <https://doi.org/10.20964/2017.05.39>.
- Yoshida, A. Tanahashi I. y Nishino A. 1990. Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers. *Carbon* 28(5) 611-615.
- Zenji Hiroi. 2015. Structural instability of the rutile compounds and its relevance to the metal–insulator transition of VO₂, *Progress in Solid State Chemistry*. 43, (1–2) 47-69, <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.02.001>.
- Zhang, C., Lv, W., Tao, Y., Yang, Q. H. 2015. Towards superior volumetric performance: design and preparation of novel carbon materials for energy storage. *Energy & Environmental Science*, 8(5), 1390-1403.
- Zhang, C., Peng, Z., Chen, Y., Chen, H., Zhang, B., Cheng, H., Wang, J., y Deng, M. 2020. Efficient coupling of semiconductors into metallic MnO₂@CoMn₂O₄ heterostructured electrode with boosted charge transfer for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 347, 136246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136246>.
- Zhang J., Cui, y Shan, G. 2019. Metal oxide nanomaterials for pseudocapacitors physics.app-ph arXiv: 1905.01766v2.
- Zhang J., Ding J., Li C., Li B., Li D., Liu Z., Cai Q., Zhang J., Liu Y., 2017. Fabrication of Novel Ternary Three-Dimensional RuO₂/Graphitic-C₃N₄@reduced Graphene Oxide Aerogel Composites for Supercapacitors. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 4982–4991.

- Zheng J. P., Jow T. R. 1995. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. Army Research Laboratory, Electronics and Power Sources Directorate, Fort Monmouth, New Jersey 07703-5601. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 1, January 1995, 9 The Electrochemical Society, Inc.
- 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, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., y Zhang, J. 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484-7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.