

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

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



---

**Maestría en Ciencias en Nanociencias**

---

**Crecimiento de dióxido de titanio por ALD sobre sustratos de  
carbón para supercapacitores**

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

Presenta:

**Eduardo Pascual Yescas**

Ensenada, Baja California, México  
2023

Tesis defendida por  
**Eduardo Pascual Yescas**

y aprobada por el siguiente Comité

---

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos  
Codirectora de tesis

---

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez  
Codirector de tesis

Dr. Uriel Caudillo Flores

Dr. Santiago Camacho López



---

**Dra. Catalina López Bastidas**  
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Ana Denise Re Araujo**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Eduardo Pascual Yescas** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

### **Crecimiento de dióxido de titanio por ALD sobre sustratos de carbón para supercapacitores**

Resumen aprobado por:

---

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos  
Codirectora de tesis

---

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez  
Codirector de tesis

En la actualidad existe una demanda para desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía a gran escala que sea eficiente y de bajo costo, para cumplir con las necesidades energéticas mundiales del ser humano. En este sentido, el desarrollo de sistemas de almacenamiento electroquímico es de gran interés, debido a su capacidad de almacenar diferentes cantidades de energía, como su adaptabilidad para trabajar en conjunto con otros mecanismos o por si solos en un sistema energético. Los supercapacitores, por ejemplo, son dispositivos que pueden almacenar una gran cantidad de energía y disponer de ella en cuestión de segundos comparada a las baterías. Estos dispositivos trabajan con diferentes materiales que ayudan a mejorar las propiedades necesarias para una mejor eficiencia. Siendo la combinación de carbón con óxidos metálicos los principales materiales para la fabricación de electrodos. En esta tesis se estudió el comportamiento del carbón nanoporoso prístino DLC con y sin la funcionalización de grupos hidroxilo o carboxilo, así como la nucleación por el depósito de capa atómica (ALD) del dióxido de titanio en los diferentes materiales de carbón. Para una posible aplicación como electrodos en supercapacitores. Se realizó el estudio de como los diferentes grupos oxigenados modifican la capacidad de almacenamiento de carga de los sustratos de carbón, al mismo tiempo se evaluó la afinidad que tiene el  $\text{TiO}_2$  con los diferentes grupos oxigenados y como la sinergia a escala molecular afecta el comportamiento capacitivo de cada material nanocompuesto obtenido. Además, se llevó a cabo las caracterizaciones por difracción de rayos X (DRX) y Raman para determinar cómo afecta la calidad cristalina del material en cada modificación superficial del carbón nanoporoso DLC. Adicionalmente todas las muestras obtenidas se analizaron por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), para determinar la composición química y el estado de oxidación del material. En este trabajo se demostró que la fase activa del sustrato trabaja un papel muy importante en la incorporación del  $\text{TiO}_2$ , además de que el efecto de nucleación se ve afectado por el grupo funcional implementado, modificando la capacidad del material para almacenar carga.

**Palabras clave:**  $\text{TiO}_2$ , depósito por capa atómica, carbón nanoporoso, supercapacitores, almacenamiento de energía.

Abstract of the thesis presented by **Eduardo Pascual Yescas** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

### **Growth of titanium dioxide by ALD on carbón substrates for supercapacitors**

Abstract approved by:

---

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos  
Thesis Director

---

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez  
Thesis Director

There is currently a demand for the development of large-scale energy storage systems that are efficient and low-cost, to meet the global energy needs of human beings. In this sense, the development of electrochemical storage systems is of great interest, due to their ability to store different amounts of energy and their adaptability to work in conjunction with other mechanisms or on their own in an energy system. Supercapacitors, for example, are devices that can store a large amount of energy and have it available in a matter of seconds compared to batteries. These devices work with different materials that help improve the properties needed for better efficiency. The combination of carbon and metal oxides is the main material for the fabrication of electrodes. This thesis studied the behavior of pristine nanoporous carbon DLC with and without the functionalization of hydroxyl or carboxyl groups and the nucleation by atomic layer deposition (ALD) of titanium dioxide on the different carbon materials. For a possible application as electrodes in supercapacitors. The study of how the different oxygenated groups modify the charge storage capacity of the carbon substrates was carried out, at the same time the affinity of TiO<sub>2</sub> with the different oxygenated groups was evaluated, and how the synergy at the molecular scale affects the capacitive behavior of each nanocomposite material obtained. In addition, X-ray diffraction (XRD) and Raman characterizations were carried out to determine how the crystalline quality of the material is affected by each surface modification of the DLC nanoporous carbon. Additionally, all the obtained samples were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and infrared spectroscopy (FT-IR) to determine the material's chemical composition and oxidation state. In this work it was demonstrated that the active phase of the substrate plays a very important role in the incorporation of TiO<sub>2</sub>, besides that the nucleation effect is affected by the functional group implemented, modifying the capacity of the material to store charge.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, atomic layer deposition, nanoporous carbon, supercapacitors, energy storage.

## Dedicatoria

*A aquellos científicos e investigadores que han dedicado o dedican su vida a descubrir los misterios de la materia a nivel nanométrico...*

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), por haberme dado la oportunidad de seguirme formando académicamente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de estudios otorgada.

A los proyectos DGAPA-UNAM IN108821, IA111622, a los subsidios CONACyT A1-S-9070 y A1-S-26789, así como, a los proyectos FORDECyT 272894, Ciencia de Frontera 21077 de CONACyT y SENER-CONACyT-117373, por el apoyo financiero parcial.

A la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, y al Doctor Hugo Alejandro Borbón Núñez por aceptarme como su tesista. Por siempre tener la disposición para ayudarme en todas mis dudas, por guiarme y apoyarme con paciencia en todas las etapas de este proyecto.

A mi comité de tesis, los Doctores Uriel Caudillo Flores y Santiago Camacho López; por sus recomendaciones para mejorar la comprensión y análisis de resultados.

A los doctores David Domínguez, Rosario I. Yocupicio y Yasmín Esqueda Barrón, por el acceso a los equipos para realizar las caracterizaciones necesarias para el desarrollo de este proyecto. Muchas gracias por sus tiempos y paciencia, además de las recomendaciones.

A la Psicóloga Laura Rosales y al personal administrativo de CICESE, quienes han estado desde el primer día pendientes de todos los trámites, teniéndonos paciencia y siendo siempre de gran ayuda.

A mi familia por su incondicional apoyo y aliento. Agradezco especialmente a mi madre Otilia, a mi padre Genaro y a mis hermanos Emiliano, Genaro, Cristian y Alma Alejandra por escucharme y brindarme su consejo en momentos clave. No habría llegado hasta aquí sin su ayuda y orientación.

A Celsa Sánchez por sus valiosas recomendaciones y por brindarme su ayuda en el formato de este trabajo. No habría sido posible lograrlo sin su guía y apoyo. También agradezco su presencia constante en la mayoría de este proyecto.

Y por último a los grandes amigos que hice en estos dos años; Montserrat Gallegos, Luis Enrique, Ivonne Julieta, Manuel Macias y Samuel Antonio, por ser siempre los mejores compañeros, y ayudarme siempre a resolver dudas, Gracias.

# Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas .....	xi
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes (dispositivos de almacenamiento de energía) .....	2
1.2 Supercapacitores.....	4
1.3 Mecanismos de almacenamiento de energía .....	5
1.3.1 Doble capa eléctrica .....	5
1.3.2 Pseudocapacitancia.....	7
1.3.3 Supercapacitores híbridos.....	8
1.4 Electroodos para supercapacitores .....	8
1.4.1 Materiales a base de alótopos de carbón.....	8
1.4.2 Óxidos metálicos .....	11
1.4.3 Materiales nanocompuestos.....	12
1.5 Hipótesis.....	16
1.6 Objetivos .....	16
1.6.1 Objetivo general .....	16
1.6.2 Objetivos específicos.....	17
<b>Capítulo 2. Metodología.....</b>	<b>18</b>
2.1 Depósito de TiO <sub>2</sub> por la técnica de capa atómica.....	18
2.1.1 Funcionalización de carbón nanoporoso DLC .....	18



2.1.2	Síntesis de material nanohíbrido DLC/TiO <sub>2</sub> por ALD .....	19
2.2	Caracterización estructural y fisicoquímica.....	21
2.2.1	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X .....	21
2.2.2	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) .....	22
2.2.3	Difracción de rayos X.....	24
2.2.4	Raman.....	25
2.3	Caracterización electroquímica.....	26
2.3.1	Voltamperometría cíclica .....	27
<b>Capítulo 3.</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>29</b>
3.1	Sustratos de carbón mesoporoso (DLC).....	29
3.1.1	Difracción de rayos X.....	29
3.1.2	Raman.....	30
3.1.3	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	32
3.1.4	Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X.....	33
3.2	Crecimiento de TiO <sub>2</sub> sobre sustratos nanoestructurados de carbón.....	36
3.2.1	Difracción de rayos X.....	36
3.2.2	Raman.....	37
3.2.3	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	39
3.2.4	Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X.....	40
3.3	Propiedades de almacenamiento electroquímico .....	43
3.3.1	Caracterización electroquímica en electrolito ácido.....	44
3.3.2	Caracterización electroquímica en electrolito alcalino .....	49
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>58</b>
	<b>Literatura citada .....</b>	<b>60</b>
	<b>Anexos.....</b>	<b>69</b>

## Lista de figuras

Figura 1. Demanda de baterías ion-litio de los próximos diez años imagen tomada de (Carlos Noya, 2020). .....	1
Figura 2. Grafica Ragone, imagen modificada de (Reid, 2017). .....	3
Figura 3. Esquema de un supercapacitor de doble capa eléctrica modificado de (Shukla et al., 2012)..6	
Figura 4. Voltamperograma cíclico de un supercapacitor de doble capa eléctrica (línea negra) y un pseudocapacitor (línea roja) (Frackowiak y Béguin, 2001). .....	7
Figura 5. Grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del carbón nanoporoso imagen adaptada de (Stein et al., 2009). .....	9
Figura 6. Funcionalización por el método de sales de diazonio (grafting) imagen adaptada de (Mahouche-Chergui et al., 2011). .....	10
Figura 7. Celda unitaria de dióxido de titanio en fase anatasa a), rutilo b) y brookita c) creada en VESTA. ....	12
Figura 8. Esquema modificado del proceso secuencial del depósito por capa atómica de dióxido de titanio y agua como precursores (Y. Zhang et al., 2014).....	14
Figura 9. Cápsula metálica (adaptación para ALD polvos). .....	19
Figura 10. Esquema básico de obtención de espectro mediante XPS imagen modificada de (Baer y Thevuthasan, 2010).....	21
Figura 11. Análisis FTIR con aditamento de cámara al vacío. ....	23
Figura 12. Esquema de componentes básicos en un equipo de espectroscopia de infrarrojo imagen adaptada de (Conceptos básicos de FTIR   Thermo Fisher Scientific - MX,).....	23
Figura 13. Representación esquemática del fenómeno de dispersión de difracción de rayos X, descrito por la ley de Bragg imagen adaptada de (Difracción de rayos X (XRD)   Sitio web mundial de Rigaku,).....	24
Figura 14. Diagrama de los diferentes tipos de esparcimiento Raman, imagen modificada de (Steemit, 2018). .....	25
Figura 15. Celda de tres electrodos.....	28
Figura 16. Difractogramas de rayos X de sustratos de carbón funcionalizados con grupos oxigenados COOH y OH (línea roja y azul respectivamente) y carbón prístino (línea negra). Las líneas verticales color gris corresponden al carbón amorfo (JCPDS No 75-1621).....	30
Figura 17. Espectro Raman del sustrato de carbón nanoporoso funcionalizado con grupos oxigenados COOH y OH (línea roja y azul respectivamente) y sin funcionalizar (línea negra). .....	31

- Figura 18. Espectros de FTIR del carbón prístino (DLC), carbón funcionalizado con grupos carboxilo (DLC-COOH) y carbón funcionalizado con grupos hidroxilo (DLC-OH)..... 32
- Figura 19. Espectros generales de XPS para las muestras de carbón nanoporoso DLC (línea negra) y funcionalizados con grupos COOH (línea roja) y OH (línea azul). ..... 34
- Figura 20. Espectro de alta resolución XPS de O 1s a), espectro de alta resolución del pico C 1s carbón DLC b), funcionalizado con grupos carboxilo c) y funcionalizado con grupos hidroxilo d). ..... 35
- Figura 21. Difractogramas de rayos X de sustratos de carbón con crecimiento de TiO<sub>2</sub>. Las líneas verticales color negro corresponden al corresponden al carbón amorfo (JCPDS No 75-1621) y las líneas grises corresponden al TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (JCPDS No 21-1272). ..... 37
- Figura 22. Espectro Raman de sustratos de carbón prístino y funcionalizados con crecimiento de dióxido de titanio. .... 38
- Figura 23. Espectros infrarrojos de los materiales nanocompuestos obtenidos después del proceso ALD. .... 39
- Figura 24. Espectros generales de XPS de los diferentes materiales nanocompuestos expuestos a 200 ciclos de ALD de TDMAT y H<sub>2</sub>O con una temperatura de reacción de 120°C. .... 40
- Figura 25. Espectros de alta resolución del pico C1s de los materiales nanocompuestos obtenidos después del proceso ALD, DLC-TiO<sub>2</sub> inciso a, DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> inciso b y DLC-OH-TiO<sub>2</sub> inciso c, espectro de alta resolución del O 1s de los diferentes nanocompuestos obtenidos inciso d. .... 41
- Figura 26. Espectros de alta resolución XPS de Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>. .... 43
- Figura 27. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 M, de los electrodos de carbón prístino (DLC) inciso a), carbón funcionalizado con grupos carboxilos (DLC-COOH) inciso b) y funcionalizado con grupos hidroxilo (DLC-OH) inciso c)..... 45
- Figura 28. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 M, de los electrodos nanocompuestos de carbón-titanio DLC-TiO<sub>2</sub> inciso a), DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> inciso b) y DLC-OH TiO<sub>2</sub> inciso c). Capacitancia específica (F/g) de los nanomateriales obtenidos en electrolito ácido d). .... 47
- Figura 29. Voltamperogramas cíclicos comparativos con y sin depósito de titanio a 20 mV/s de los diferentes electrodos evaluados en un electrolito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1M..... 48
- Figura 30. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en KOH a 1 M, de los electrodos de carbón prístino (DLC) inciso a), carbón funcionalizado con grupos carboxilos (DLC-COOH) inciso b) y funcionalizado con grupos hidroxilo (DLC-OH) inciso c)..... 50
- Figura 31. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en KOH a 1 M, de los electrodos nanocompuestos de carbón-titanio DLC-TiO<sub>2</sub> inciso a), DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> inciso b) y DLC-OH TiO<sub>2</sub> inciso c). Capacitancia específica (F/g) de los nanomateriales obtenidos en electrolito alcalino d). .... 52

Figura 32. Voltamperogramas cíclicos comparativos con y sin depósito de titanio a 20 mV/s de los diferentes electrodos evaluados en un electrolito KOH a 1M. ....	54
Figura 33. Representación del efecto de tensión sobre el poro del carbón nanoporoso funcionalizado con un grupo oxigenado.....	55
Figura 34. Representación del recubrimiento del $\text{TiO}_2$ sobre el carbón nanoporoso funcionalizado con grupos COOH.....	56
Figura 35. Representación del recubrimiento del $\text{TiO}_2$ sobre el carbón nanoporoso funcionalizado con grupos OH.....	57
Figura 36. Espectro UV-VIS del espesor del nanocompuesto DLC- $\text{TiO}_2$ . ....	69
Figura 37. Espectro UV-VIS del espesor del nanocompuesto DLC-COOH- $\text{TiO}_2$ .....	69
Figura 38. Espectro UV-VIS del espesor del nanocompuesto DLC-OH- $\text{TiO}_2$ .....	70

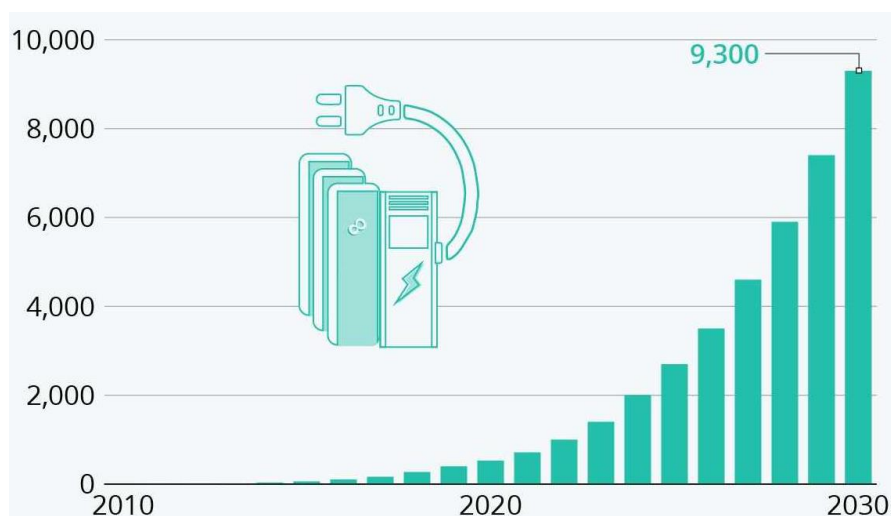
## Lista de tablas

Tabla 1. Condiciones de trabajo del ALD.....	20
Tabla 2. Materiales nanocompuestos sintetizados en este trabajo. ....	20
Tabla 3. Grado de grafitización del sustrato de carbón nanoporoso funcionalizado y sin funcionalizar en función de las intensidades de las bandas D/G.....	31
Tabla 4. Grupos funcionales de los materiales a base de carbón sin y funcionalizados con diferentes grupos oxigenados. ....	33
Tabla 5. Porcentaje área bajo la curva del pico ajustado para el enlace C-OH del C 1s. ....	36
Tabla 6. Grado de grafitización de los sustratos de carbón con crecimiento de TiO <sub>2</sub> . ....	38
Tabla 7. Porcentaje de la concentración de los enlaces presentes en las muestras obtenidas. ....	42
Tabla 8. Concentración de titanio de los materiales obtenidos por ALD a partir de la normalización del pico Ti 2p con el C 1s. ....	43

## Capítulo 1. Introducción

---

Con el desarrollo de los aparatos electrónicos móviles, tales como celulares, computadoras portátiles y vehículos eléctricos, la demanda de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía juegan cada vez más en la vida diaria del ser humano un papel importante (Mensah-Darkwa et al., 2021). Solamente en el 2018, las ventas mundiales de baterías de ion-litio tuvieron un crecimiento interanual del 23.1%, tal como se ve en la Figura 1, donde se marca cómo con el paso de los años la demanda de estos sistemas irá en aumento en función del consumo energético. Por ello se prevé que el mercado del almacenamiento de energía, actualmente relativamente pequeño, muestre un crecimiento exponencial, con una tasa compuesta anual del 40.4% para los próximos cinco años. Debido al crecimiento de la energía renovable y la demanda relacionada con las actividades y desarrollo de la humanidad (Casteleiro-Roca et al., 2019). Por consiguiente, el diseño de materiales con propiedades deseables para las aplicaciones de almacenamiento de energía es un área prometedora en la ciencia y tecnología de materiales. En este sentido, el área que más llama la atención se relaciona con el desarrollo de materiales nanoestructurados con propiedades óptimas para el almacenamiento y transporte de iones como de electrones.



**Figura 1.** Demanda de baterías ion-litio de los próximos diez años imagen tomada de (Carlos Noya, 2020).

En el área de diseño de dispositivos de almacenamiento de energía, existen diferentes materiales nanoestructurados que se han considerado prometedores para esta aplicación. Entre ellos destacan los materiales a base de alótropos de carbón debido a su alta disponibilidad, procesos de producción establecidos y de bajo costo, diversidad de morfología, porosidad y textura con elevada área superficial, buena conductividad eléctrica y estabilidad química (Borenstein et al., 2017). Entre estos alótropos de

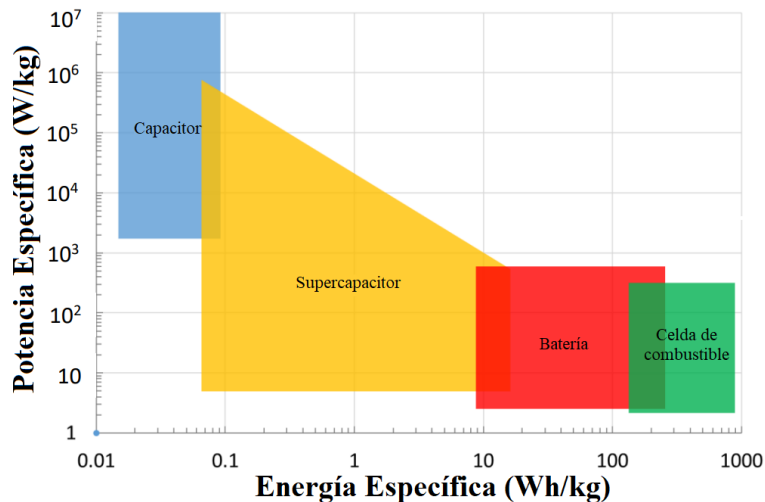
carbón se encuentran el grafeno (Sun et al., 2012), los nanotubos de carbono (Yan et al., 2015), fulerenos (Haibin Wang et al., 2017), el carbón activado (Taer et al., 2021) (C. Zheng et al., 2014), entre otros (Z. Li et al., 2019). De igual forma que los alótropos de carbón se ha considerado a los óxidos metálicos, como dióxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ), dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), Magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) entre otros (Yan et al., 2015) (Afif et al., 2019), candidatos para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía. Esto debido a su elevada área superficial en escala nanométrica, además de proporcionar mayor capacidad de almacenar carga debido a reacciones redox reversibles en comparación con los materiales a base de carbón.

Aunque por sí solos, los diferentes materiales mencionados cuentan con características únicas. En los últimos años ha incrementado el interés de estudiar la combinación de nanoestructuras de carbón y nanopartículas de óxido metálico. Con la finalidad de crear un material nanocompuesto con mayor estabilidad química, mejor conductividad eléctrica, así como una mayor capacidad de almacenamiento de carga, debido al efecto sinérgico a escala molecular de cada componente. El mayor interés se encuentra en la combinación de alótropos de carbón con  $\text{RuO}_2$  (Warren et al., 2014),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (F. Zhang et al., 2013) y  $\text{TiO}_2$  (Borbón-Nuñez et al., 2021) por sus diversas aplicaciones en el campo de almacenamiento de energía. Para fines de este trabajo, nos enfocaremos en la incorporación del dióxido de titanio en un sustrato de carbón con y sin funcionalización, debido a que el  $\text{TiO}_2$  tiene bajo costo de fabricación en comparación con el óxido de rutenio, además de su excelente estabilidad química, es amigable con el medio ambiente y existe en abundancia.

## **1.1 Antecedentes (dispositivos de almacenamiento de energía)**

Un Sistema de Almacenamiento de Energía (SAE) se define como aquel sistema o dispositivo empleado para almacenar energía para su uso posterior, a corto o largo plazo y de forma intensiva o paulatina (Jesús Iván Aguilera Rodríguez, 2019). Hoy en día los dispositivos más significantes que permiten el almacenamiento electroquímico de energía de manera eficiente, en escalas de Megawatts (MW) y Kilowatts (KW) son las baterías, las celdas de combustible y los supercapacitores, como se aprecia en el diagrama Ragone de la Figura 2. Los SAE antes mencionados son ejemplos de tecnologías cuyo funcionamiento se basa en principios mecánicos, térmicos, electroquímicos o electromagnéticos. Cabe aclarar que los capacitores y supercapacitores son los dispositivos que presentan los valores más altos en potencia específica. No obstante, los supercapacitores tienen varios ordenes de magnitud mayor de energía específica que los capacitores convencionales, son capaces de almacenar entre 10 a 1000 veces

más energía, a costa de proporcionar menos potencia (Burke, 2000). Cabe mencionar que un capacitor convencional trabaja con valores de micro y milifaradios (Shukla et al., 2012), mientras que un supercapacitor puede alcanzar valores de cientos o incluso miles de faradios por gramo. Esta diferencia se debe a que en un capacitor convencional la energía es almacenada por el movimiento de los portadores de carga de un electrodo a otro, los cuales generalmente están separados por un dieléctrico, generando una diferencia de potencial entre los electrodos. Esta se considera como la energía total almacenada y está relacionada directamente con el tamaño, la distancia y las propiedades de cada electrodo y el separador. Por otro lado, los supercapacitores no poseen un separador dieléctrico, en su caso el supercapacitor está formado por dos electrodos generalmente del mismo sustrato, aunque también pueden ser de distintos materiales. Si bien las baterías son los dispositivos usados en la mayoría de los equipos electrónicos actuales, por su elevada energía específica, los supercapacitores ofrecen una capacidad de almacenamiento y liberación de energía reversible; capacidad que le permite tanto soportar una mayor cantidad de ciclos de carga/descarga, como la capacidad de cargar/descargar la energía más rápido que una batería (Poonam et al., 2019). Estas características convierten al supercapacitor en un dispositivo de almacenamiento de energía lucrativo y versátil para trabajar de manera individual o en combinación con otros sistemas de generación o almacenamiento de energía, en sistemas híbridos.



**Figura 2.** Grafica Ragone, imagen modificada de (Reid, 2017).

Uno de los papeles clave que juegan los dispositivos de almacenamiento de energía es almacenar el exceso de energía producida durante las horas de baja demanda, para su posterior uso en imprevistos de alta demanda. De esta forma, se reduce significativamente la producción de electricidad, así como la emisión de agentes contaminantes a la atmósfera, mejorando la eficiencia del suministro energético



durante el día (Juan Bisquert, 2005). En este sentido el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL) realizó un estudio en el que se exponen propuestas para identificar las oportunidades de investigación y desarrollo tecnológico. En dicho estudio se menciona que una de las cinco prioridades nacionales es impulsar la investigación aplicada y desarrollo tecnológico de dispositivos SAE (Ortiz Gómez y Santoyo Castelazo, 2018). En esta perspectiva, una de las áreas que promete mayor exploración y creación de nuevos materiales, para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía con el fin de reducir costos, garantizar la longevidad y no tener un impacto negativo con el medio ambiente es la nanotecnología.

Cabe mencionar que estos nanomateriales en su aplicación para dispositivos de almacenamiento de energía deben acelerar el suministro de energía, como un capacitor, y almacenar mayor energía, como una batería. En este sentido, las líneas de acción que ha tomado la nanotecnología y la nanociencia están enfocadas en el desarrollo de baterías de iones metálicos (Jiang et al., 2014) y metal-aire, en la fabricación de materiales de apilamiento para baterías de flujo y en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía de alta potencia como los supercapacitores (SC) (Fisher et al., 2015).

## **1.2 Supercapacitores**

Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, los cuales se caracterizan por tener energía específica mayor a un capacitor convencional y potencia específica mayor que las baterías (Afif et al., 2019). Los supercapacitores, a diferencia de las baterías, pueden trabajar con diferentes mecanismos de almacenamiento de energía (como la capacitancia debido a la formación de una doble capa eléctrica (DCE)), por reacciones redox (también conocidas como pseudocapacitancia) o por la combinación de ambos mecanismos, donde los dos últimos involucran reacciones farádicas, las cuales ocurren en la interfaz electrodo-electrolito (L. Zheng et al., 2016).

Los supercapacitores se rigen por los mismos principios básicos de un capacitor convencional, y al ser dispositivos tan versátiles en sus mecanismos de almacenamiento de energía han atraído un interés creciente en los últimos años. Actualmente se han utilizado en una variedad de aplicaciones militares y comerciales, ya sea en sistemas híbridos junto a otros dispositivos de almacenamiento de energía como las baterías en vehículos eléctricos, o por si solos en dispositivos de energía como el LED (Erik F Méndez et al., 2020). Por ejemplo, en los vehículos híbridos donde existe la demanda de una alta potencia en un corto periodo de tiempo para la aceleración y frenado del vehículo, los supercapacitores juegan un papel

crucial. Además, los supercapacitores se han empleado en diferentes sistemas de energía interrumpida, iluminación pública e incluso en fuentes de alimentación remotas provenientes de generadores eólicos y celdas solares, donde la característica que aporta el supercapacitor es mantener y rectificar el voltaje debido a la energía intermitente causada por efectos climáticos (Ren et al., 2021).

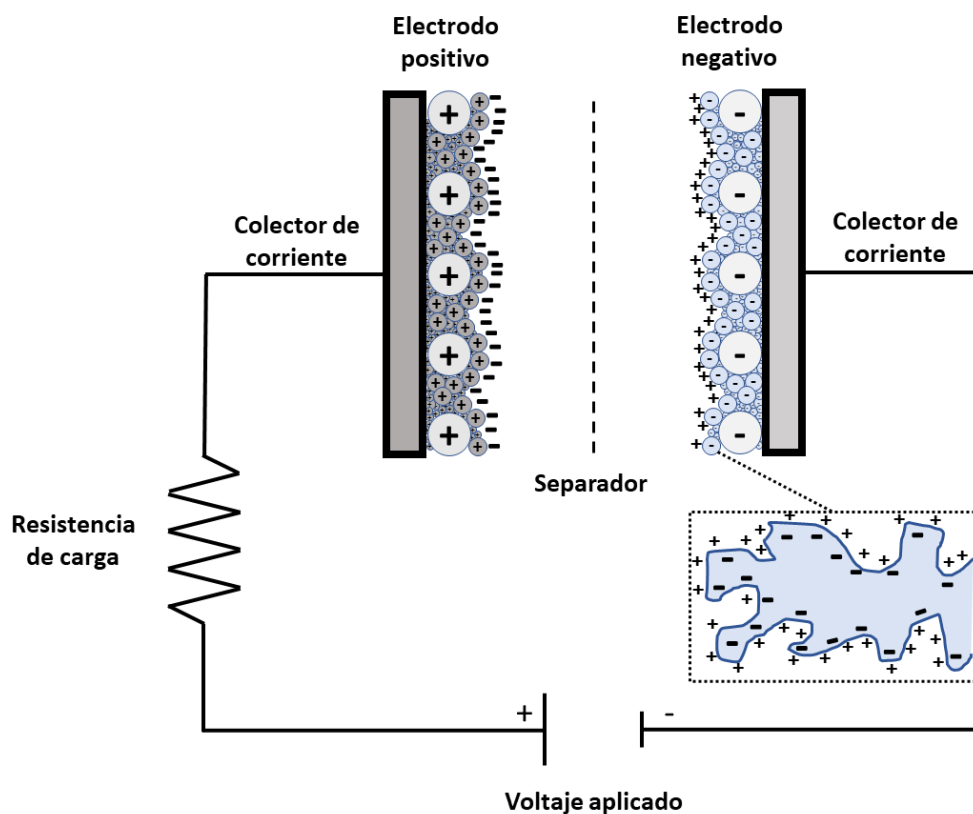
Actualmente los materiales utilizados como electrodos para supercapacitores pueden proporcionar la energía de forma muy rápida en el orden de algunos microsegundos con excelente eficiencia, pero no son capaces de almacenar grandes cantidades de carga. En este sentido, existen dos propuestas para solucionar esta problemática; la primera es desarrollar electrodos nanoestructurados con una gran área superficial, como los alótropos de carbón (Cao et al., 2014) (Borbón-Nuñez et al., 2017) y la segunda es aumentar la conductividad iónica mezclándolos con materiales como óxidos metálicos (Y. Zhang et al., 2014).

### **1.3 Mecanismos de almacenamiento de energía**

En el caso particular de los supercapacitores, existen diferentes mecanismos de almacenamiento de carga donde destacan: el mecanismo de la generación de la doble capa electroquímica (EDLC, por sus siglas en inglés) y los procesos relacionados con reacciones redox presentes en los pseudocapacitores (PCs).

#### **1.3.1 Doble capa eléctrica**

El mecanismo de doble capa eléctrica es un fenómeno físico que ocurre cuando dos electrodos, ánodo (electrodo positivo) y cátodo (electrodo negativo), son sumergidos en un medio electrolítico y se genera un potencial de corriente entre ellos. Los iones cargados parcialmente con carga positiva o negativa presentes en el electrolito forman una capa alrededor de los electrodos con carga opuesta, con distancias que comprenden en el orden de ángstroms como se aprecia en el recuadro de la Figura 3. La doble capa formada en el dispositivo puede almacenar la energía de manera análoga a las placas paralelas de un capacitor convencional, pero con la ventaja de que en un supercapacitor el proceso de doble capa es mayor por la porosidad del material electroactivo (carbón activo, carbón mesoporoso y alótropos de carbón) (Z. Li et al., 2019). Cabe mencionar que este proceso es el mecanismo de almacenamiento responsable de la potencia en los supercapacitores, la cual es función de la concentración del electrolito y la adsorción reversible de iones en la superficie del electrodo de carbón (Kötz y Carlen, 2000).



**Figura 3.** Esquema de un supercapacitor de doble capa eléctrica modificado de (Shukla et al., 2012).

Es importante destacar que la modificación del área superficial y el tamaño de los poros en las estructuras de carbono influye en el mecanismo de almacenamiento de carga y en el proceso de doble capa eléctrica en los materiales utilizados como electrodos en supercondensadores (K. Zhang et al., 2022) (Z. Li et al., 2019).

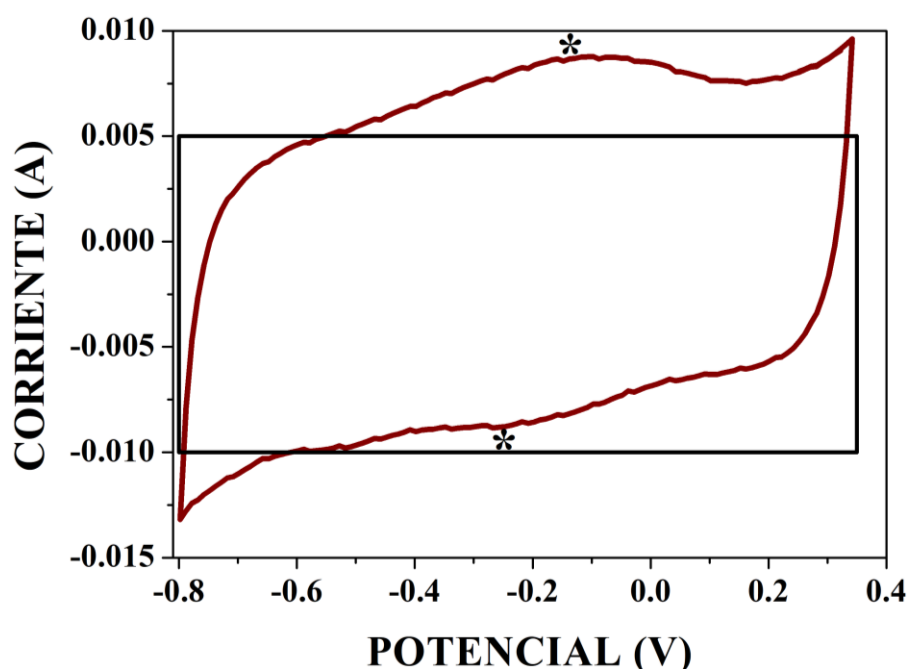
Un ejemplo de cómo la modificación de estas estructuras puede mejorar el rendimiento de los supercondensadores es el trabajo realizado por Zheng y colaboradores (C. Zheng et al., 2014). En su estudio desarrollaron un electrodo compuesto de grafeno y carbón activado mediante carbonización hidrotermal y activación química, dando como resultado un material de gran área superficial ( $2106 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con una capacitancia específica de  $210 \text{ F/g}$  en un electrolito acuoso. El material mostró una alta difusión de iones derivada de la estructura nanoporosa compactada en decenas de nanómetros, y exhibió excelente estabilidad en 5000 ciclos sucesivos de carga-descarga de hasta 94.7% .

Es por ello que el estudio de la interacción de la estructura de la interfaz del electrodo/electrolito a escalas moleculares ( $<10 \text{ nm}$ ) ha ganado mucho peso, ya que puede ayudarnos a entender la relación entre la cantidad de carga que puede soportar un material en función de su estructura.

### 1.3.2 Pseudocapacitancia

La pseudocapacitancia o los supercapacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, poseen un proceso basado en efectos farádicos (Ej.- reacciones de óxido-reducción) en la interfase del electrodo/electrolito. Este mecanismo de carga involucra la transferencia de electrones por la oxidación y reducción que ocurre en cada electrodo, la cual es proporcional al valor de la intensidad de corriente. No obstante, al estar sumergidos en un medio acuoso y poseer cierta conductividad eléctrica, se forma una doble capa eléctrica relajada, la cual ocurre antes de la interacción de iones en el proceso farádico (Baas López, 2015). De acuerdo a varios estudios una de las ventajas de los procesos pseudocapacitivos es que se incrementa la cantidad de energía que puede almacenar el material sin afectar la potencia de entrega y la estructura del material activo (Frackowiak y Béguin, 2001) (Cuentas-Gallegos et al., 2016) (Han et al., 2018) (Delbari et al., 2021).

Desde una perspectiva más general, el mecanismo de almacenamiento de carga se puede diferenciar electroquímicamente por la técnica de voltamperometría cíclica, donde los voltamperogramas se presentan de forma rectangular para un supercapacitor ideal, es decir, un proceso electrostático o de doble capa (línea negra), mientras que para los materiales con procesos pseudocapacitivos existe una desviación de la forma rectangular (línea roja), que se pueden denotar como picos anchos no dependientes del potencial como se observa en la Figura 4 con un (\*).



**Figura 4.** Voltamperograma cíclico de un supercapacitor de doble capa eléctrica (línea negra) y un pseudocapacitor (línea roja) (Frackowiak y Béguin, 2001).

Cabe resaltar que al presentar procesos reversibles de óxido-reducción como las baterías, estos materiales no presentan picos definidos en un potencial específico. Por lo cual pueden presentar mayores capacitancias, así como un incremento en las densidades de energía en comparación de los electrodos basados en materiales EDLC. Tal es el caso que los materiales implementados al día de hoy para pseudocapacitores son basados en óxidos metálicos (Z. Li et al., 2019)

### 1.3.3 Supercapacitores híbridos

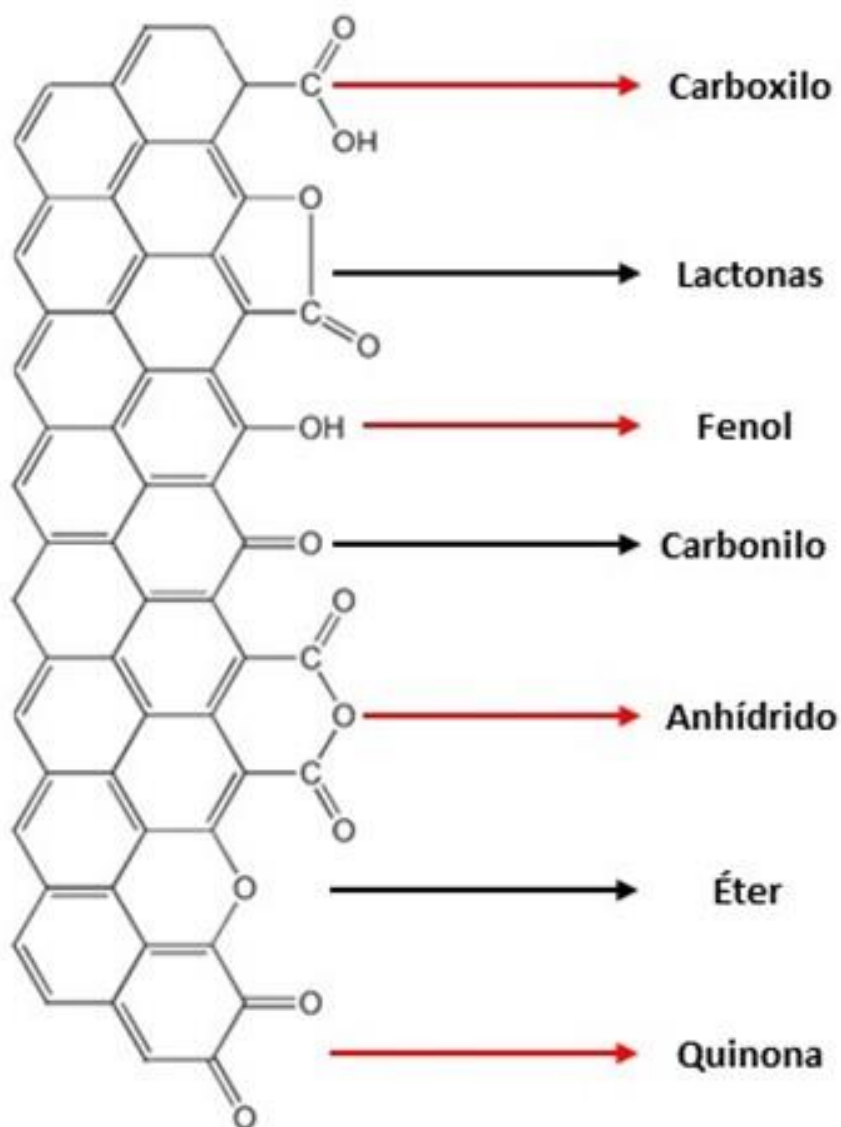
Como se mencionó en los apartados anteriores, los supercapacitores pueden almacenar su carga de manera electrostática (doble capa eléctrica) o de manera electroquímica (procesos redox). Sin embargo, se ha demostrado que la combinación de los dos mecanismos de almacenamiento de energía beneficia el incremento del valor de la capacitancia específica de un material nanocompuesto para aplicaciones en supercapacitores (Afif et al., 2019).

## 1.4 Electrodo para supercapacitores

### 1.4.1 Materiales a base de alótropos de carbón

Entre los materiales que más ha llamado la atención para la fabricación de electrodos para supercapacitores, se encuentran los alótropos de carbono en escala nanométrica. Elegidos por sus singulares morfologías, su alta porosidad y su diversidad cristalina. Como se mencionó en el apartado de introducción los materiales más utilizados son el grafeno (Sun et al., 2012), los nanotubos de carbono (Yan et al., 2015), fulerenos (Haibin Wang et al., 2017) y el carbón activado (Z. Li et al., 2019). Siendo el carbón activado el que destaca para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía por su resistencia a la corrosión, gran área superficial, conductividad eléctrica y estabilidad química, además de su bajo costo de fabricación (Martínez-Casillas et al., 2019). Así mismo, la estructura amorfa del carbón activado da como resultado la presencia de electrones dispersos y vacancias dentro de la red grafitica, los cuales funcionan como centros activos de reacciones con diferentes elementos. Estos pueden ser hidrógeno y oxígeno, dando lugar a la formación de diferentes grupos superficiales (Dong et al., 2020). En la Figura 5 se muestran los grupos funcionales oxigenados más abundantes en las estructuras de carbón, los cuales son el resultado de las reacciones químicas con el precursor o del agente oxidante. Generando

propiedades que ayudan a obtener una alta capacidad de absorción iónica y una elevada tasa de difusión de iones en los procesos de carga y descarga en supercapacitores (Nouri, 2002).



**Figura 5.** Grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del carbono nanoporoso imagen adaptada de (Stein et al., 2009).

Cabe destacar que otra de las razones por la que se utiliza el carbono activado en electrodos para supercapacitores es por su alta disponibilidad y facilidad de fabricación. El carbono activado se puede obtener a partir de desechos orgánicos como cáscara de fruta, madera o incluso de polímeros. Que después de un proceso químico, se logra una gran área superficial y una estructura porosa que incluye nanoporos con un diámetro menor de 2 nanómetros, hasta nanoporos con un tamaño mayor a 50 nanómetros (Martínez-Casillas et al., 2019) (L. Zhang et al., 2018).

A pesar de que por sí solo el carbón activado presenta ventajas sobre otros alótopos de carbón, es posible mejorar sus propiedades para aplicaciones en electrodos. La introducción de grupos funcionales oxigenados mediante la modificación superficial del material, mejora la humectabilidad de la superficie de los poros y por ende la velocidad de difusión de iones en la interfaz electrodo/electrolito (Martínez-Casillas et al., 2019). Entre las técnicas más utilizadas para la modificación superficial del carbón, destacan la oxidación por métodos químicos y el método con sales de diazonio (grafting) (Emmenegger et al., 2003) (Stein et al., 2009).

La oxidación por vía química puede llevarse a cabo en fase líquida o gaseosa. Para el caso de la fase gaseosa, se utilizan agentes de oxidación en fase gas, generalmente oxígeno, ozono e incluso dióxido de carbono. Por otra parte, la oxidación en fase líquida utiliza reactivos como el agua y persulfato de amonio, ácido nítrico, ácido sulfúrico entre otros (Bandosz, 2022). El tamaño de poro y la distribución de este dependerá del reactivo utilizado durante el proceso de activación. De la misma forma, la hidrofobicidad del material dependerá de los grupos oxigenados presentes en la red porosa. Por ejemplo, si dentro de la red se adhieren más grupos carboxílicos anhidros y lactonas, éste tenderá a comportarse como un material hidrofílico; mientras que, si en la red existe un incremento de grupos fenólicos, carbonilos y quinonas, estos mejorarían la interacción con otros materiales, como óxidos metálicos, mejorando su dispersión en los electrodos de carbón. La desventaja de esta técnica radica en que no se tiene un control de los grupos funcionales adheridos a la red del carbón, lo que causaría una posible disminución de la conductividad eléctrica por la ruptura de la red grafitizada durante la creación de poros (Cuentas-Gallegos et al., 2016).



**Figura 6.** Funcionalización por el método de sales de diazonio (grafting) imagen adaptada de (Mahouche-Chergui et al., 2011).

Por otro lado, la técnica “grafting” garantiza la incorporación de los grupos funcionales de forma selectiva con una mínima modificación de la estructura del carbón (Raphael et al., 2018). Esta técnica se basa en utilizar una anilina con el grupo funcional de interés, la cual se protona con un ácido para disolverse en una solución acuosa. Posteriormente se utiliza un agente reductor para el grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) y formar

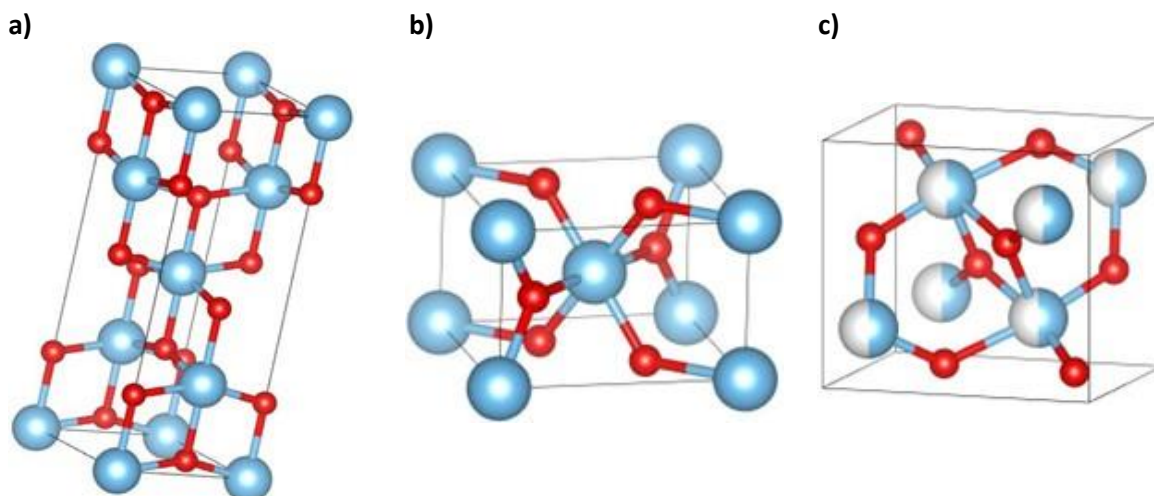
la sal de diazonio con un radical libre, que en presencia de una superficie conductora como el carbón se enlaza en su superficie como se observa en la Figura 6.

#### 1.4.2 Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos en general son materiales que se han estudiado ampliamente para su uso en electrodos para supercapacitores, siendo de mayor interés los óxidos de metales de transición (OMT). Estos materiales presentan reacciones de óxido-reducción, una estabilidad química y en escala nanométrica presentan buena conductividad, aunque cabe mencionar que la mayoría de los óxidos metálicos son semiconductores. Además, al poseer partículas a escala nanométrica con buena dispersión pueden aumentar el área que está en contacto con el electrolito, que al igual que los electrodos basados en carbono, es una propiedad indispensable para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía (Y. Wang et al., 2015). Entre los OMT más utilizados para la fabricación de electrodos se encuentran el óxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) (J. Wei et al., 2018), el dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) (Liang et al., 2021), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) (Delbari et al., 2021) y el dióxido de titanio (Liang et al., 2021). El  $\text{RuO}_2$  es el más estudiado debido a su rápido transporte de iones como de electrones, y su elevada área superficial que favorece reacciones redox rápidas y reversibles con elevada capacitancia. Sin embargo, su alto costo limita sus aplicaciones a gran escala. Por lo tanto, en años recientes se ha centrado el interés en alternativas prometedoras como el  $\text{TiO}_2$ , debido a que es muy abundante, amigable con el medio ambiente y su costo de fabricación es mucho menor que el  $\text{RuO}_2$  (Y. Wang et al., 2015).

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor que presenta tres diferentes fases cristalinas en la naturaleza: anatasa, rutilo y brookita (Raj y Prasanth, 2018), siendo la fase anatasa (Figura 7a) la de mayor interés en procesos fotocatalíticos, celdas solares y sensores. La fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  posee un ancho de banda prohibida de (3.2 eV), estabilidad termodinámica, con área superficial del orden de 50 a 100  $\text{m}^2/\text{g}$  (Arce Saldaña, 2018) y un gran comportamiento pseudocapacitivo. Por lo tanto, el  $\text{TiO}_2$  es un material prometedor para aplicaciones en electrodos de supercapacitores (Saliu et al., 2022). Debido a sus propiedades fisicoquímicas, un electrodo de  $\text{TiO}_2$  puede alcanzar valores máximos de capacitancia de 165 F/g (Anandhi et al., 2022), comportamiento para el cual el material presenta una elevada resistencia eléctrica. Por lo que actualmente el estudio para mejorar sus propiedades de almacenamiento de energía se enfoca en la combinación de materiales conductores y su modificación morfológica, como se describe en el siguiente apartado.





**Figura 7.** Celda unitaria de dióxido de titanio en fase anatasa a), rutilo b) y brookita c) creada en VESTA.

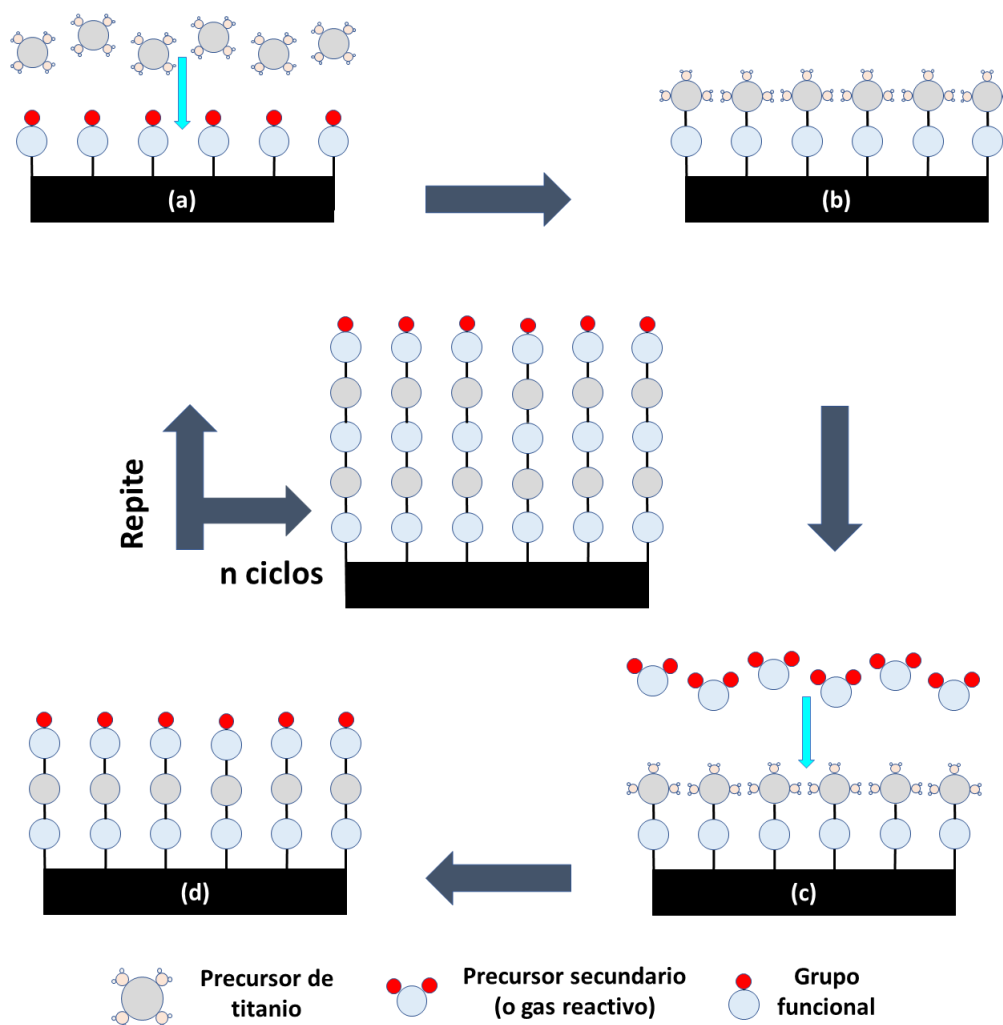
### 1.4.3 Materiales nanocompuestos

Los materiales de carbón o los óxidos metálicos utilizados como electrodos en supercapacitores cuentan con ciertas deficiencias, por lo que una de las alternativas es el diseño de materiales nanocompuestos. Es decir, el diseño de los diferentes materiales nanocompuestos ofrece la posibilidad de utilizar dos elementos con características complementarias, los cuales interactúan a nivel molecular con el fin de potenciar de manera sinérgica las propiedades de almacenamiento de energía (Y. Zhang et al., 2014).

Se ha observado que la dispersión nanométrica de óxidos metálicos de transición, en matrices de carbón nanoestructurado, ofrece mejores resultados para aplicaciones en electrodos como supercapacitores. Esto debido a que al combinarse los materiales se conservan los procesos de doble capa que se forman en los materiales de carbón y los procesos pseudocapacitivos pertenecientes de los óxidos metálicos (Sun et al., 2012) (Huanwen Wang et al., 2016) (Imanzadeh et al., 2016). Por ejemplo en 2021, Amreetha Seetharaman y colaboradores (Seetharaman et al., 2021), desarrollaron un electrodo a partir de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y grafeno reducido (rGO) para aplicaciones en supercapacitores. El material nanocompuesto obtenido por Seetharaman se sintetizó mediante una síntesis hidrotérmica, que al evaluarlo como electrodo se pudo obtener valores de capacitancia específica de hasta 558 F/g a 1 A/g, con excelente estabilidad de ciclado galvanostático después de 5000 ciclos de carga/descarga. El incremento observado en los valores de capacitancia específica del electrodo nanocompuesto, en comparación con el electrodo prístino de rGO, es atribuido a las propiedades adquiridas del TiO<sub>2</sub> disperso sobre el rGO a escala

nanométrica. La cantidad de  $\text{TiO}_2$  presente en el material híbrido y la combinación de procesos farádicos y no farádicos ayudó a mejorar las actividades electroquímicas para el proceso de almacenamiento de carga. Además, los grupos funcionales presentes en la superficie del rGO ayudaron a facilitar el comportamiento pseudocapacitivo y la conductividad del electrodo. Por otro lado, Jinsong Li y colaboradores (Jinsong Li et al., 2021) desarrollaron un supercapacitor a partir de electrodos de nanotubos de carbono con  $\text{TiO}_2$ , sintetizados mediante un depósito electroquímico con el objetivo de mejorar la adsorción de iones del  $\text{TiO}_2$ . El dispositivo mostró una capacitancia específica de 345 F/g a 1 A/g, con una estabilidad de ciclado galvanostático de 93.3 % después de 10,000 ciclos de carga/descarga. Se atribuye la mejora de las propiedades electroquímicas al tiempo de depósito y el control de la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$ , debido a que la fase cristalina puede mejorar la transferencia de carga entre planos mientras mantiene un transporte de electrones sobre el material nanocompuesto (Jinsong Li et al., 2021).

A pesar de los buenos resultados observados al fabricar nanocompuestos, es importante buscar una técnica que permita la fabricación de heteroestructuras con un control adecuado en la unión de ambos materiales. La técnica de depósito de capa atómica (ALD por sus siglas en inglés) es una opción destacada debido a su control de depósito a escala nanométrica, tamaño y morfología del material depositado, así como su capacidad para generar recubrimientos homogéneos y controlar la cristalinidad del material. ALD se basa en reacciones superficiales autolimitadas (quimisorción disociativa) de precursores en fase vapor sobre una superficie generalmente activa (Abendroth et al., 2013). El depósito consta esencialmente de un proceso cíclico basado en cuatro pasos como se observa en la Figura 8. En el primer paso (Figura 8 (a)) el precursor del material de interés reacciona de forma autolimitada con la fase activa disponible en la superficie del material hasta formar la primer monocapa. Una vez saturada la superficie, en el paso dos la cámara de depósito es purgada con un gas inerte, generalmente nitrógeno o argón, con la finalidad de remover las moléculas del precursor sin reaccionar y los subproductos generados (Figura 8 (b)). Posteriormente, en el paso 3 (Figura 8 (c)) el precursor secundario, o agente reactante, es introducido a la cámara, reaccionando con las especies adsorbidas del precursor primario, oxidando la superficie y generando nuevos grupos ligados, para finalmente, en el paso 4 (Figura 8 (d)) eliminar el exceso del precursor secundario y los subproductos generados utilizando gas inerte como gas de arrastre y una bomba de vacío. Una vez concluidas estas cuatro etapas, se tiene la primer monocapa del material deseado. Al ser un proceso cíclico, este proceso se repite  $n$  veces hasta alcanzar el espesor deseado para el material.



**Figura 8.** Esquema modificado del proceso secuencial del depósito por capa atómica de dióxido de titanio y agua como precursores (Y. Zhang et al., 2014).

La razón por la que la técnica de ALD ha despertado un gran interés en los últimos años, es por su capacidad de desarrollar películas delgadas uniformes sobre diferentes sustratos y un crecimiento de estructuras tridimensionales complejas, esto debido a la relación lineal entre el espesor y número de ciclos en un rango amplio de temperaturas, así como la interacción directa de precursores con la superficie de interés (Niemelä et al., 2017). En este contexto, Xiang Sun y colaboradores (Sun et al., 2012) desarrollaron un electrodo de alto rendimiento para supercapacitores, donde depositaron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de ALD sobre estructuras porosas de grafeno. Estos materiales con 100 ciclos de ALD resultaron en una capacitancia de 84 F/g a 10 mV/s. Además, se obtuvieron recubrimientos uniformes de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la red del grafeno, con buena conductividad para la transferencia de carga y estabilidad en la difusión de iones debido a su microestructura, permitiendo una buena sinergia entre los procesos

pseudocapacitivos y de doble capa. Además, estos materiales no presentaron degradación con respecto a las pruebas de retención de carga a diferentes velocidades de exploración.

Por otra parte, Hayley Zhang y colaboradores (H. Zhang et al., 2020) desarrollaron un microsupercapacitor basado en óxido y nitruro de titanio, depositados mediante ALD sobre nanotubos de carbono alineados verticalmente, para aplicaciones en almacenamiento de energía. Al combinar la pseudocapacitancia de los compuestos de titanio y la doble capa de los nanotubos de carbono, se buscaba aumentar la capacitancia electroquímica y la rápida penetración de iones en la estructura mesoporosa del material. El dispositivo ensamblado de manera simétrica (TiN-TiO<sub>2</sub>-NTC) mostró una mejoría de 74 veces la capacitancia específica en comparación con el NTC prístino; esto debido a la combinación del incremento en la pseudocapacitancia proveniente del óxido y del nitruro de titanio, y a la rápida difusión de iones dentro de la red porosa del NTC.

Es importante mencionar que cuando el carbón es totalmente grafitizado es inerte a los depósitos de TiO<sub>2</sub>, por lo que se requiere funcionalizar el carbón con grupos funcionales. Tal como se demostró en el trabajo de Dominguez y colaboradores (Dominguez et al., 2018). Donde se estudió como afecta la nucleación del TiO<sub>2</sub> por ALD en diferentes sustratos de nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados con diferentes grupos oxigenados o nitrógeno. Siendo los sustratos de carbón funcionalizados con grupos hidroxilo, carboxilo y nitrógeno los cuales presentaron un incremento en la concentración del TiO<sub>2</sub> en comparación con el NTC prístino, indicando la afinidad que tiene este dióxido metálico con la superficie química de estos sustratos. Además, en este trabajo se señaló que la superficie química de los sustratos de carbón son un punto importante para obtener un recubrimiento homogéneo a escala nanométrica con buena distribución. De modo similar el equipo de trabajo de Cuentas y Borbón (Borbón-Nuñez et al., 2021) estudiaron el efecto de nucleación del TiO<sub>2</sub> por ALD, sobre sustratos de carbón activado modificados con diferentes grupos funcionales. Asimismo, observaron cómo los diferentes grupos oxigenados y el TiO<sub>2</sub> afecta la capacidad de retención de carga en el material. Reafirmando la importancia de la superficie química del sustrato de carbón para la nucleación y crecimiento del TiO<sub>2</sub>, y cómo este dióxido metálico es más a fin a ciertos grupos oxigenados. Dentro de los resultados obtenidos se informó que el carbón funcionalizado con grupos carboxilo presentó más sitios de nucleación para el óxido de titanio y por ende mayor cobertura en la superficie del sustrato seguido por el grupo carbonilo y por último el grupo hidroxilo. Al mismo tiempo el estudio reveló que la incorporación del TiO<sub>2</sub> sobre el carbón nanoporoso con grupos COOH mejoró las propiedades de almacenamiento de carga, debido a la reducción de la resistencia iónica del material y por ende un mejor desempeño de la capacitancia.

Por otro lado, diversos estudios han señalado que los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo son especialmente efectivos en la nucleación y crecimiento del  $\text{TiO}_2$  debido a su alta afinidad química por este dióxido metálico. En particular, se ha observado que los grupos hidroxilo proporcionan sitios de nucleación para la formación de partículas pequeñas y altamente dispersas en la superficie del material, mientras que los grupos carboxilo forman centros de nucleación para partículas más grandes y agregados (Zhou et al., 2007) (Y. Li et al., 2020) (Ma et al., 2019). Esto sugiere que los grupos hidroxilo y carboxilo son importantes en la nucleación y crecimiento del  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos de carbón nanoporoso, y que su presencia puede influir en las propiedades electroquímicas del material nanocompuesto resultante.

En este contexto el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la funcionalización de grupos hidroxilo y carboxilo en las propiedades electroquímicas de un material nanocompuesto (carbón/ $\text{TiO}_2$ ), obtenido mediante el crecimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre estructuras porosas de carbón nanoporoso activado (DLC). Se compararon las propiedades electroquímicas del DLC sin funcionalización con las del DLC funcionalizado, para determinar si la introducción de estos grupos influye en las propiedades del material nanocompuesto.

## 1.5 Hipótesis

El crecimiento de dióxido de titanio, por la técnica de depósito de capa atómica, sobre un sustrato de carbón nanoporoso activado (con y sin funcionalización de grupos funcionales), mejora las propiedades de almacenamiento de energía.

## 1.6 Objetivos

### 1.6.1 Objetivo general

Correlacionar el crecimiento y cristalización de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato de carbón nanoporoso activado (con y sin funcionalización) por la técnica de ALD con los mecanismos de almacenamiento de energía.

### 1.6.2 Objetivos específicos

- Funcionalizar sustratos de carbón nanoporoso activado con grupos carboxilo e hidroxilo.
- Crecer  $\text{TiO}_2$  sobre un sustrato de carbón nanoporoso activado (con y sin funcionalización de grupos oxigenados) por la técnica ALD.
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales nanoestructurados obtenidos.
- Evaluar las propiedades de almacenamiento de energía en celdas de tres electrodos por voltamperometría cíclica.

## Capítulo 2. Metodología

---

### 2.1 Depósito de TiO<sub>2</sub> por la técnica de capa atómica

El proceso de fabricación de los electrodos del nanohíbrido DLC/TiO<sub>2</sub> se dividió en dos etapas principalmente: 1) la funcionalización con grupos oxigenados del sustrato de carbono nanoporoso activado, y 2) el crecimiento de TiO<sub>2</sub> por la técnica de ALD.

#### 2.1.1 Funcionalización de carbón nanoporoso DLC

El carbón nanoporoso activado se funcionalizó con grupos hidroxilos o carboxilo mediante la técnica “grafting”. Esta técnica garantiza la incorporación de grupos funcionales en la red porosa del carbón DLC por la formación in situ de una sal de diazonio. El proceso de funcionalización se llevó a cabo con los precursores 4-Aminofenol (98%, CAS No. 123-30-8, Sigma-Aldrich) y 4-Ácido aminobenzoico (Reagent PlusR 99%, CAS No. 99-05-8, Sigma-Aldrich), como precursores de grupos hidroxilo y carboxilo, respectivamente. Primeramente, se pesaron 500 mg de carbón nanoporoso DLC de Norit (área superficial de  $\approx 1700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y se pasaron a un vaso de precipitados de 200 ml, para posteriormente agregar 50 ml de agua desionizada. La solución se mantuvo durante 25 minutos en un baño de ultrasonido marca Branson modelo CPX2800H. De forma paralela al proceso de dispersión del carbón nanoporoso, se preparó una solución 4 mmol del precursor del grupo funcional (548.5 mg para el ácido aminobenzoico y 436.5 mg para el Aminofenol) en 50 ml de agua desionizada. Dicha solución se preparó mediante agitación magnética a 300 rpm por 30 minutos con 3 gotas de ácido clorhídrico para protonar el grupo amino y facilitar la disolución en agua. Una vez concluido el tiempo de dispersión del carbón nanoporoso DLC, se agregó la solución del grupo funcional y se mantuvo en agitación constante durante una hora, para garantizar la distribución del precursor dentro de la red porosa del carbón. Después de concluir la hora de agitación, esta suspensión se mantuvo con un burbujeo alto de N<sub>2</sub> durante 3 minutos para eliminar el O<sub>2</sub> presente en la muestra. Finalmente, se bajó el flujo de nitrógeno para mantener la solución en burbujeo bajo, y se añadió el nitrito de sodio (NaNO<sub>2</sub>) como agente reductor en una concentración 4 mmol (276 mg) de manera controlada con ayuda de una espátula. Finalmente, la suspensión se dejó en agitación magnética constante con burbujeo de N<sub>2</sub> durante 16 horas. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, la suspensión se filtró al vacío, utilizando una membrana de Nylon con una porosidad de 0.8  $\mu\text{m}$ . Este material filtrado

se lavó con 100 ml de agua desionizada, 50 ml de acetonitrilo (99.9% CAS No. 75-05-8, Meyer), 50 ml de N, N-Dimetilformamida (99.9% CAS No. 68-12-2, Fermont), 50 ml de metanol (ACS  $\geq$ 99.8% CAS No. 97-56-1, Sigma-Aldrich), y finalmente 100 ml de agua desionizada, para eliminar los subproductos generados durante el proceso. El material lavado se secó en una estufa al vacío DZF-6020 a 80 °C durante una hora. La muestra se recuperó de la membrana de Nylon con ayuda de una espátula y se guardó en un frasco de vidrio para su posterior uso en la síntesis por ALD. Esta metodología se utilizó para el grupo hidroxilo como el grupo carboxilo.

### 2.1.2 Síntesis de material nanohíbrido DLC/TiO<sub>2</sub> por ALD

La síntesis del material nanohíbrido DLC/TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante el crecimiento de una capa delgada de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie activa del carbón prístino y el carbón funcionalizado con grupos hidroxilos o carboxilos. Para este crecimiento se utilizó un sistema de ALD comercial marca Beneq, modelo TF200. El material de carbón en polvo (10 mg) se introdujo en una cápsula metálica con filtros porosos de aproximadamente 80  $\mu$ m en los extremos, tal como se observa en la Figura 9. Además, se colocó un sustrato de silicio como testigo de crecimiento durante el depósito de TiO<sub>2</sub>. La cápsula cerrada se posicionó de forma vertical a la entrada de los precursores.



**Figura 9.** Cápsula metálica (adaptación para ALD polvos).



El crecimiento de  $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo utilizando tetrakis dimetilamino de titanio (TDMAT) como precursor de titanio, y agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como agente oxidante. Durante el depósito, el TDMAT se mantuvo a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente. Para los depósitos se utilizaron dos pulsos de 150 ms y 100 ms de TDMAT y  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. En cada pulso se hizo una pausa de 0.5 s y se utilizó un tiempo de 6 s para la purga posterior a la exposición de los precursores. Esto se llevó a cabo con la finalidad de eliminar el exceso de precursor y subproductos generados durante la reacción. Se utilizó  $\text{N}_2$  de ultra alta pureza como gas de arrastre ( $< 1 \times 10^{-10}$  ppm de  $\text{O}_2$ ) en el proceso de purga. Los diversos materiales de carbón fueron sometidos a 200 ciclos ALD, con una temperatura de depósito de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . La Tabla 1 muestra las condiciones del crecimiento de la película delgada de  $\text{TiO}_2$

**Tabla 1.** Condiciones de trabajo del ALD.

Condiciones de depósito	Unidades
Temperatura del reactor	$120\text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura del precursor (TDMAT)	$60\text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura del agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$23\text{ }^\circ\text{C}$
Número de ciclos	200
Presión de vacío	5 mbar

El nombre de los materiales nanohíbridos obtenidos se describen en la Tabla 2. El espesor de  $\text{TiO}_2$  de los depósitos fue evaluado sobre el sustrato de silicio mediante espectrofotometría UV-VIS, en un sistema Avantes, modelo AvaSpec-2048 – AvaLight-DH-S-BAL.

**Tabla 2.** Materiales nanocompuestos sintetizados en este trabajo.

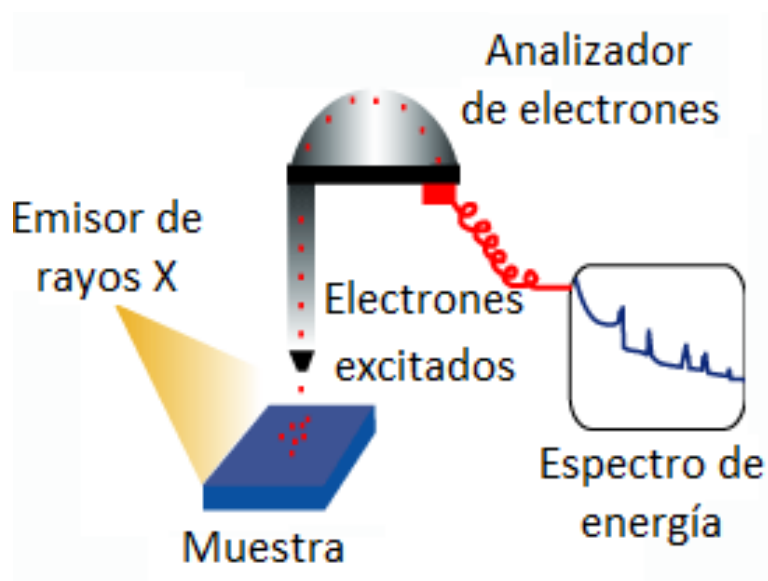
Sustrato de carbón activado	Precursor de titanio	Temperatura de depósito	Nombre del nanocompuesto
DLC	TDMAT	$120\text{ }^\circ\text{C}$	DLC- $\text{TiO}_2$
DLC-COOH			DLC-COOH- $\text{TiO}_2$
DLC-OH			DLC-OH- $\text{TiO}_2$

La técnica por UV-VIS se basa en determinar la cantidad de luz que refleja la superficie de la muestra por reflectancia, y así obtener el espesor de la película depositada sobre el sustrato. La medición por reflectancia es útil para analizar películas delgadas y recubrimientos, ya que la cantidad de luz reflejada depende del espesor de la muestra y de las propiedades ópticas del material. Al analizar la reflexión de la luz en diferentes longitudes de onda, se puede obtener información sobre la composición química y el espesor de la muestra (Ru et al., 2010).

## 2.2 Caracterización estructural y fisicoquímica

### 2.2.1 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una técnica que consiste en la excitación de los electrones de niveles internos en los átomos, por medio de un haz de rayos-X. Donde al interactuar con el material este provoca la emisión de fotoelectrones, mismos que contienen información de los diferentes niveles de energía que componen a cada átomo (Figura 10). Generalmente se obtienen dos tipos de espectros, uno general donde se muestran todos los elementos presentes en el material, y otro donde se puede obtener los estados de oxidación y el porcentaje atómico relativo denominado espectros de alta resolución (J. Yang et al., 2006).



**Figura 10.** Esquema básico de obtención de espectro mediante XPS imagen modificada de (Baer y Thevuthasan, 2010).

La técnica de XPS es una caracterización superficial utilizada para el análisis superficial de sólidos, ya que permite el estudio de las capas que componen el material hasta 10 nanómetros de profundidad. Es importante mencionar que los espectros obtenidos aparecen como líneas en forma de picos en función de la energía de enlace. Donde la energía de los fotoelectrones emitidos por el material es característica de cada elemento y la energía de enlace (BE) de los electrones expulsados se determina a partir de la siguiente ecuación (Baer y Thevuthasan, 2010).

$$BE = h\nu - KE - \Phi_s \quad (1)$$

Donde BE es la energía de enlace del electrón,  $h\nu$  energía característica del fotón de rayos X, KE energía cinética del fotoelectrón expulsado y  $\Phi_s$  función de trabajo del espectrómetro.

Para la caracterización por XPS se utilizó un sistema SPECS, con una presión base por debajo de  $1 \times 10^{-9}$  Torr. El equipo cuenta con un analizador de electrones hemisférico modelo PHOIBOS 150WAL y una fuente de rayos-X modelo XRC 1000. Se utilizó Al K $\alpha$  como fuente de rayos X a 200 W. A partir de los espectros obtenidos, se determinaron tanto los elementos químicos presentes en los diferentes sustratos de carbón como los de los materiales nanohíbridos, así como sus respectivos estados de oxidación. El análisis cuantitativo y cualitativo se llevó a cabo utilizando el software CASAXPS, donde las consideraciones generales para el análisis de deconvolución de los picos de alta resolución fueron: 1) Corrección del espectro con un pico de interés para este trabajo C 1s. 2) Establecer la zona de trabajo en el espectro de alta resolución. 3) Designar al programa el fondo Shirley para una un análisis más preciso, debido a que se ajusta mejor al pico. 4) Crear los componentes necesarios según las contribuciones a deconvolucionar.

### 2.2.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) para determinar el cambio químico superficial por la presencia de los grupos funcionales en la matriz de carbón prístino y su posterior funcionalización mediante la metodología grafting. Además, por FT-IR se determinó la presencia de los grupos funcionales como el TiO<sub>2</sub>. El análisis se llevó a cabo en una cámara al vacío montada sobre el espectrómetro infrarrojo FTIR marca Bruker modelo Tensor 27 (Figura 11), en el rango de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 6 cm<sup>-1</sup> y 200 barridos para cada espectro. Las muestras analizadas se prepararon diluyendo aproximadamente 0.01mg de los diferentes materiales sintetizados en aproximadamente 0.5 g de KBr con la ayuda de un mortero. El polvo resultante se pasó a un pastillero molde para pastillas de 11

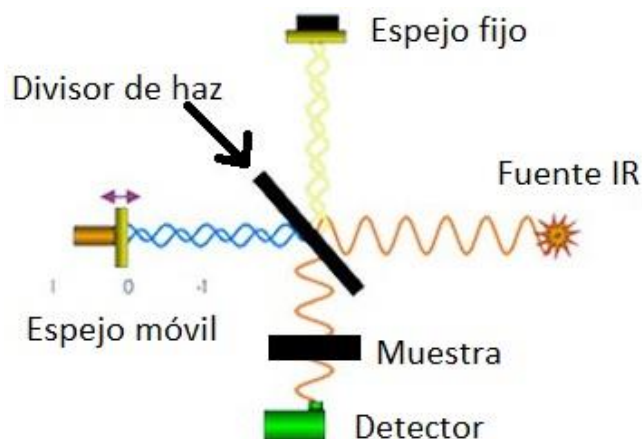
mm, y se sometió a 7 toneladas por 3 minutos. Finalmente se desprendió la pastilla del molde con ayuda de unas pinzas metálicas y se colocó en un porta muestras para el análisis FTIR en una cámara al vacío.

La finalidad de usar la cámara al vacío fue para generar espectros directamente relacionados a las vibraciones moleculares del material en interés, eliminando la presencia de moléculas que se encuentran en el ambiente, como lo es la humedad ( $H_2O$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ).



**Figura 11.** Análisis FTIR con aditamento de cámara al vacío.

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica no destructiva que hace incidir un haz de luz infrarroja (que comprende longitudes de onda desde los 2500 a 25000 nm) sobre el material de interés. Al interactuar la radiación con el material una parte se absorbe (absorción) y otra parte la atraviesa (transmisión). Las señales de absorción y transmisión se procesan mediante un procedimiento matemático conocido como transformada de Fourier, el cual se lleva a cabo por un equipo de cómputo, dando como resultado la “huella” molecular del material en cuestión. Un esquema de los componentes básicos para la caracterización por FTIR se muestra a continuación en la Figura 12.



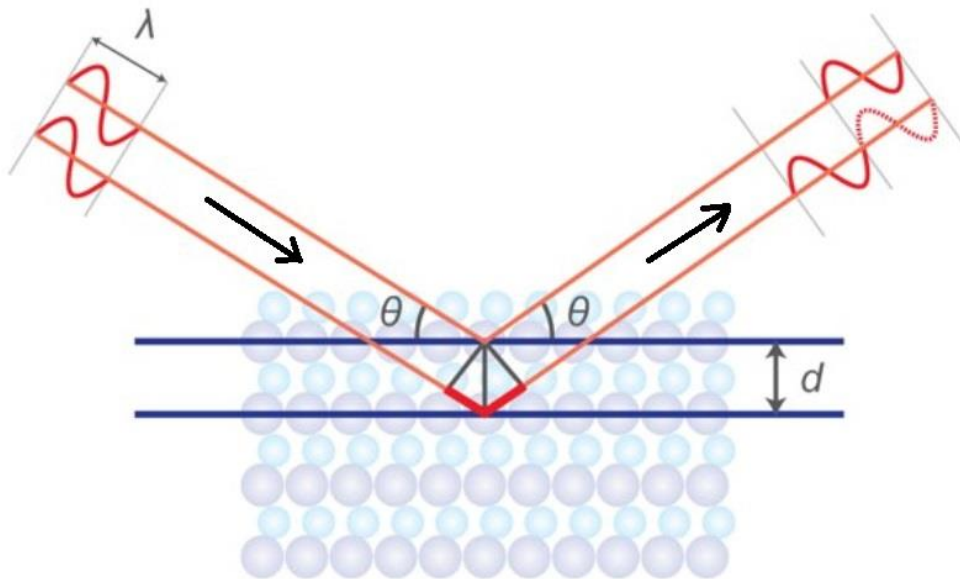
**Figura 12.** Esquema de componentes básicos en un equipo de espectroscopia de infrarrojo imagen adaptada de (Conceptos básicos de FTIR | Thermo Fisher Scientific - MX,).

### 2.2.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se basa en la recolección de la luz monocromática difractada que tuvo interacción con un material, identificando así las fases cristalinas presentes en la estructura del objeto en estudio (Cuesta Balderas, 2017). Cabe mencionar que la acumulación de luz monocromática desviada o esparcida también es conocida como difracción (interferencia constructiva) la cual solo ocurre cuando se cumple la ley de Bragg (ecuación 2).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos del material y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción. La condición para que ocurra la interferencia constructiva de los rayos X difractados, es que, la diferencia de camino óptico que exista entre los haces difractados de  $2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$  sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente ( $n\lambda$ ) (Figura 13).



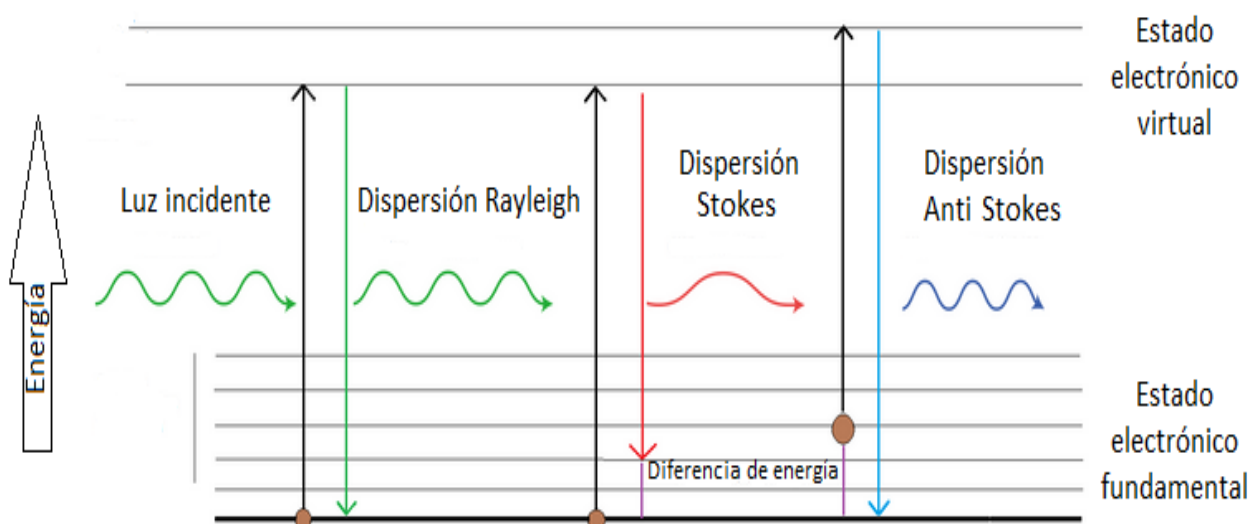
**Figura 13.** Representación esquemática del fenómeno de dispersión de difracción de rayos X, descrito por la ley de Bragg imagen adaptada de (Difracción de rayos X (XRD) | Sitio web mundial de Rigaku.).

Para fines de este trabajo se utilizó la difracción de rayos X para determinar el grado de cristalinidad de los diferentes sustratos de carbono, antes y después del depósito de óxido de titanio. La adquisición de los difractogramas fue en el equipo Malvern modelo Aeris, con una fuente de radiación  $\text{Cu } \alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con un paso de  $0.02 \text{ }^\circ/\text{s}$  en un rango de  $5$  a  $90 \text{ }^\circ$  con un tiempo de adquisición de  $0.5$  segundos por paso.

## 2.2.4 Raman

La espectroscopia Raman se utilizó como una técnica complementaria para determinar el efecto en la estructura del carbón nanoporoso DLC, los materiales de carbón funcionalizados y después de la incorporación del óxido de titanio. El análisis se llevó a cabo en el micro-Raman Lamba Solutions P2, equipado con un microscopio óptico Olympus modelo BX41. El equipo opera en un rango de desplazamiento Raman de 200 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  y su fuente de excitación es un láser de Nd:YAG de emisión continua a una longitud de onda de 532 nanómetros.

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis no destructiva altamente específica donde el principio básico de operación es el análisis de la luz esparcida por un material, al cual se incide con un haz de luz monocromática. Dicho esparcimiento contiene información de desplazamiento en frecuencia, con respecto a la frecuencia de la luz incidente, dicho desplazamiento en frecuencia está relacionado con la composición química y la estructura característica de la muestra en cuestión, proporcionando espectros únicos característicos de las vibraciones moleculares presentes (Synetos y Tousoulis, 2018). La interacción de la luz con el material ocurre cuando los fotones incidentes son esparcidos elástica o inelásticamente por el material analizado. Los fotones esparcidos se clasifican en función de su energía. Cuando la frecuencia de la luz esparcida es igual a la frecuencia de la luz incidente, se le conoce como esparcimiento Rayleigh. Por el contrario, cuando la frecuencia de la luz esparcida es distinta a la frecuencia de la luz incidente, ocurre un fenómeno inelástico de intercambio de energía entre la luz y la red cristalina conocido como esparcimiento Raman (Le Pevelen, 2017).



**Figura 14.** Diagrama de los diferentes tipos de esparcimiento Raman, imagen modificada de (Steemit, 2018).

Cuando la luz esparcida posee una menor frecuencia a la luz incidente existe una transferencia de energía del fotón a la red. En este caso el fotón incidente lleva a la molécula desde un estado base a un estado de energía no permitido, volviendo a uno permitido, pero de mayor energía al que poseía inicialmente, fenómeno que se conoce como esparcimiento Stokes. Por otra parte, si la luz esparcida tiene mayor frecuencia a la luz incidente, quiere decir que la molécula no se situaba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía, el cual después de interactuar con la luz incidente pasa a su estado fundamental, a esto se le conoce como esparcimiento Anti Stokes (observar Figura 14). Aunque ambos efectos ocurren con bajas energías, la huella digital formada por el espectro Raman se caracteriza por el conjunto del esparcimiento Stokes, debido a que a temperatura ambiente las moléculas presentan estados vibracionales de baja energía (Pérez et al., 2011).

### **2.3 Caracterización electroquímica**

Para conocer las propiedades de almacenamiento de energía de los diferentes materiales sintetizados, se llevó a cabo la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (VC). La VC se llevó a cabo en un potenciostato marca ORIGAFLEX 5000, en un sistema de tres electrodos. Donde se utilizó un contra electrodo de grafito, y los electrodos de trabajo previamente preparados, además de un electrodo de referencia de mercurio/sulfato de mercurio ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) para el electrolito, a 1 M de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y mercurio/óxido de mercurio ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ ), para el medio alcalino a 1 M de hidróxido de potasio (KOH).

El electrodo de trabajo se fabricó con una composición de 60% (aproximadamente 2 mg) del material activo (DLC, DLC-COOH, DLC-OH, DLC-TiO<sub>2</sub>, DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> y DLC-OH-TiO<sub>2</sub>), 30% de carbón conductor para mejorar la conductividad eléctrica, y 10% de teflón como aglutinante. Estos componentes se homogenizaron con 10 ml de etanol con agitación magnética a 300 rpm por 3 horas sobre una placa de calentamiento a 70 °C para evaporar el solvente y formar una pasta. La pasta se recuperó y se manipuló con dos espátulas y un poco de etanol, hasta obtener una consistencia firme como una película. Posteriormente, se colocó un segmento de 0.5 cm x 0.5 cm en una malla de acero de 5 cm x 0.5 cm para dejarla secar por 24 horas a temperatura ambiente. Una vez seco el material la malla se prensó a 7 toneladas por un minuto y se guardó para su posterior caracterización en una celda electroquímica de tres electrodos. La caracterización electroquímica se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica para conocer las propiedades de almacenamiento electroquímico de cada electrodo y calcular la capacitancia específica, intrínseca de los materiales.

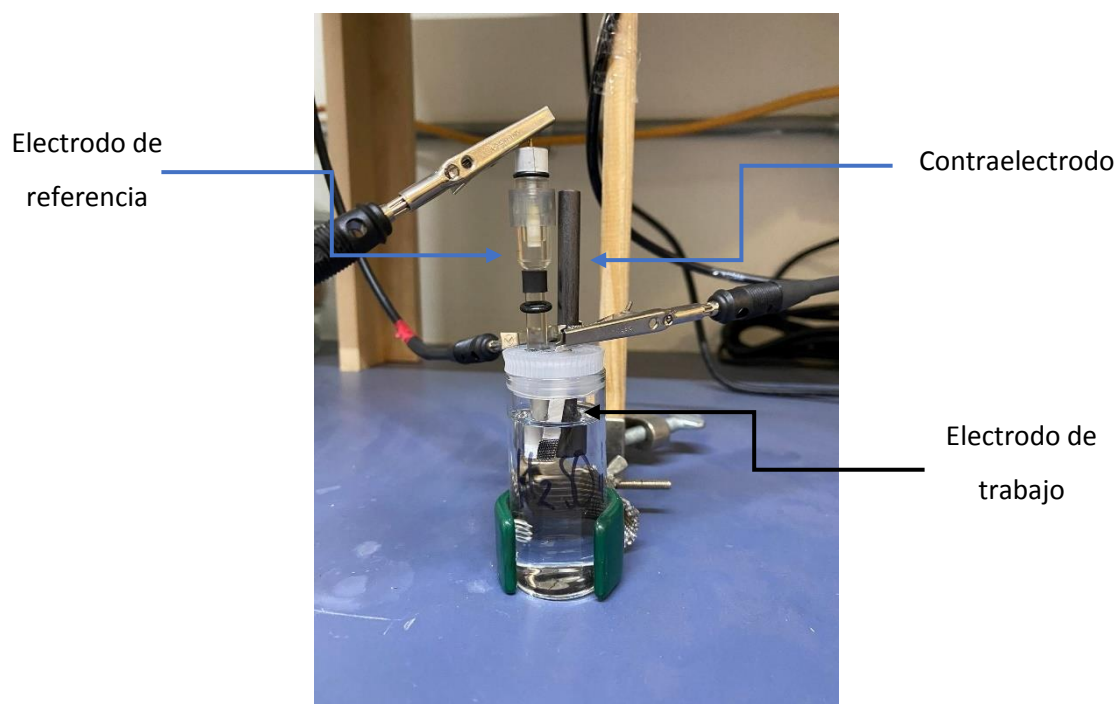
### 2.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica de análisis electroquímico, la cual se basa en el análisis de la forma de los voltamperogramas para conocer los fenómenos que contribuyen los mecanismos de almacenamiento de carga del material. La información necesaria se puede adquirir a partir de la modificación del potencial del material monitoreando su corriente (Peter T. Kissinger y William R. Heineman, 1996).

El análisis por esta técnica se lleva a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos como se ilustra en la Figura 15, donde el cambio de potencial se aplica entre el electrodo de trabajo (material a analizar) y el de referencia, mientras que la corriente es medida entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Cabe destacar que todo esto se lleva a cabo con los electrodos sumergidos en un electrolito acuoso para propiciar la transferencia de iones entre los electrodos involucrados. La modificación del potencial se lleva a cabo por el incremento del voltaje con una diferencia de tiempo, proceso también conocido como velocidad de barrido. La importancia de la velocidad de barrido radica en que nos da información de la cantidad de carga que puede almacenar nuestro material por unidad de tiempo y cómo esta afecta la forma del voltamperograma conforme va aumentando, debido a que los iones del electrolito no tienen suficiente tiempo para acceder a todos los poros del electrodo de trabajo (Yan et al., 2015). Además, es importante tener en cuenta que la voltamperometría cíclica también puede proporcionar información sobre la estabilidad del material en diferentes condiciones de potencial y la velocidad de reacción de los iones en el electrolito.

La caracterización inicia determinando la ventana de potencial donde el material puede almacenar carga sin llegar a la degradación de este. Para este proceso se determina primero el potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) con la finalidad de obtener el potencial que describe la interfaz del electrodo electrolito. Este OCP se debe de mantener constante, indicativo que no se está llevando a cabo ninguna reacción química parasitaria y se mantenga estable en el electrolito. Una vez obtenido el OCP, se procedió a abrir equidistantemente la ventana de potencial con el objetivo de encontrar la ventana de potencial de trabajo donde no se descomponga el electrolito. Del perfil voltamperométrico se puede conocer el mecanismo de almacenamiento de carga dominante y la presencia de procesos redox. Finalmente, se varia la velocidad de barrido empezando por 50 mV/s, para después seguir con la de 100, 200, 300, 20, 10 y 5 mV/s.





**Figura 15.** Celda de tres electrodos.

La capacitancia específica de los diferentes electrodos de trabajo se calculó a partir de los voltamperogramas por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{esp} = \frac{\int I dv}{(dv/dt) * \Delta V * m} \quad (3)$$

Donde  $\int I dv$  es igual a la integral de la corriente total del voltamperograma,  $(dv/dt)$  es la velocidad de barrido aplicado a cada voltamperograma,  $\Delta V$  la ventana de potencial (ventana de trabajo) y  $m$  es la masa del material activo del electrodo (g) (Kumar et al., 2020).

## Capítulo 3. Resultados y Discusión

---

### 3.1 Sustratos de carbón mesoporoso (DLC)

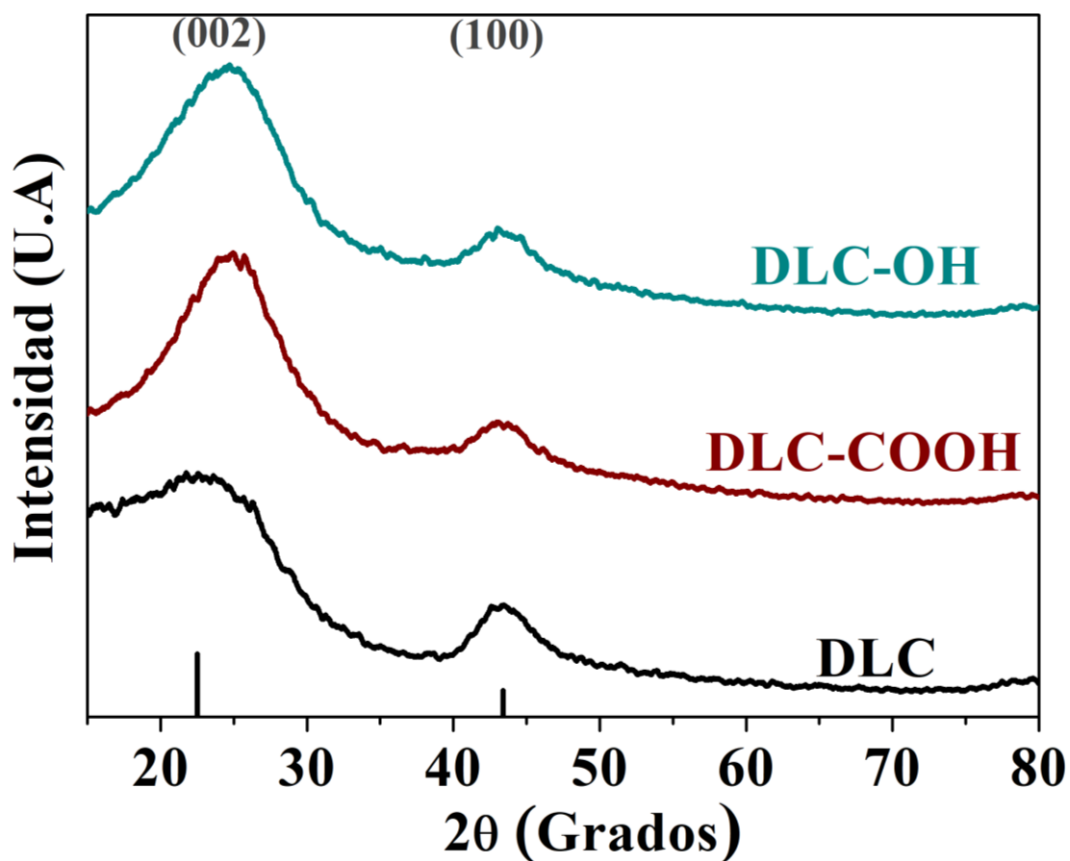
El carbón nanoporoso DLC utilizado para llevar a cabo la incorporación de los grupos funcionales selectivos mediante el “grafting”, es un material comercial de gran área superficial ( $\approx 1700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una porosidad nanoestructurada. A continuación, se describirán las diversas caracterizaciones fisicoquímicas que se llevaron a cabo para confirmar la modificación de este carbón comercial con los grupos hidroxilos y carboxilos.

#### 3.1.1 Difracción de rayos X

Mediante la técnica de DRX se evaluó la cristalinidad de los materiales de carbón usados como sustratos antes y después de ser funcionalizados. En la Figura 16 se pueden observar los difractogramas de los materiales de carbón obtenidos, donde se aprecian dos picos principales ubicados a  $2\theta$  alrededor de  $23^\circ$  y  $43^\circ$ . Estos picos corresponden a los planos (002) del espaciado interlaminar de la estructura y (100) de la periodicidad de los hexágonos en los materiales de carbón, de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS No. 75-1621 (representado por la línea negra) (Rawal et al., 2018).

En el carbón nanoporoso prístino DLC, se observa un pico ancho en la posición de  $2\theta = 22^\circ$ , lo cual es indicativo de una estructura amorfa. Sin embargo, al incorporar grupos funcionales en el sustrato de carbón nanoporoso, se puede apreciar un ligero desplazamiento de los picos asociados al plano (002) hacia valores más altos en  $2\theta$ , específicamente  $24.9^\circ$  para DLC-COOH y  $24.5^\circ$  para DLC-OH. Este fenómeno sugiere la presencia de un efecto de tensión en la estructura del carbón nanoporoso DLC (Dong et al., 2020), lo que indica que se ha logrado modificar la estructura del material.

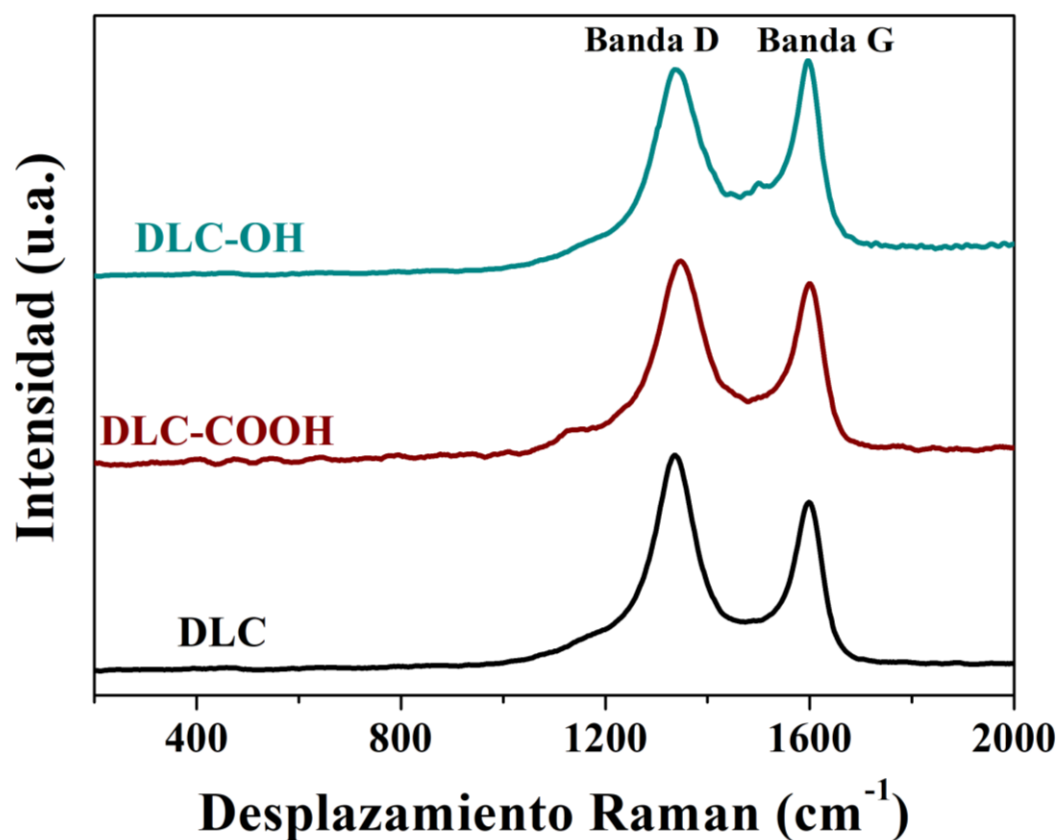
En relación con el plano (100), se observó un cambio en la intensidad del pico después de incorporar los grupos funcionales en los sustratos DLC-COOH y DLC-OH. Este cambio sugiere una modificación en las zonas grafitizadas, lo cual puede tener un impacto directo en la capacidad de retención de carga de cada material obtenido.



**Figura 16.** Difractogramas de rayos X de sustratos de carbón funcionalizados con grupos oxigenados COOH y OH (línea roja y azul respectivamente) y carbón prístino (línea negra). Las líneas verticales color gris corresponden al carbón amorfo (JCPDS No 75-1621).

### 3.1.2 Raman

La espectroscopía Raman se utilizó para indagar de mejor manera el efecto de la incorporación de los grupos funcionales en la estructura del carbón DLC. En la Figura 17 se presentan los espectros Raman obtenidos del carbón DLC y los materiales de carbón funcionalizados con los diferentes grupos oxigenados (carboxilo e hidróxido). En los espectros se puede observar la presencia de dos picos localizados a  $1335\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , asociados a los modos vibracionales D y G característicos de estructuras de carbón (Dong et al., 2020). La banda D está relacionada con los defectos  $\text{sp}^3$  y la banda G con los enlaces  $\text{sp}^2$  (Kumar et al., 2020). Al evaluar la relación de intensidades de ambas bandas, la banda D mantiene su intensidad en todas las muestras, mientras que en la banda G se observa un incremento en la intensidad para los materiales funcionalizados (DLC-OH y DLC-COOH). El material que mostró un mayor incremento en la banda G fue el que se funcionalizó con el grupo hidróxido (DLC-OH). A este fenómeno se le ha relacionado con una reestructuración del carbón nanoporoso DLC en función de la incorporación de grupos funcionales por la técnica grafting (Othman et al., 2021).



**Figura 17.** Espectro Raman del sustrato de carbón nanoporoso funcionalizado con grupos oxigenados COOH y OH (línea roja y azul respectivamente) y sin funcionalizar (línea negra).

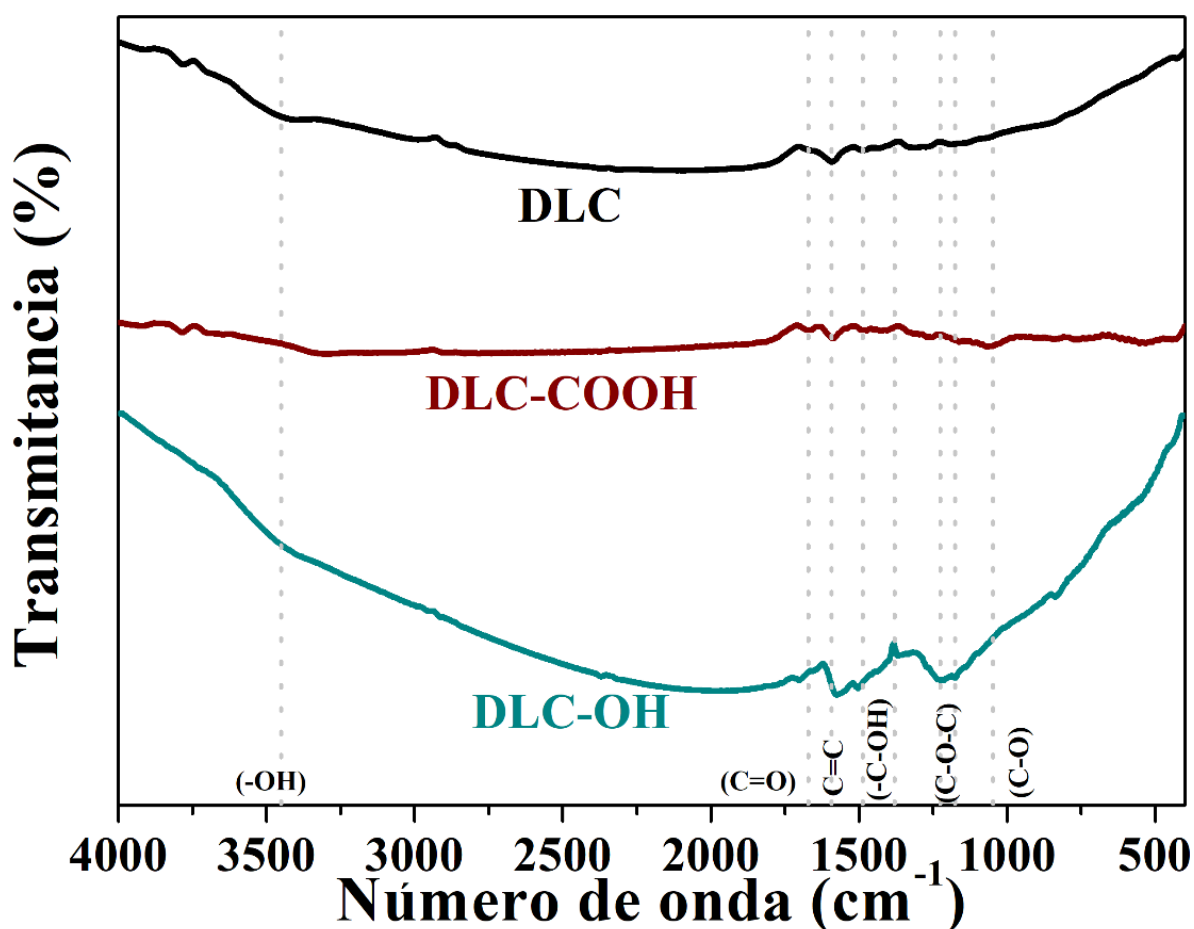
**Tabla 3.** Grado de grafitización del sustrato de carbón nanoporoso funcionalizado y sin funcionalizar en función de las intensidades de las bandas D/G.

Muestra	$(I_D/I_G)$
DLC	1.27
DLC-COOH	1.07
DLC-OH	0.97

Para calcular el grado de grafitización de los materiales de carbón, se calculó la relación existente de la intensidad de la banda D con respecto a la banda G. Para obtener estos valores que se presentan en la Tabla 3, sus espectros Raman fueron normalizados respecto a su intensidad. Como se puede observar, la relación  $I_D/I_G$  del carbón modificado por los diferentes grupos oxigenados (DLC-COOH y DLC-OH) disminuyó considerablemente en comparación con el carbón prístino (DLC). Esto indica que la incorporación de los grupos funcionales a la estructura del carbón nanoporoso (DLC) ordena las zonas grafitizadas de su estructura.

### 3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Con el fin de estudiar las diferentes especies de carbono en bulto presentes en los distintos materiales de carbón implementados en este trabajo, se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. En la Figura 18 se presentan los espectros de FTIR de los materiales de carbón DLC y funcionalizados con diferentes grupos oxigenados por la técnica Grafting. Se puede observar en todos los espectros la presencia de una banda ancha centrada en  $3450\text{ cm}^{-1}$  asociada a vibraciones de grupos hidroxilos (-OH) presentes en la superficie del carbón (Rawal et al., 2018). Por su parte, el pico que se presenta en  $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$  corresponde al -OH fenólico (Lal et al., 2021). Asimismo, todos los materiales presentan las bandas ubicadas en  $\sim 1594$  y  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las bandas de enlace doble C=C y al enlace sencillo C-OH, respectivamente, los cuales son modos vibracionales característicos de las nanoestructuras de carbón (Tisawat et al. 2019).



**Figura 18.** Espectros de FTIR del carbón prístino (DLC), carbón funcionalizado con grupos carboxilo (DLC-COOH) y carbón funcionalizado con grupos hidroxilo (DLC-OH).

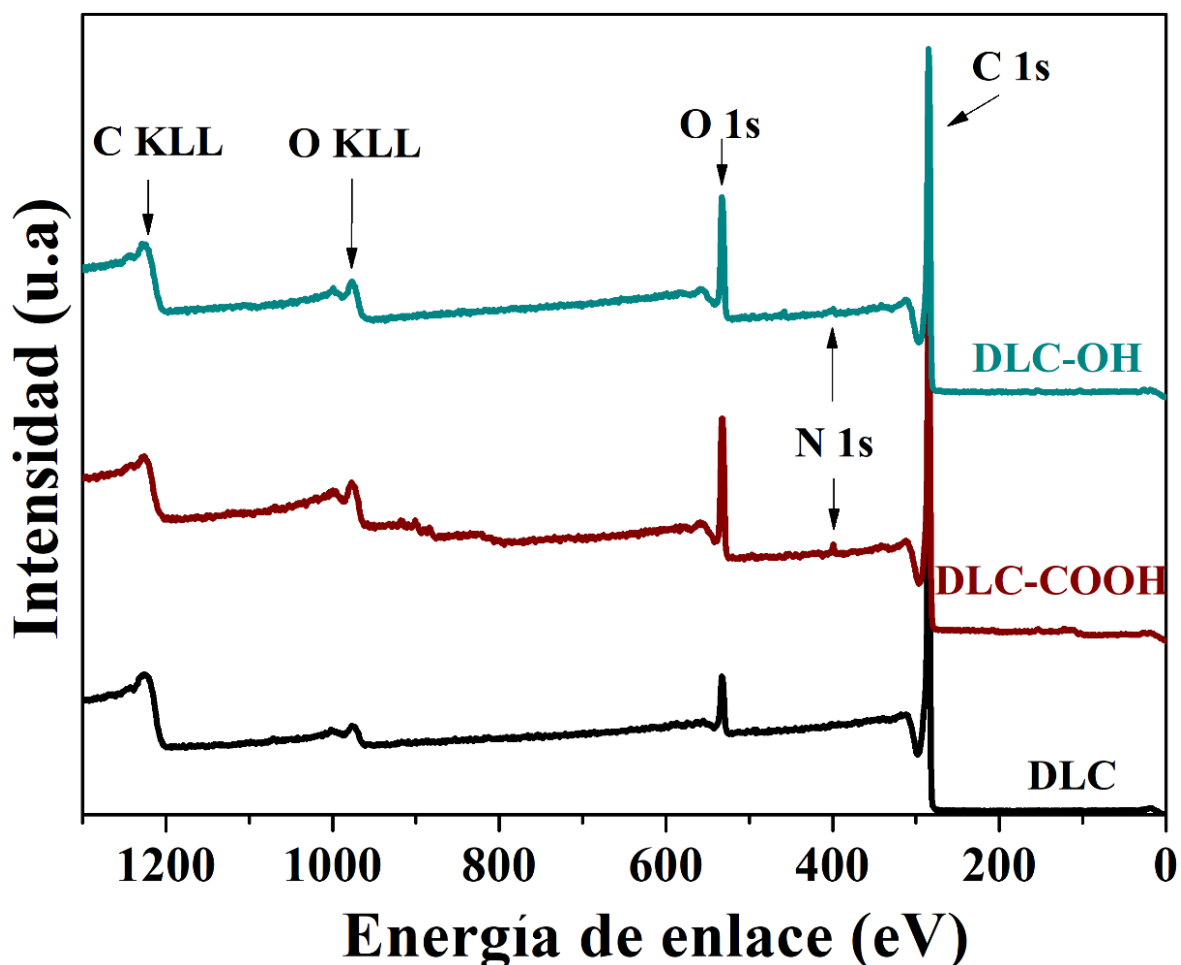
En la Tabla 5 se muestra la posición de los picos observados en estos espectros de FTIR, donde todos los materiales presentan el estiramiento del enlace doble C=C en un intervalo de 1592 a 1573  $\text{cm}^{-1}$ , asignado a la presencia de anillos aromáticos (Tisawat et al., 2019). Para el caso del carbón funcionalizado con grupos carboxilo, es posible apreciar la banda del enlace doble C=O a 1700  $\text{cm}^{-1}$  y una banda centrada a 1070  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al enlace C-O; confirmando la incorporación del grupo carboxílico tal como se observó por XPS (Borbón-Nuñez et al., 2021). Para el caso del carbón funcionalizado con grupos hidroxilo, se observó una mayor intensidad de las bandas correspondientes a C-OH ubicados entre 1300 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , que es indicativo de la adición del grupo funcional en la superficie.

**Tabla 4.** Grupos funcionales de los materiales a base de carbón sin y funcionalizados con diferentes grupos oxigenados.

Muestra	Grupo Funcional [absorción de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ )]					
	-OH	C=O	C=C	C-OH	C-O-C	C-O
<b>DLC</b>	3450		1592	1385	1170	
<b>DLC-COOH</b>	3450	1700	1588	1484-1385		1070
<b>DLC-OH</b>	3450		1573	1500-1371	1225-1175	

### 3.1.4 Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X

Para determinar la composición química y los estados de oxidación presentes en las muestras de carbón se utilizó la técnica XPS. En la Figura 19 se muestran los espectros generales de los diferentes sustratos de carbón analizados. En ella podemos observar que todos los materiales presentan dos picos principales, ubicados en 284 eV y 532 eV, los cuales están asociados al C 1s y el O 1s, respectivamente. Además, se observa la presencia de los picos Auger de C KLL y O KLL, ubicados en 1224 eV y 979 eV, respectivamente (Abouelamaiem et al., 2018). Por otra parte, existe la presencia del pico N 1s localizado a 398 eV, en el espectro de carbón con el grupo carboxilo e hidroxilo, que es atribuido a la presencia de impurezas de este elemento en la muestra, que de acuerdo con (P.-J. Wei et al. 2014) es generada durante el proceso de funcionalización. Como se puede apreciar en el espectro de XPS de la Figura 19, la intensidad relativa del pico del O 1s presenta un incremento para el caso de los carbones funcionalizados con grupos COOH y OH, en comparación con el pico del O 1s del carbón DLC.

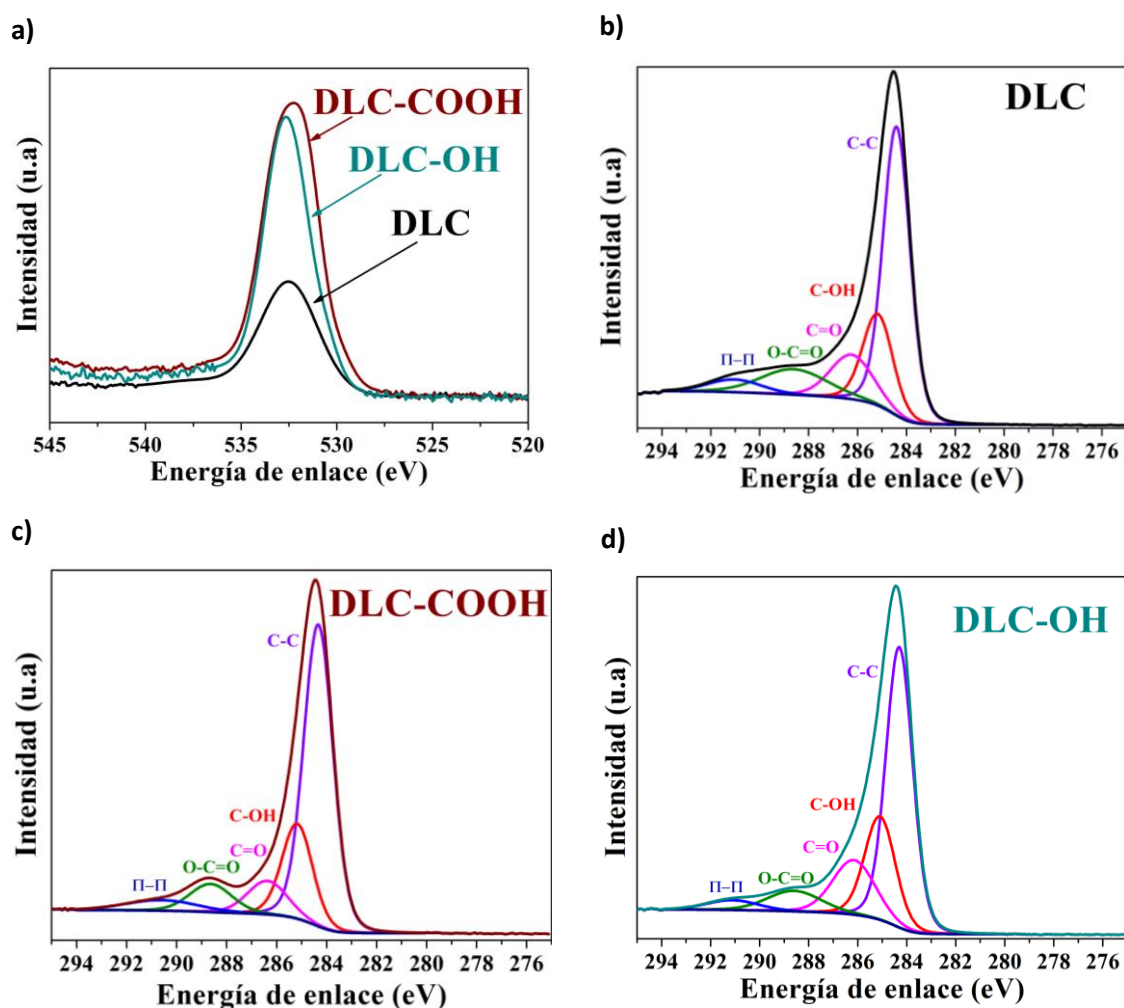


**Figura 19.** Espectros generales de XPS para las muestras de carbón nanoporoso DLC (línea negra) y funcionalizados con grupos COOH (línea roja) y OH (línea azul).

Con el fin de evaluar de forma más adecuada este incremento de intensidad, se tomó un espectro XPS de alta resolución sobre el pico de oxígeno 1s que se muestra en la Figura 20 (a), donde podemos confirmar la presencia intrínseca de oxígeno en el carbón prístino DLC, pero sobre todo la exitosa incorporación de los grupos funcionales oxigenados mediante la metodología empleada. Se observa un incremento en el porcentaje del área bajo de la curva del pico O 1s con valores de 102 y 91% para el DLC-COOH y DLC-OH respectivamente en comparación al carbón nanoporoso DLC. Esto es debido a la presencia de los grupos funcionales incorporados por la técnica grafting, lo cual confirma su presencia en la red porosa del carbón nanoporoso DLC. Es importante resaltar que se ha observado previamente que el incremento del área del pico del oxígeno 1s tiene como consecuencia el recubrimiento parcial o completo de los poros del carbón, repercutiendo directamente en la capacitancia del material (Tisawat et al., 2019).

Por otra parte, con el objetivo de determinar las especies de carbono y oxígeno presentes en las muestras, se realizó una deconvolución de los espectros de alta resolución del pico C 1s (Figura 20 b-d).

Para el caso del pico C 1s, se observó en todos los materiales la presencia de 5 picos centrados en 284.4 eV, 285.5 eV, 287 eV 288.8 eV y 290.5 eV; estos picos están asociados a enlaces C-C (enlaces  $sp^3$ ), al enlace hidroxilo (C-OH), al enlace carbonilo (C=O), a la presencia del grupo carboxilo (O-C=O), y a un pico de oxidación debido a transiciones  $\pi-\pi$ , respectivamente (Seetharaman et al., 2021). Para el caso del carbono funcionalizado con grupos COOH, se observa la presencia de un hombro bien definido en 288.8 eV relacionado con el grupo carboxilo (O-C=O), confirmando su incorporación en la estructura del carbono nanoporoso DLC. En el caso de la funcionalización con grupos OH, esta es confirmada con el incremento del porcentaje en el área bajo la curva del pico localizado a 285.5 eV (C-OH) de la muestra DLC-OH en comparación con el carbono DLC, como se observa en la Tabla 4. Es importante recordar que al trabajar con un sustrato de carbono nanoporoso (DLC), este presenta dentro de su estructura diferentes grupos funcionales de manera intrínseca (sección 2.3.1).



**Figura 20.** Espectro de alta resolución XPS de O 1s a), espectro de alta resolución del pico C 1s carbón DLC b), funcionalizado con grupos carboxilo c) y funcionalizado con grupos hidroxilo d).



**Tabla 5.** Porcentaje área bajo la curva del pico ajustado para el enlace C-OH del C 1s.

<b>Muestra</b>	<b>% área debajo de la curva</b>
<b>DLC</b>	18.7
<b>DLC-COOH</b>	19.4
<b>DLC-OH</b>	21.8

La técnica de XPS nos proporciona información de manera cuantitativa y meramente superficial con un rango de hasta 10 nm de profundidad, no es una técnica que nos brinde información en bulto de los diferentes materiales implementados. Y al ser las estructuras de interés de carácter tridimensional, la técnica que favorece y brinda más información al respecto de los enlaces presentes en el material es la técnica de espectroscopia infrarroja (FTIR).

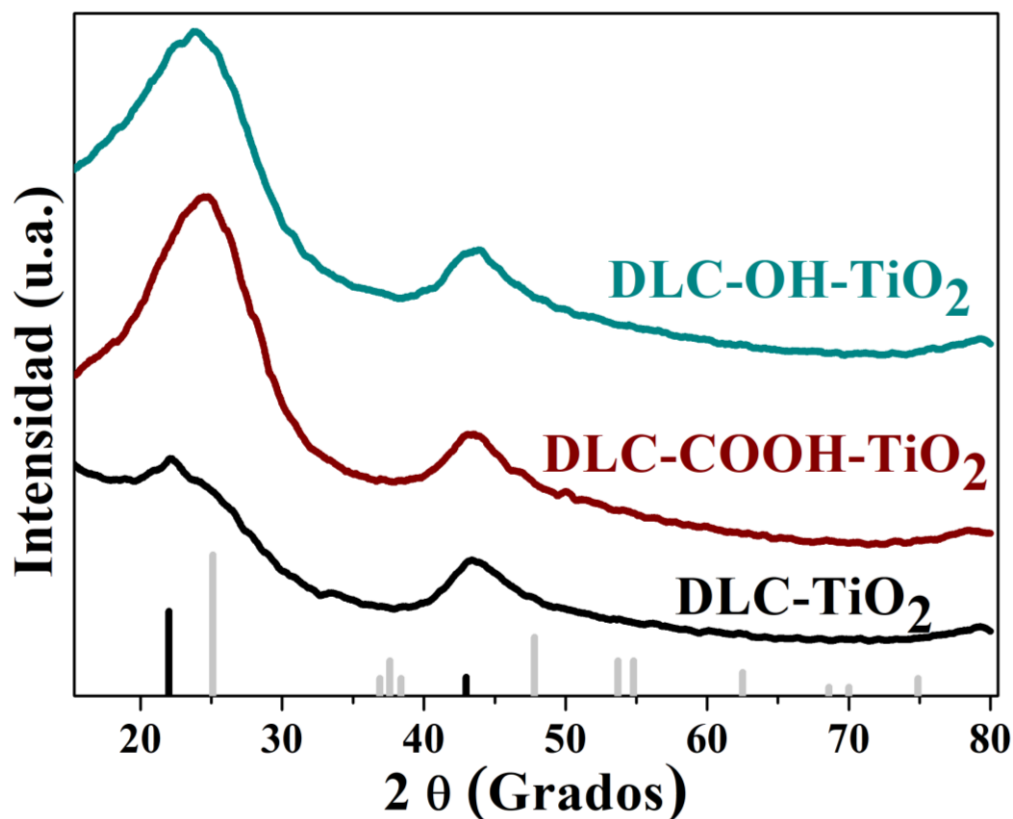
### **3.2 Crecimiento de TiO<sub>2</sub> sobre sustratos nanoestructurados de carbón.**

En este apartado se describen los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones de los materiales nanocompuestos carbón/TiO<sub>2</sub> o carbón con grupo funcional y titanio (carbón-R/TiO<sub>2</sub>). Es importante mencionar que cada material obtenido cuenta con una tasa de crecimiento de 0.75 Å de depósito de TiO<sub>2</sub> por ciclo, de acuerdo con los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-VIS (ver apartado de Anexos Figura 36-38). Estos análisis se llevaron a cabo con un testigo de silicio que se colocó en el reactor durante el proceso de ALD.

#### **3.2.1 Difracción de rayos X**

Una vez fabricado el material nanocompuesto DLC-TiO<sub>2</sub>, fue importante determinar la estructura cristalina del óxido de titanio depositado por la técnica de ALD a 120 °C en los diferentes sustratos de carbón. Para esto, las muestras fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X, tal como se muestra en la Figura 21. Se puede observar que no hay evidencia clara de picos asociados a la presencia de óxido de titanio cristalino, solo picos asociados a los planos (002) del espaciado interlaminar de la estructura y (100) de la periodicidad hexagonal de los materiales de carbón. Cabe señalar que el resultado obtenido era de esperarse, debido a que la temperatura de depósito empleada de 120 °C durante el

crecimiento  $\text{TiO}_2$  no es suficientemente alta para cristalizar al óxido de titanio. Por lo tanto, se confirma que el depósito sobre la red porosa del carbón fue de  $\text{TiO}_2$  amorfo, resultados que han sido reportados por diferentes autores (Jianguo Li et al., 2021) (Borbón-Nuñez et al., 2021) (Dominguez et al., 2018) (Gurylev et al., 2021) (Han et al., 2018). Para confirmar que los depósitos de  $\text{TiO}_2$  se hayan llevado a cabo de manera efectiva, las muestras fueron analizadas por espectroscopia Raman, XPS y FTIR.



**Figura 21.** Difractogramas de rayos X de sustratos de carbón con crecimiento de  $\text{TiO}_2$ . Las líneas verticales color negro corresponden al corresponden al carbón amorfo (JCPDS No 75-1621) y las líneas grises corresponden al  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (JCPDS No 21-1272).

### 3.2.2 Raman.

La espectroscopía Raman al igual que el análisis de los sustratos de carbón se utilizó para indagar el efecto de la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en las estructuras de los diferentes sustratos de carbón. En la Figura 22 se presentan los espectros obtenidos después del crecimiento de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de ALD. Como se puede observar en los espectros, solo se presentan picos asociados a los modos vibracionales del carbón desordenado  $\text{sp}^3$ , y a los átomos de carbón  $\text{sp}^2$ , de las bandas D y G, respectivamente. Sin la presencia aparente de picos asociados a los modos vibracionales del  $\text{TiO}_2$ , resultado que confirman la naturaleza amorfa del crecimiento de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de los diferentes sustratos de carbón modificados.

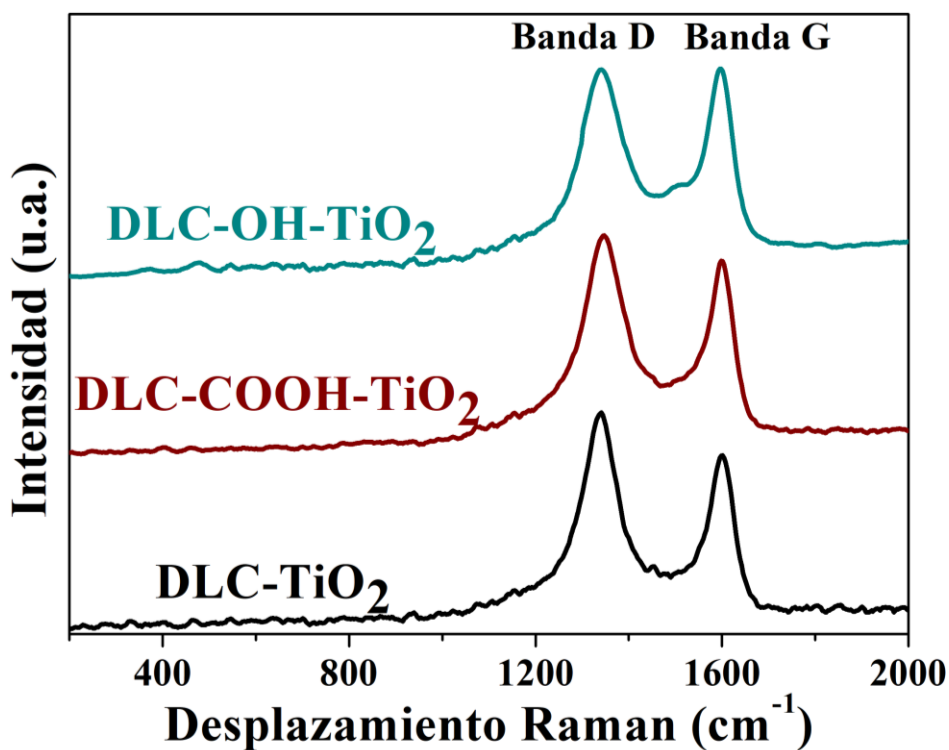


Figura 22. Espectro Raman de sustratos de carbón prístino y funcionalizados con crecimiento de dióxido de titanio.

Tabla 6. Grado de grafitización de los sustratos de carbón con crecimiento de TiO<sub>2</sub>.

Muestra	(I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> )
DLC-TiO <sub>2</sub>	1.24
DLC-COOH-TiO <sub>2</sub>	1.12
DLC-OH-TiO <sub>2</sub>	0.95

Se llevó a cabo un análisis a partir de las bandas G y D a los materiales nanocompuestos de carbón/TiO<sub>2</sub> y carbón-R/TiO<sub>2</sub>, calculando la relación de la banda D con la banda G ( $I_D/I_G$ ) para determinar el efecto del TiO<sub>2</sub> en la estructura de la red gráfica. La Tabla 6 muestra los resultados del grado de grafitización de los materiales nanocompuestos de carbón-R/TiO<sub>2</sub>. Los valores obtenidos son muy similares a los sustratos de carbón sin recubrimiento de TiO<sub>2</sub>, confirmando que la incorporación de TiO<sub>2</sub> no modifica gravemente la estructura grafitizada de los carbones. Sin embargo, el crecimiento de TiO<sub>2</sub> sobre el carbón con grupos carboxilos (DLC-COOH-TiO<sub>2</sub>) se ve un ligero incremento en la relación  $I_D/I_G$  con respecto a los resultados del carbón funcionalizado sin TiO<sub>2</sub> (DLC-COOH). Esto indica una modificación en la estructura del carbón, añadiendo defectos en la estructura de los átomos sp<sup>2</sup> (Xiang et al., 2012). Esta sutil modificación parece sugerir que el dióxido de titanio interactúa con la estructura del carbón cubriendo

parcial o totalmente los poros del carbón, acción que podría tener una repercusión en su comportamiento electroquímico.

### 3.2.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos de los materiales nanocompuestos obtenidos (carbón-R/TiO<sub>2</sub>) se muestran en la Figura 23. Para todas las muestras se observa la presencia de una banda ancha localizada a 3450 cm<sup>-1</sup> atribuida a los grupos hidroxilo, así como una banda ubicada en 1380 cm<sup>-1</sup> atribuida a estiramientos C-OH de las nanoestructuras de carbón. Además, se presenta una banda centrada en 650 cm<sup>-1</sup> relacionada con la vibración de estiramiento simétrico del enlace Ti-O-Ti en el TiO<sub>2</sub> (Kumar et al., 2020), confirmando el depósito del dióxido de titanio de manera efectiva. En el nanocompuesto DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> se puede observar una banda adicional en 819 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al estiramiento Ti-O (Aleksandrzak et al., 2015). Por otra parte, también se observan las bandas ubicadas en 1487 y 1710 cm<sup>-1</sup> correspondientes a vibraciones de estiramiento del enlace doble C=C y C=O correspondientes al grupo carboxilo y a las capas gráficas presentes en la estructura del carbón amorfo (Borbón-Nuñez et al., 2017) (Aleksandrzak et al., 2015).

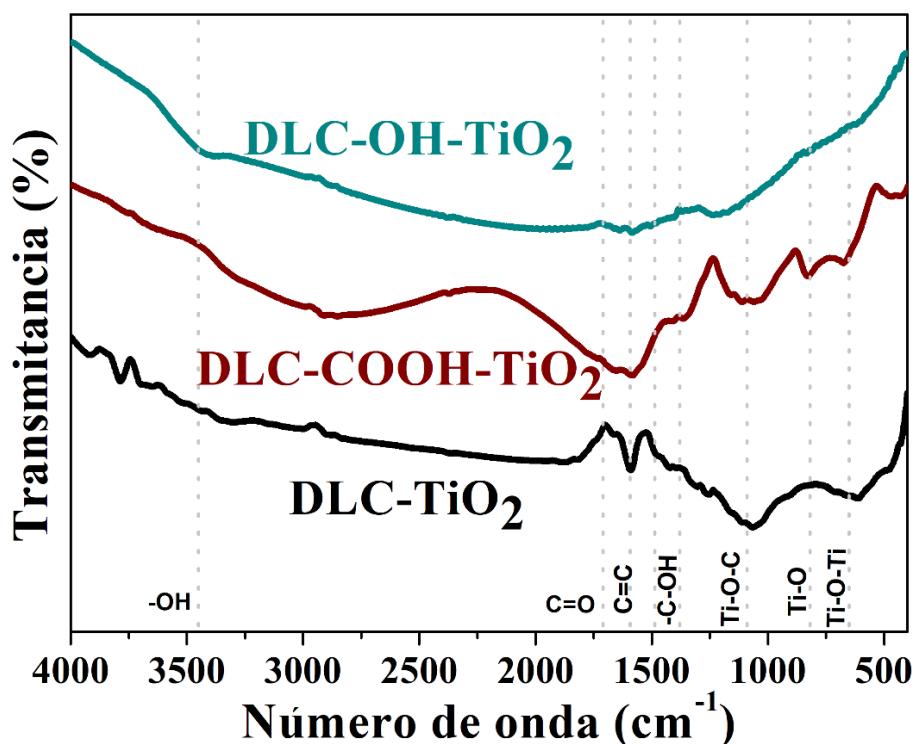
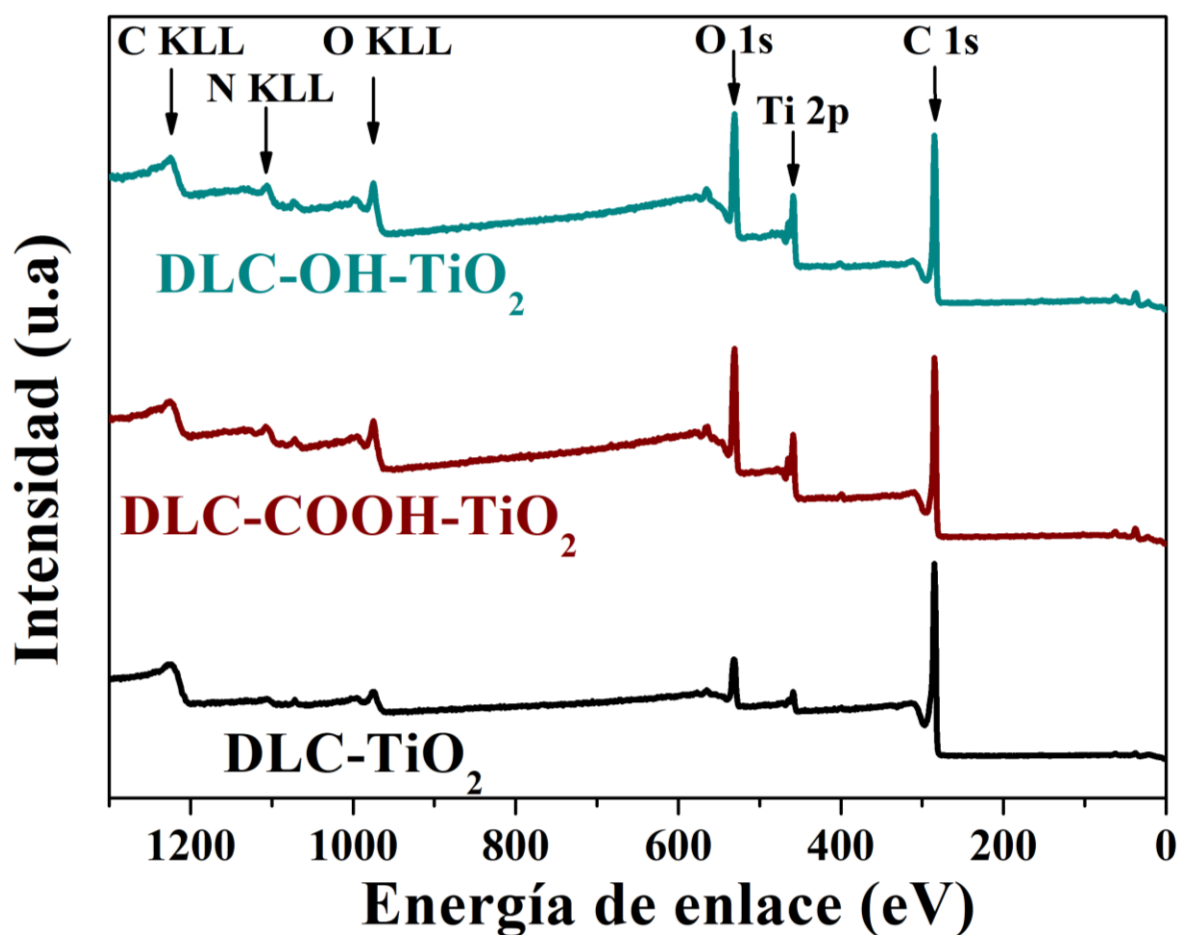


Figura 23. Espectros infrarrojos de los materiales nanocompuestos obtenidos después del proceso ALD.

A pesar de que las bandas de los grupos funcionales carboxilo e hidroxilo se presentan en los espectros infrarrojos, se observa una diferencia de la intensidad de los picos con respecto a las muestras sin depósito de titanio. Lo que sugiere que estos enlaces funcionan como centros de nucleación y crecimiento para el  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a (Borbón-Nuñez et al., 2021). Finalmente, la banda ancha en la región de entre  $1200$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a modos vibracionales de  $\text{Ti-O-C}$  (Vargas Urbano et al., 2011) (Perrin et al., 2003) (Velasco et al., 1994).

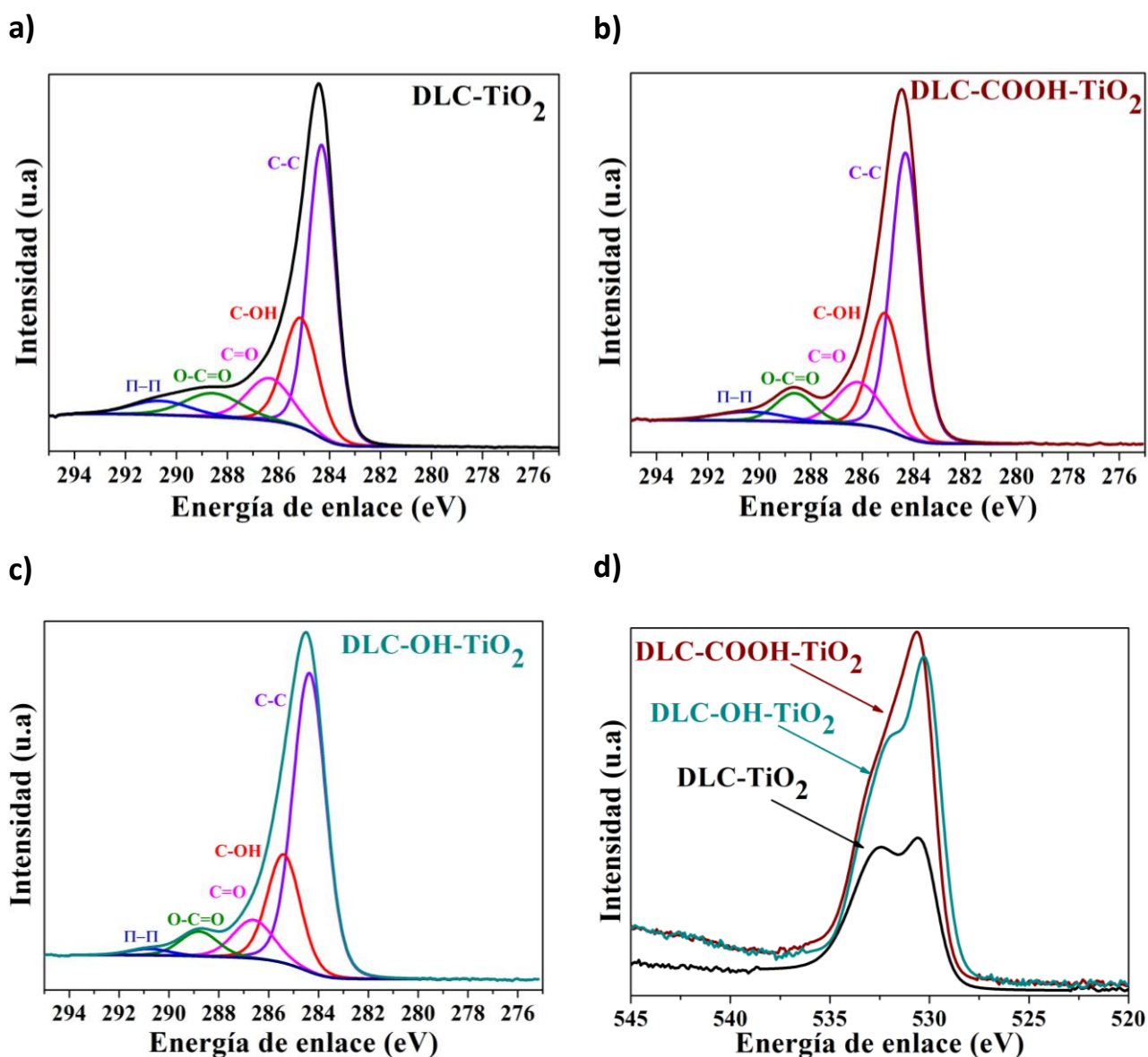
### 3.2.4 Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X

Para determinar la composición química y los estados de oxidación presentes en la superficie de los materiales nanocompuestos obtenidos, se llevó a cabo un análisis por XPS. La Figura 24 muestra los espectros generales de los diferentes materiales obtenidos después del crecimiento de  $\text{TiO}_2$  por ALD.



**Figura 24.** Espectros generales de XPS de los diferentes materiales nanocompuestos expuestos a 200 ciclos de ALD de TDMAT y  $\text{H}_2\text{O}$  con una temperatura de reacción de  $120^\circ\text{C}$ .

Como se puede observar en la figura 24 las tres muestras analizadas exhiben la presencia de los picos localizados en 284 eV, 458 eV, 464 eV y 532 eV, asociados a los picos de fotoemisión del C 1s, Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> y O 1s, respectivamente. Además de la presencia de los picos localizados en 1224 eV, 1112 eV y 979 eV, asociados a las señales de Auger de C KLL N KLL y O KLL, respectivamente. La presencia de nitrógeno en 1112 eV se considera como una impureza durante proceso de crecimiento por parte de ALD (J. Yang et al., 2006). Es importante hacer énfasis en la presencia de los picos ubicados en 458 y 464 eV que son atribuidos a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>, lo que confirma la incorporación de TiO<sub>2</sub> sobre los diferentes sustratos de carbón (Borbón-Nuñez et al., 2017) (Jianguo Li et al., 2021) (Britto et al., 2022).



**Figura 25.** Espectros de alta resolución del pico C1s de los materiales nanocompuestos obtenidos después del proceso ALD, DLC-TiO<sub>2</sub> inciso a, DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> inciso b y DLC-OH-TiO<sub>2</sub> inciso c, espectro de alta resolución del O 1s de los diferentes nanocompuestos obtenidos inciso d.

Para evaluar las diferentes especies presentes en los nanocompuestos obtenidos, se analizaron los espectros de alta resolución del C 1s y O 1s como se observa en la Figura 25. Para el caso de los espectros del C 1s (Fig. 25 a-c), se llevó a cabo una deconvolución similar a la Figura 20 (5 picos): enlace sencillo C-C (enlaces  $sp^3$ ), especies asociadas a los enlaces hidroxilo (C-OH) y carbonilo (C=O), grupo carboxilo (O-C=O), y el pico de oxidación a 290.5 eV que se da por las transiciones  $\pi$ - $\pi$ . Cabe mencionar que el material DLC-OH-TiO<sub>2</sub>, presenta menor concentración del enlace  $\pi$ - $\pi$ , efecto que podría asociarse que el TiO<sub>2</sub> está interaccionando más con este enlace y no con el grupo funcional OH. Esto se confirmó normalizando la intensidad de los picos para obtener el porcentaje de la concentración de los diferentes enlaces presentes (Tabla 7). Por otra parte, para confirmar incorporación del TiO<sub>2</sub> se analizó en el espectro de alta resolución del O 1s (Figura 25 (d)), donde el pico O 1s incrementa su intensidad (Figura 25d) respecto a la Figura 20a, debido a la incorporación del TiO<sub>2</sub> sobre la nanoestructura del carbón. Además, se puede observar la presencia de un pico adicional en 530 eV relacionado con la presencia de la especie Ti-O (Jinsong Li et al., 2021) confirmando la incorporación de TiO<sub>2</sub>. Cabe mencionar que mediante el análisis de la relación de oxígeno-titanio, se obtuvo que por cada átomo de titanio tenemos dos átomos de oxígeno correspondiente al TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 7.** Porcentaje de la concentración de los enlaces presentes en las muestras obtenidas.

<b>Muestra</b>	<b>C-C</b>	<b>C-OH</b>	<b>C=O</b>	<b>O-C=O</b>	<b><math>\pi</math>-<math>\pi</math></b>
<b>DLC</b>	52.5%	18.7%	12.77%	11.45%	4.58%
<b>DLC-COOH</b>	54.2%	21.61%	11.82%	7.12%	3.99%
<b>DLC-OH</b>	51.49%	22.03%	15.9%	7.62%	2.96%
<b>DLC-TiO<sub>2</sub></b>	50.7%	23.52%	11.98%	8.49%	5.31%
<b>DLC-COOH-TiO<sub>2</sub></b>	53.21%	23.54%	12.14%	6.39%	5.59%
<b>DLC-OH-TiO<sub>2</sub></b>	60.73%	22.23%	9.57%	5.84%	1.63%

En la Figura 26 se presentan los picos de alta resolución relacionados con el Ti, confirmando su presencia en los materiales nanocompuestos. A partir de la separación de los picos Ti 2p<sub>3/2</sub> (458.86 eV) y Ti 2p<sub>1/2</sub> (464.56 eV) que resulta en una diferencia de energía de 5.7 eV, se confirma la presencia del estado de oxidación IV del titanio (Ti<sup>4+</sup>) (Britto et al., 2022) (Jinsong Li et al., 2021) (Borbón-Nuñez et al., 2021). Finalmente, para calcular el porcentaje atómico de titanio depositado en las diferentes estructuras de

carbón, se normalizó la intensidad de los picos C 1s y Ti 2p con el fin de determinar qué material presenta mayor concentración de titanio (Tabla 8). El material DLC-OH-TiO<sub>2</sub> presentó una mayor concentración de Ti, con una diferencia de 2.81 y 1.26 en relación con el material DLC-TiO<sub>2</sub> y DLC-COOH-TiO<sub>2</sub>, respectivamente, lo que indica mayor afinidad al grupo hidroxilo.

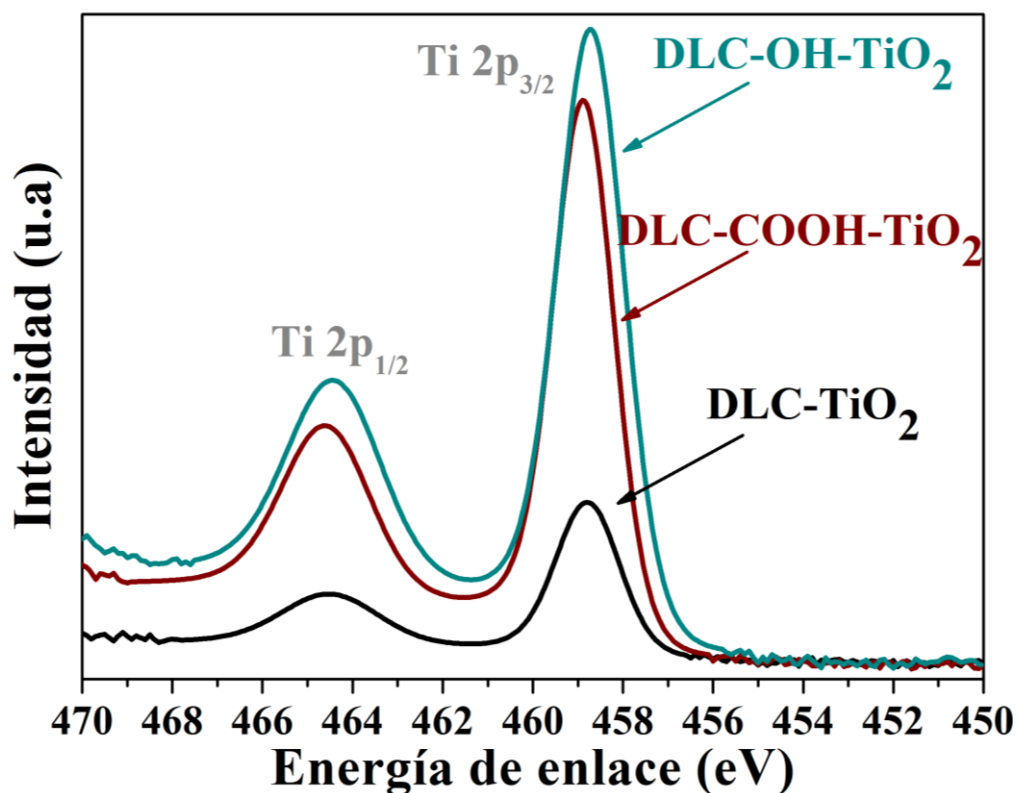


Figura 26. Espectros de alta resolución XPS de Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>.

Tabla 8. Concentración de titanio de los materiales obtenidos por ALD a partir de la normalización del pico Ti 2p con el C 1s.

Muestra	Porcentaje de titanio (%)	Concentración
DLC-TiO <sub>2</sub>	22	1
DLC-COOH-TiO <sub>2</sub>	49	2.22
DLC-OH-TiO <sub>2</sub>	62	2.81

### 3.3 Propiedades de almacenamiento electroquímico

A partir de los materiales de carbón y sus nanocompuestos se elaboraron electrodos de trabajo como se describe en el capítulo 2.3, para llevar a cabo la caracterización electroquímica y así determinar sus

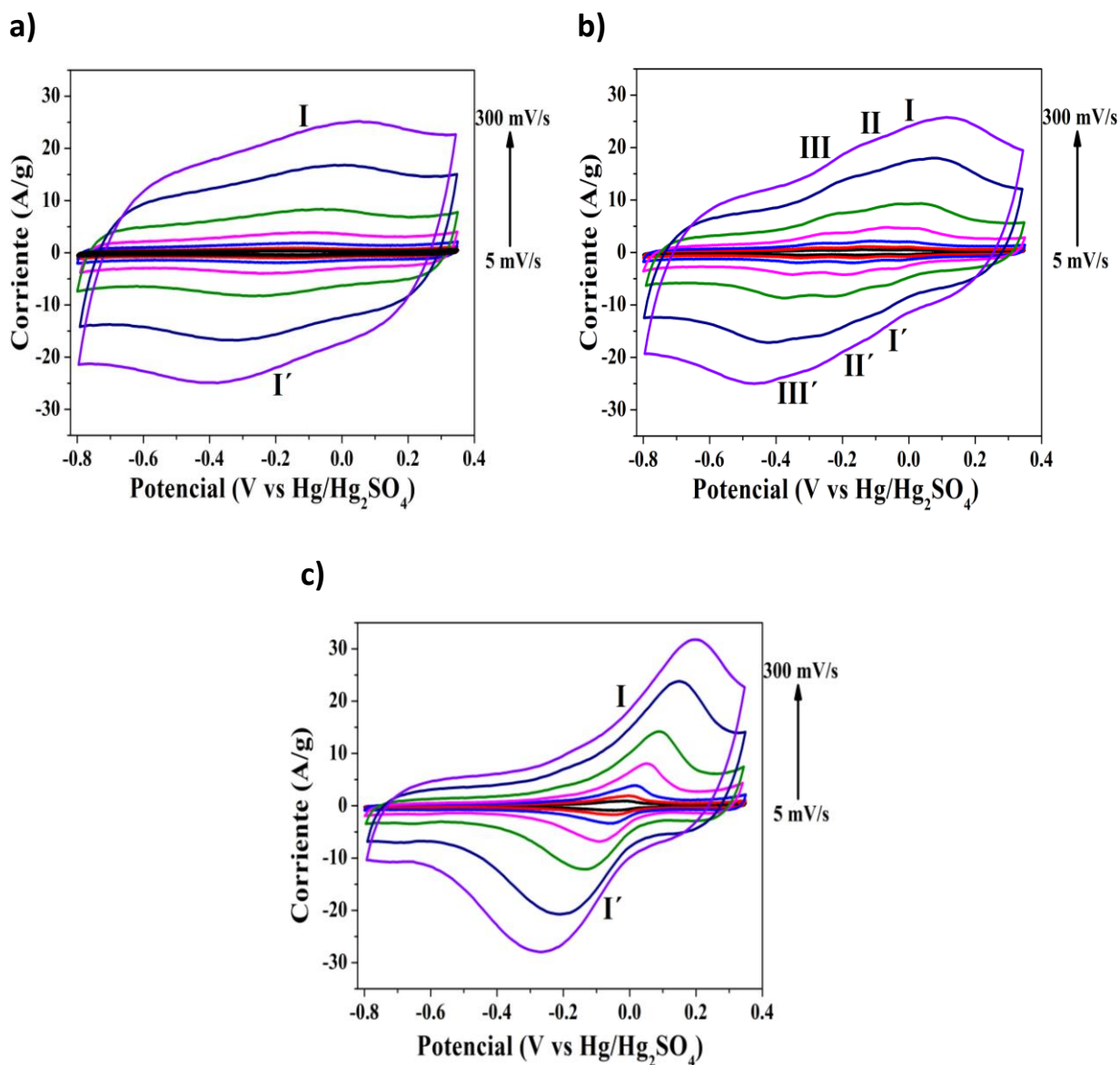


propiedades de almacenamiento de energía. Los electrodos fabricados se evaluaron en celdas electroquímicas de 3 electrodos utilizando dos electrolitos acuosos diferentes: uno ácido (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y uno alcalino (1 M  $\text{KOH}$ ).

### 3.3.1 Caracterización electroquímica en electrolito ácido

Los electrodos de carbón y sus nanocompuestos fueron evaluados por voltamperometría cíclica en un electrolito ácido (1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido. Los voltamperogramas obtenidos para los electrodos elaborados con los materiales de carbón se muestran en la Figura 27 y los electrodos de nanocompuestos en la Figura 28. La ventana de potencial se determinó utilizando un electrodo de referencia de sulfatos ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) resultando en un intervalo de -0.8 V a 0.35 V. Esta ventana asegura la estabilidad del electrolito, donde se evita la electrolisis del agua y la degradación del electrodo durante las pruebas electroquímicas.

En la Figura 27a se muestran los voltamperogramas del electrodo DLC obtenidos a diferentes velocidades de barrido, donde se observa que sus perfiles son semi rectangulares, característicos del mecanismo de almacenamiento capacitivo a través de la formación de la doble capa. Además, se observa un par redox  $\text{I}/\text{I}'$  en -0.13 V/-0.16 V, perteneciente a los grupos oxigenados intrínsecos de la estructura de carbón que se detectaron por FTIR y XPS. Para el caso del electrodo funcionalizado con grupos carboxilo (DLC-COOH), los perfiles voltamperométricos cambian ligeramente (Figura 27b). El comportamiento capacitivo relacionado con la forma rectangular disminuye en comparación con el carbón DLC (Figura 27a), lo cual se le puede atribuir al taponamiento parcial o total de los poros presentes en la estructura de carbón nanoporoso debido a la incorporación del grupo funcional. Además, se detectaron tres procesos redox a -0.003 V/-0.007 V ( $\text{I}/\text{I}'$ ), -0.13 V/-0.15 V ( $\text{II}/\text{II}'$ ) y -0.28 V/-0.32 V ( $\text{III}/\text{III}'$ ) relacionados con el grupo funcional carboxilo. Por otro lado, los perfiles voltamperométricos obtenidos para el carbón modificado con grupos hidroxilo presenta solo un par redox pronunciado en -0.02 V/-0.05 V ( $\text{I}/\text{I}'$ ), relacionado con la presencia de OH en la superficie del electrodo de trabajo (Figura 27c). Al igual que en el electrodo DLC-COOH, se presenta una disminución aún más pronunciada de la parte rectangular del voltamperograma, lo cual indica una menor contribución capacitiva X. R. Li et al. (2020). Esto nos confirma que parte de la superficie del carbón prístino está siendo bloqueada al incorporar los grupos funcionales oxigenados, como se ha observado previamente en la disminución de la microporosidad del carbón nanoporoso (Pognon et al., 2011).



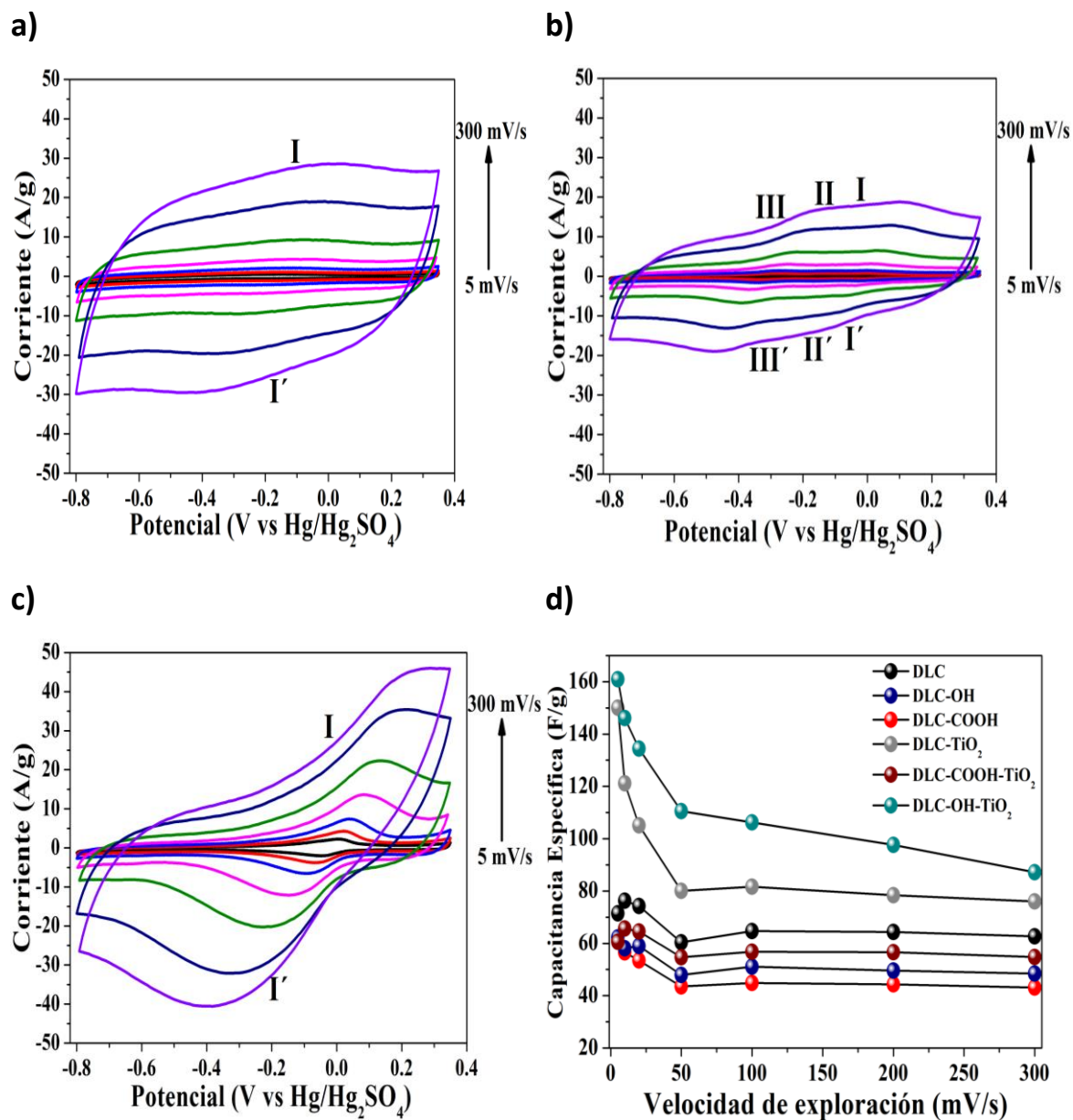
**Figura 27.** Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1 M, de los electrodos de carbón prístino (DLC) inciso a), carbón funcionalizado con grupos carboxilos (DLC-COOH) inciso b) y funcionalizado con grupos hidroxilo (DLC-OH) inciso c).

Por último, es importante señalar que en todos los voltamperogramas de la Figura 27 la parte capacitiva se mantiene con su forma semi-rectangular al aumentar la velocidad de barrido. Sin embargo, los procesos redox relacionados con los grupos funcionales intrínsecos e incorporados al carbón nanoporoso DLC, tienden a separarse a medida que la velocidad de barrido aumenta. Este fenómeno se atribuye a que a medida que la velocidad de barrido va aumentando, las reacciones redox no alcanzan a llevarse a cabo de manera eficiente introduciendo una resistencia (Kandasamy y Kandasamy, 2018).

Los voltamperogramas obtenidos para los electrodos nanocompuestos de carbón/TiO<sub>2</sub> y carbón-R/TiO<sub>2</sub> se ilustran en la Figura 28. A primera instancia se puede observar un incremento en el área del voltamperograma (observar intervalo de corriente en Figura 27 y Figura 28) atribuida al depósito de TiO<sub>2</sub> en la superficie del carbón de los electrodos de DLC-TiO<sub>2</sub> (Figura 28a) y DLC-OH-TiO<sub>2</sub> (Figura 28c). Además, se vuelve a observar la presencia del par redox I/I' en -0.13 V/-0.15 V para el DLC-TiO<sub>2</sub> y en 0.002 V/-0.04 V para el DLC-OH-TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, se puede observar en la Figura 28b que el electrodo DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> tiene una ligera disminución de la corriente específica en comparación con los voltamperogramas del electrodo DLC-COOH (Figura 27b). Esto sugiere que estos grupos carboxilos presentes en la estructura disminuyen, probablemente debido a su interacción con el dióxido de titanio formado tal como se comprobó en estudios previos sobre los procesos de nucleación en 20 ciclos de ALD (Borbón-Nuñez et al., 2021).

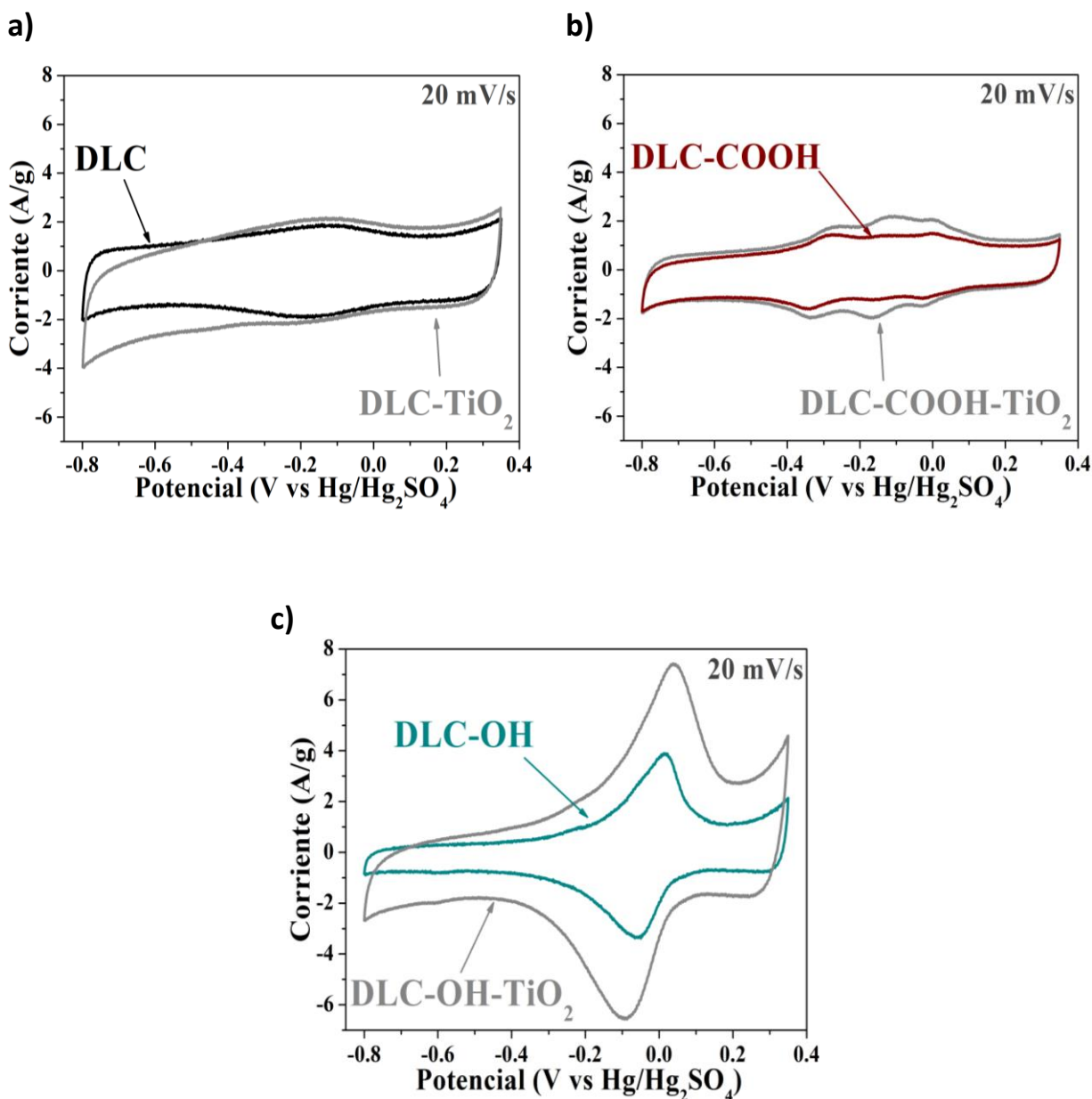
En la Figura 28d se presentan los valores de capacitancia calculados a partir de los voltamperogramas a las diferentes velocidades de barrido, utilizando la Ecuación 3 (Sección 2.3.1). Para el caso de los electrodos de carbón sin el dióxido de titanio, la capacitancia específica más alta fue para el electrodo DLC con valores máximos de 76.3 F/g a 10 mV/s y de 62.6 F/g a 300 mV/s. Los valores menores de capacitancia en los materiales de carbón funcionalizados se atribuye a la disminución del área electroquímicamente activa debido a que el grupo funcional obstruye la nanoporosidad del carbón prístino (Pognon et al., 2011). Al crecer el dióxido de titanio sobre estos materiales de carbón la capacitancia aumenta, presentando mayor capacitancia específica el DLC-OH-TiO<sub>2</sub>, con valores máximos de 160.9 F/g (5 mV/s) seguido por el electrodo DLC-TiO<sub>2</sub> con 150.1 F/g. Dicho comportamiento electroquímico se atribuye a la sinergia de las propiedades de TiO<sub>2</sub> con el carbón, donde destacan el aumento de la superficie por parte del TiO<sub>2</sub> y a la buena conductividad de carbón nanoporoso. Propiedades que de acuerdo a Gao et al. (2015) producen una rápida transferencia de iones (H<sup>+</sup>) en los electrodos nanocompuestos carbón-R/TiO<sub>2</sub> (Gao et al., 2015). Así mismo se puede observar que en el electrodo DLC-OH-TiO<sub>2</sub> los procesos previamente observados (DLC-OH, Fig. 27c) se separan un poco más en el nanocompósitos, lo que indica una mayor resistencia en el proceso pseudocapacitivo (Kumar et al., 2020). Para el caso del electrodo DLC-COOH-TiO<sub>2</sub>, la capacitancia aumenta respecto a su matriz de carbón (DLC-COOH, Fig. 27b). Sin embargo, su capacitancia es inferior a la de los materiales DLC-TiO<sub>2</sub> y DLC-OH-TiO<sub>2</sub>, sugiriendo que el grupo carboxilo al mostrar mayor afinidad durante el proceso de nucleación, taponea más fácilmente la nanoporosidad del carbón prístino. En general, se observa en todos los materiales una disminución de la capacitancia conforme aumenta la velocidad de barrido. Este fenómeno se da debido a que los iones no tienen suficiente tiempo para acceder a los poros más profundos del material, por lo que la interacción se da de manera superficial donde tiene lugar las reacciones redox. Por el contrario, cuando la velocidad de barrido

es baja la capacitancia es mayor, los iones del electrolito pueden introducirse a casi todos los poros del electrodo (Feng et al., 2019).



**Figura 28.** Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 M, de los electrodos nanocompuestos de carbón-titanio DLC-TiO<sub>2</sub> inciso a), DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> inciso b) y DLC-OH TiO<sub>2</sub> inciso c). Capacitancia específica (F/g) de los nanomateriales obtenidos en electrolito ácido d).

Para apreciar mejor la contribución del dióxido de titanio en un electrolito ácido sobre los diferentes sustratos de carbón, se realizó una comparativa de los voltamperogramas a una velocidad de barrido de 20 mV/s como se muestra en la Figura 29.

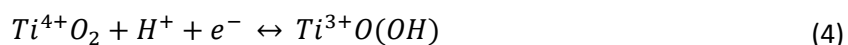


**Figura 29.** Voltamperogramas cíclicos comparativos con y sin depósito de titanio a 20 mV/s de los diferentes electrodos evaluados en un electrolito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1M.

Por un lado, podemos observar en todos los difractogramas de la Figura 29 un aumento del área total del voltamperograma en cada electrodo evaluado al incorporar el TiO<sub>2</sub>, lo que se refleja en una mayor capacitancia específica (Fornasini et al., 2021), con valores de 105 F/g para DLC-TiO<sub>2</sub>, 64.5 F/g para DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> y 134.5 F/g para DLC-OH-TiO<sub>2</sub>. El incremento de la capacitancia respecto a su matriz de carbón representa el 42%, 22% Y 128% respecto a los electrodos DLC, DLC-COOH y DLC-OH debido a la incorporación del TiO<sub>2</sub>. Dichos porcentajes indican una mejora en la conductividad iónica y por ende mejor

capacitancia específica. Además, se observa la presencia de la inclinación del pico en valores negativos del voltamperograma DLC-TiO<sub>2</sub> en comparación al voltamperograma DLC, efecto que suele estar asociado a la adsorción de iones de H<sup>+</sup> del medio electrolítico (Fabregat-Santiago et al., 2003).

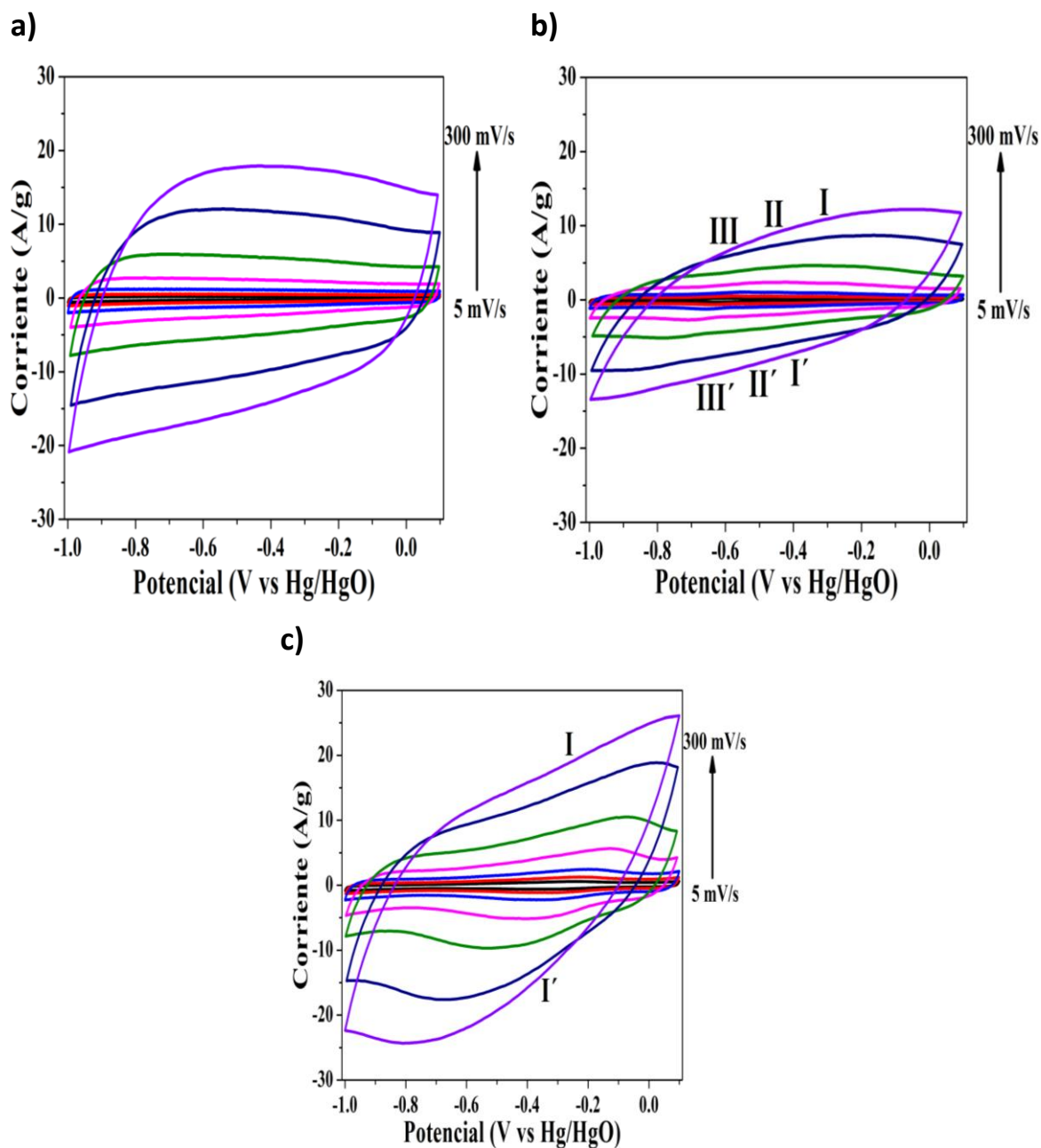
Por otra parte, los procesos redox relacionados con los grupos oxigenados que ya se observaban, se intensifican debido a la incorporación del TiO<sub>2</sub>. Previamente, se ha observado que el TiO<sub>2</sub> presenta procesos redox en medio ácido a -0.26 V/-1 V vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Donde el pico catódico representa el proceso de intercalación de H<sup>+</sup> combinada con la reducción del Ti<sup>4+</sup>. Por otra parte, el pico anódico se atribuye a la liberación del H<sup>+</sup> en la contra reacción del Ti<sup>3+</sup>O(OH), tal como se describe en la siguiente ecuación (Selvakumar y Bhat, 2012):



Cabe mencionar que estos electrodos nanocompuestos con capacitancia específica de 105 F/g (DLC-TiO<sub>2</sub>) y 134.5 F/g (DLC-OH-TiO<sub>2</sub>) son superiores a los previamente obtenidos en un trabajo similar relacionado con la fabricación de electrodos nanohíbridos implementados en supercapacitores (Yan et al., 2015) y (Selvakumar et al., 2012). Por lo que estos electrodos (DLC-TiO<sub>2</sub> y DLC-OH-TiO<sub>2</sub>) muestran un gran potencial de electrodo para supercapacitores de alta potencia.

### 3.3.2 Caracterización electroquímica en electrolito alcalino

En la Figura 30 se observan los voltamperogramas de los electrodos del carbón DLC (a), del carbón funcionalizado con grupos carboxilo(b) y el carbón funcionalizado con grupos hidroxilo (c), caracterizados en un electrolito alcalino (KOH) 1 M en una ventana de potencial de 1.1 V frente a un electrodo de referencia de Hg/HgO. Todos los voltamperogramas al igual que los anteriores se normalizaron respecto a la masa activa del electrodo y se caracterizaron a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s). Los voltamperogramas de los materiales donde se anclan los grupos funcionales (DLC-OH y DLC-COOH) (Figura 30 b-c) tienden a inclinarse conforme aumenta la velocidad de barrido, acción que está relacionada con la resistencia interna del material. Este comportamiento no se observó para el carbón prístino DLC, lo que sugiere que en los otros dos carbonos los poros se obstruyen en cierta medida.



**Figura 30.** Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en KOH a 1 M, de los electrodos de carbón prístino (DLC) inciso a), carbón funcionalizado con grupos carboxilos (DLC-COOH) inciso b) y funcionalizado con grupos hidroxilo (DLC-OH) inciso c).

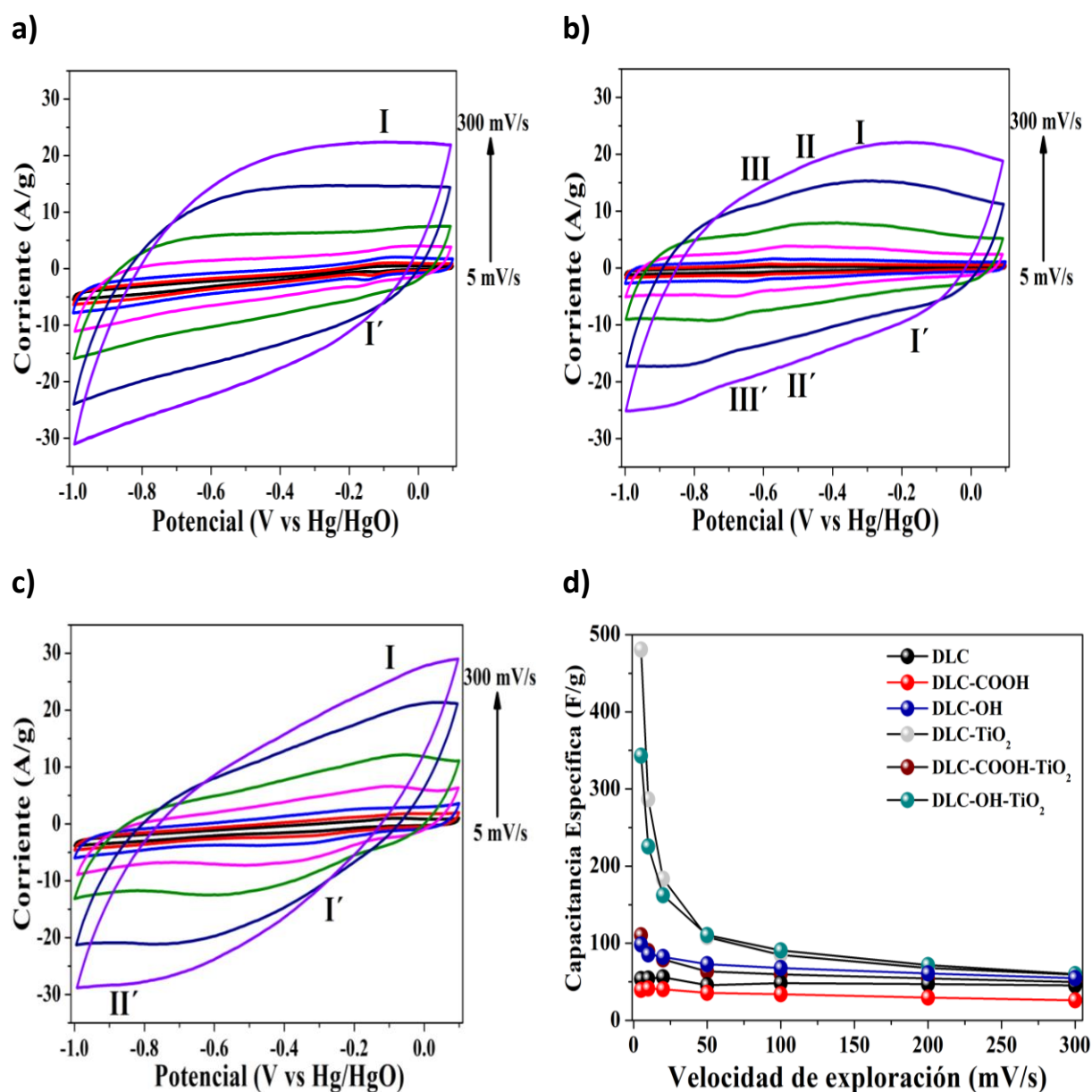
Por su parte los voltamperogramas de los materiales nanocompuestos de carbón-R/TiO<sub>2</sub> se presentan en la Figura 31. En general, se aprecia el aumento del área de cada perfil voltamperométrico de los materiales nanocompuestos en comparación con sus respectivas matrices de carbón. El electrodo DLC-TiO<sub>2</sub> (Figura 31 a) presenta un par redox I/I' en -0.09 V/-0.11 V a 5 mV/s relacionado con el TiO<sub>2</sub> incorporado, el cual disminuye conforme aumenta la velocidad de barrido. Estos resultados se han

presentado en diversos trabajos, por ejemplo (H. Zhang et al. 2020) atribuye este comportamiento a la resistencia de los poros provocada por la restricción de los iones del electrolito en los poros del material a velocidades de barrido tan altas. El electrodo DLC-OH-TiO<sub>2</sub> presentó un proceso de reducción adicional al grupo funcional, que se observa ligeramente en la curva de reducción a velocidades de barrido lentas en -0.89 V relacionado con la presencia del TiO<sub>2</sub>.

Se calcularon los valores de capacitancia específica para los materiales de carbón y los nanocompuestos al utilizar un electrolito alcalino. En primer lugar, se puede observar un cambio en los valores de capacitancia de los electrodos evaluados en medio ácido, con un incremento de 320%, 180% y 214% para los nanocompuestos DLC-TiO<sub>2</sub>, DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> y DLC-OH-TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Lo que claramente nos indica que la capacidad de difusión de iones dentro de la estructura del nanocompuestos va a depender del medio electrolítico donde se caractericen los materiales. Para el caso del electrodo con el carbón prístino DLC, la capacitancia disminuyó en el medio alcalino con una diferencia de 18 F/g de un medio a otro. El efecto de la incorporación de los grupos funcionales oxigenados en la capacitancia varía según el grupo específico incorporado. En el electrodo DLC-OH se alcanzaron valores máximos de 98.2 F/g a 5 mV/s, mayor que en el electrolito ácido debido a la interacción con los diferentes grupos intrínsecos de la red porosa del carbón con el electrolito. En cambio, el electrodo DLC-COOH conservó el mismo comportamiento en la capacitancia específica que en medio ácido. Debido a que el electrodo conserva los mismos procesos redox, sin la modificación abrupta de la ventana del potencial, lo que reafirma que la funcionalización con este grupo oxigenado.

Los electrodos evaluados en medio alcalinos (Figura 31 inciso d) presentan la misma tendencia de disminuir la capacitancia específica conforme aumenta la velocidad de barrido, que de acuerdo a (Tisawat et al. 2019) es un fenómeno atribuido a la limitación de la difusión iónica del material, la cual en otras palabras es la rapidez que tiene el ion en entrar y salir de la estructura interna del material en cuestión. Además, con los diferentes resultados obtenidos en relación a la capacitancia específica (Figura 28 y 31 inciso d) en los diferentes electrolitos acuosos, se puede notar que los materiales que presentan un mayor aporte en el almacenamiento de energía son los electrodos evaluados en medio alcalino a velocidades por debajo de los 50 mV/s. Por lo que nuestros materiales tienden a interactuar más fácil con iones (OH<sup>-</sup>). Siendo el electrodo DLC-TiO<sub>2</sub> quien presenta los valores más altos en capacitancia específica de 480.7 F/g a 5 mV/s, seguido del electrodo DLC-OH TiO<sub>2</sub> con valores de 343.1 F/g a la misma velocidad de barrido. Resultados que demuestran que la incorporación de dióxido de titanio en las estructuras de carbón, mejoran el almacenamiento de carga del material nanocompuesto (Sun et al., 2013).



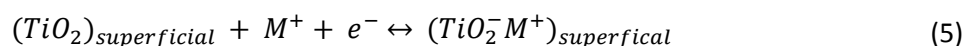


**Figura 31.** Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s y 300 mV/s) en KOH a 1 M, de los electrodos nanocompuestos de carbón-titanio DLC-TiO<sub>2</sub> inciso a), DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> inciso b) y DLC-OH TiO<sub>2</sub> inciso c). Capacitancia específica (F/g) de los nanomateriales obtenidos en electrolito alcalino d).

Finalmente, en la Figura 32 se muestra una comparación de los electrodos evaluados a una velocidad de barrido de 20 mV/s antes y después de la incorporación del TiO<sub>2</sub>. En la Figura 32a, se puede observar un par redox en el voltamperograma del electrodo DLC-TiO<sub>2</sub> a -0.07 V/-0.15 V, el cual no se presenta en el carbón prístino DLC, lo que sugiere que el TiO<sub>2</sub> induce en el material procesos pseudocapacitivos. Este proceso adicional del óxido se puede observar claramente en los nanocompuestos de los carbonos funcionalizados, solo en las curvas de reducción. Además, se puede apreciar que la

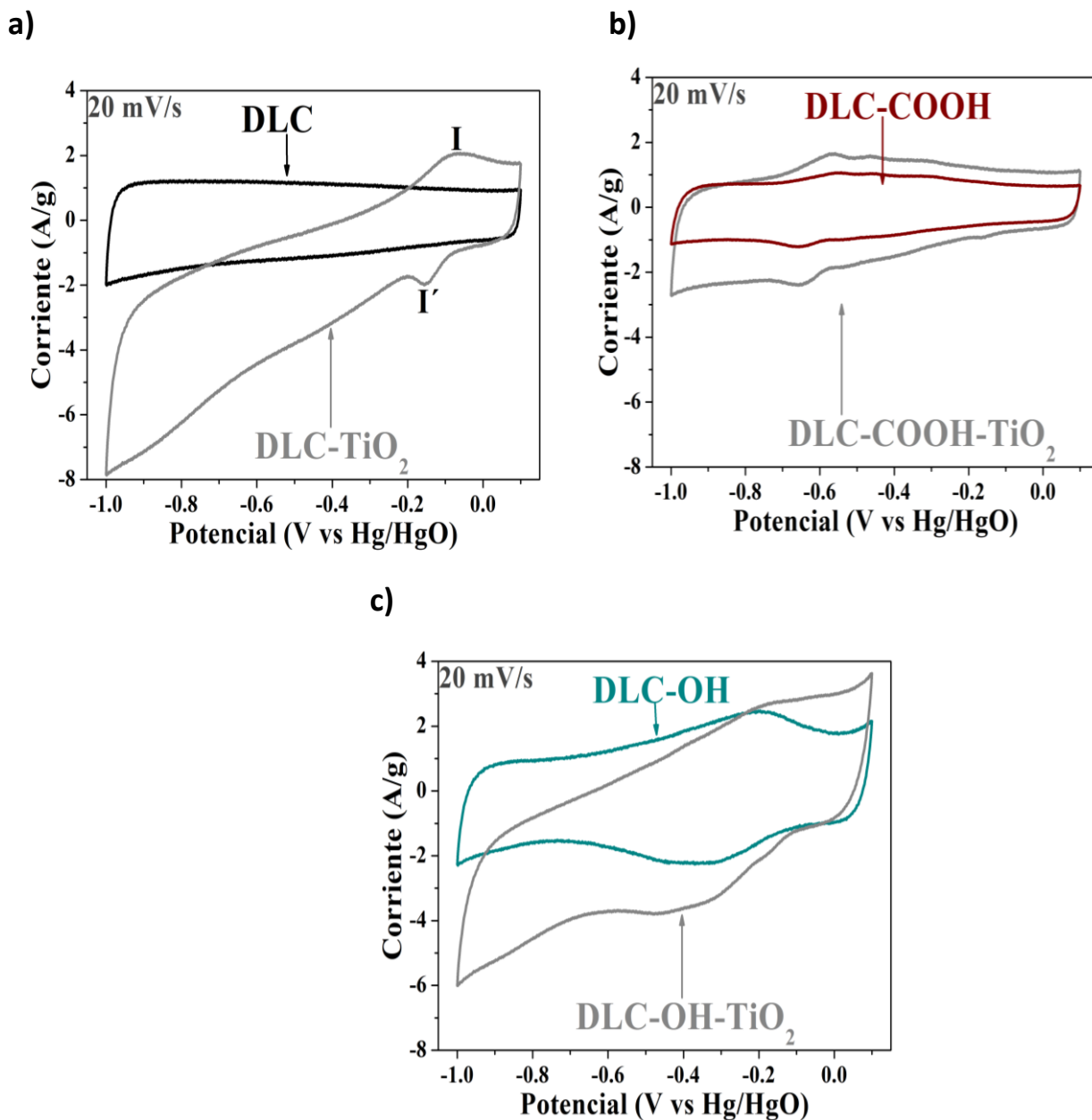
presencia del óxido metálico en los electrodos de carbón DLC y funcionalizado con grupos OH específicamente, genera una resistencia iónica en el material observado en la inclinación del voltamperograma. Sin embargo, el área total del voltamperograma de dichos nanocompuestos aumenta y por ende su capacitancia específica. Para el electrodo con grupos funcionales carboxílico, no es evidente la resistencia iónica que induce el TiO<sub>2</sub> en el material nanocompuesto. Esto debe estar relacionado con la forma en que se incorpora el TiO<sub>2</sub> sobre esta matriz en específico. En una publicación previa (Borbón-Nuñez et al., 2021), se observó durante el proceso de nucleación del TiO<sub>2</sub> por ALD sobre estas matrices y a través de un modelado por DFT, que el grupo carboxílico promovió una mayor interacción con el precursor de TiO<sub>2</sub> fomentando una mayor concentración del óxido durante el proceso. Lo que sugiere que el TiO<sub>2</sub> se incorpora en el DLC y DLC-OH de tal manera que dificulte la difusión de los iones OH<sup>-</sup> y K<sup>+</sup> del electrolito.

Los picos redox que se observan en los diferentes voltamperogramas de acuerdo a (S. Yang et al., 2019) son el resultado de los procesos redox en la superficie del material de acuerdo a la siguiente ecuación:



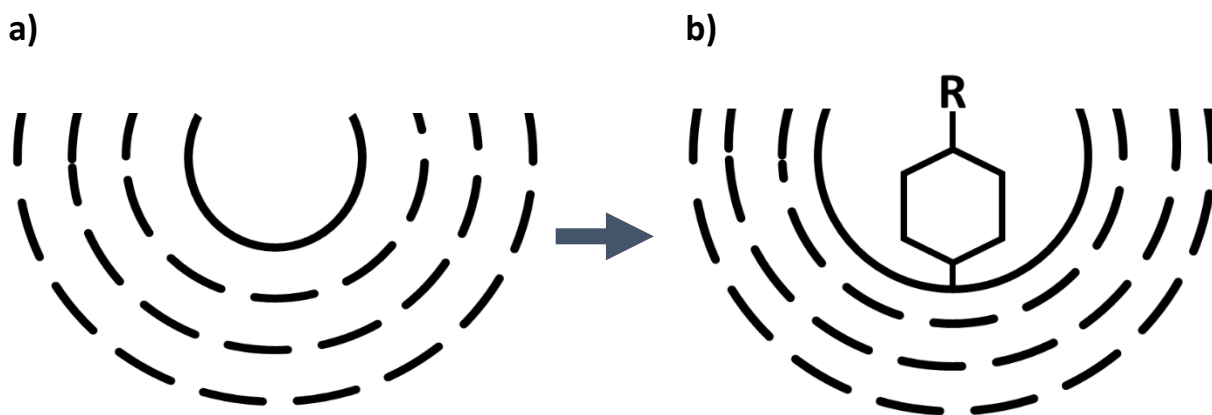
Donde M<sup>+</sup> puede ser K<sup>+</sup> presente en el electrolito (S. Yang et al., 2015). Para comprobar la aportación del TiO<sub>2</sub> en la capacitancia de los materiales nanocompuestos evaluados en medio alcalino se analizaron los resultados de la capacitancia específica calculada a partir de los voltamperogramas a 5 mV/s. Donde los electrodos nanocompuestos de DLC-TiO<sub>2</sub> mostraron una capacitancia específica de 480 F/g seguido por el electrodo DLC-OH-TiO<sub>2</sub> con valores de 343 F/g y finalmente el electrodo DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> con una capacitancia específica de 110 F/g.

Es importante mencionar que existen otros estudios donde se ha evaluado la capacitancia de electrodos basados en TiO<sub>2</sub>. Por ejemplo, se ha reportado que el electrodo de G-TiO<sub>2</sub> y NTC-TiO<sub>2</sub> (Sun et al., (2013)) presentan capacitancias específicas de 97 y 135 F/g a 5 mV/s, así como de los electrodos (Sun et al., (2012)) con valores máximos en su capacitancia de 84 F/g a 10 mV/s. En este sentido, los resultados obtenidos en la presente investigación muestran una mejora significativa en la capacitancia específica de los electrodos nanocompuestos DLC-TiO<sub>2</sub>, DLC-OH-TiO<sub>2</sub> y DLC-COOH-TiO<sub>2</sub> en comparación con los electrodos basados en TiO<sub>2</sub> reportados en la literatura.



**Figura 32.** Voltamperogramas cíclicos comparativos con y sin depósito de titanio a 20 mV/s de los diferentes electrodos evaluados en un electrolito KOH a 1M.

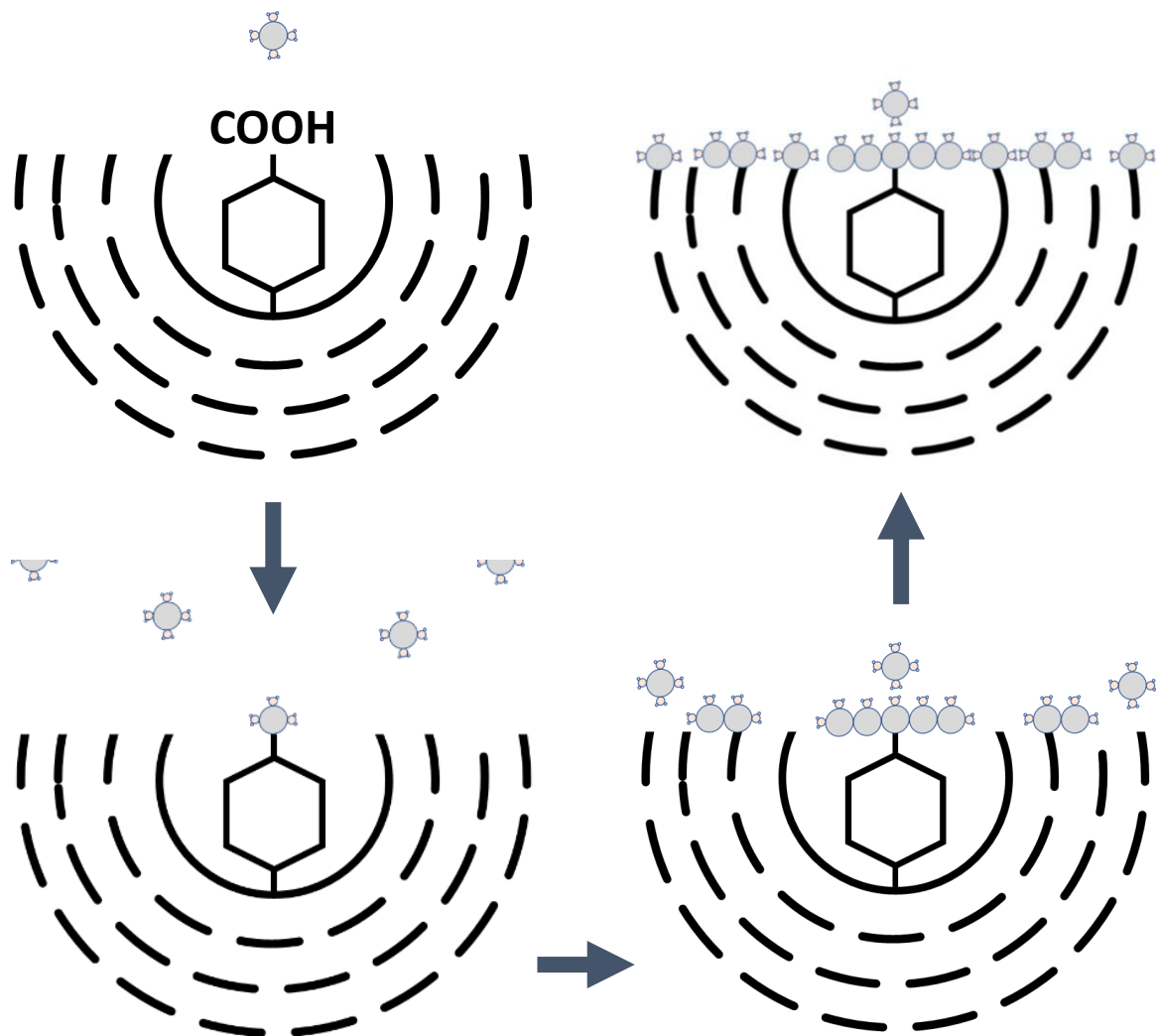
A continuación, en la Figura 33 se presenta el posible reordenamiento de la estructura del carbón nanoporoso cuando se añade el grupo funcional. Como se puede observar en la Figura 33 cuando se incorpora el grupo funcional sobre la estructura de carbón se genera un efecto de tensión sobre la red, provocando la obstrucción parcial de la red gráfica (Figura 33b), razón por la que la capacitancia específica del carbón modificado con el grupo funcional carboxilo o hidroxilo disminuye.



**Figura 33.** Representación del efecto de tensión sobre el poro del carbón nanoporoso funcionalizado con un grupo oxigenado.

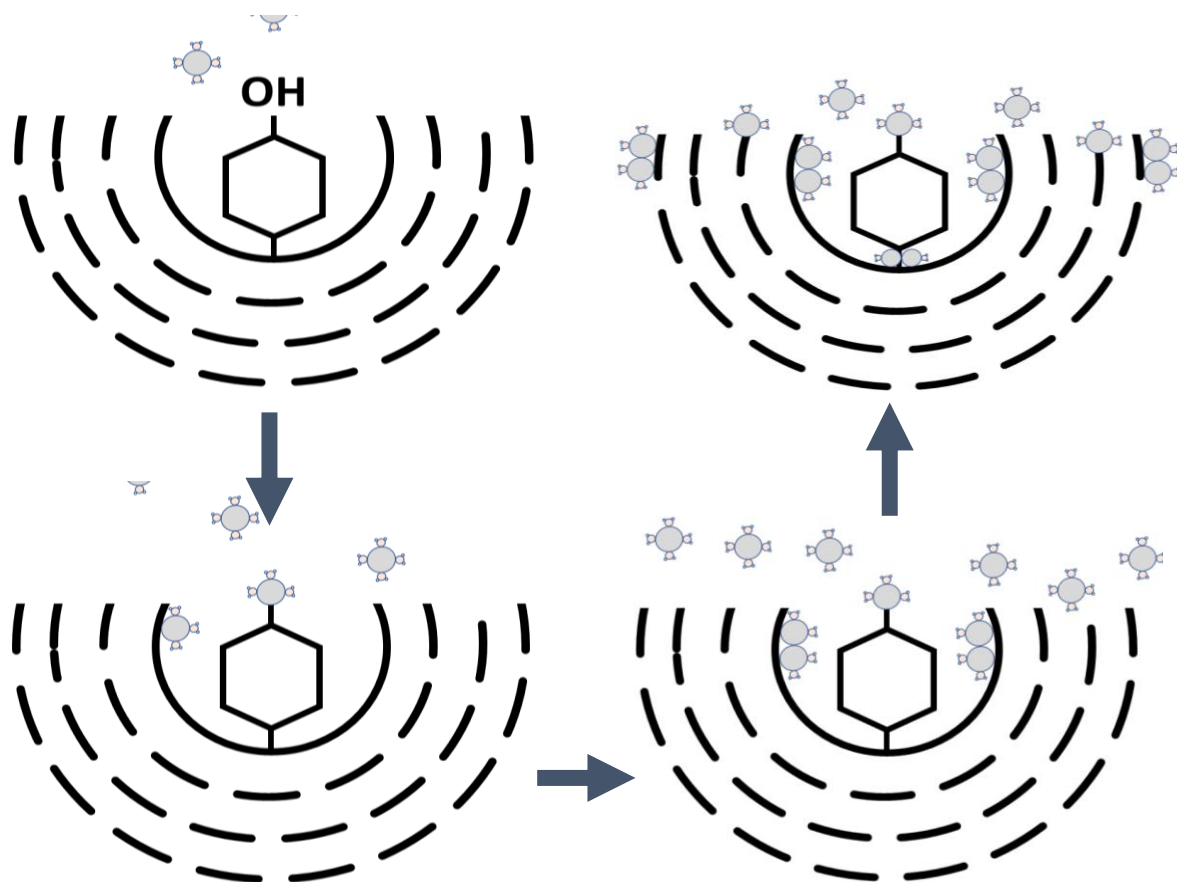
De acuerdo con diferentes trabajos reportados, los cuales implementaron la teoría funcional de la densidad (DFT) para analizar la nucleación y crecimiento del dióxido de titanio sobre sustratos modificados con diferentes grupos funcionales. El  $\text{TiO}_2$  tiende a tener mayor afinidad sobre sustratos con mayor porcentaje de oxígeno presente en la muestra (Ram Kumar et al., 2023) (Borbón-Nuñez et al., 2021) (Sai Phani Kumar et al., 2020) (Dominguez et al., 2018) (Y. Zhang et al., 2014). La afinidad de nucleación del  $\text{TiO}_2$  con los grupos oxigenados implementados en este trabajo afecto directamente en la capacitancia de nuestros materiales obtenidos (como se observa en las Figuras 28d y 31d). Los resultados en la capacitancia de nuestros materiales se debieron a la interacción molecular de ambos materiales, en la Figura 34 se ilustra la interacción del  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato de carbón nanoporoso funcionalizado con grupos carboxilo.

Conforme los resultados obtenidos por XPS el  $\text{TiO}_2$  tiene mayor afinidad al grupo carboxilo (enlace  $\text{O-C=O}$ ) que sobre la red gráfica (enlace  $\pi-\pi$ ) (ver Tabla 7 muestra DLC-COOH y DLC-COOH- $\text{TiO}_2$ ) (Borbón-Nuñez et al., 2021), por lo que el  $\text{TiO}_2$  se enlaza al grupo funcional y comienza a crecer sobre la superficie del material hasta saturarlo, tal como se observa en la Figura 34. Dicha acción tiene concordancia con lo observado por voltamperometría cíclica donde el compuesto DLC-COOH- $\text{TiO}_2$  obstruye parcialmente los poros de la red gráfica en comparación al carbón prístino, sin embargo, el efecto sinérgico de ambos materiales no afecta de manera contraproducente el almacenamiento de carga, pero tampoco se observa una mejora significativa como en el caso del carbón DLC- $\text{TiO}_2$  y el funcionalizado con grupos OH (DLC-OH- $\text{TiO}_2$ ).



**Figura 34.** Representación del recubrimiento del  $\text{TiO}_2$  sobre el carbón nanoporoso funcionalizado con grupos COOH.

Para el caso del nanocompuesto DLC-OH- $\text{TiO}_2$ , el  $\text{TiO}_2$  presenta una mayor afinidad al enlace  $\pi$ - $\pi$  que sobre el grupo funcional OH, en la Figura 35 se representa gráficamente el comportamiento del  $\text{TiO}_2$  sobre el carbón nanoporoso con grupo hidroxilo. Tal como lo describe el equipo de trabajo de Borbón y Cuentas-Gallegos (Borbón-Nuñez et al., 2021), se ha demostrado que el  $\text{TiO}_2$  se absorbe débilmente sobre el grupo funcional OH en comparación con el grupo COOH. Este fenómeno pudo aumentar el área superficial del carbón nanoporoso y por ende, la capacidad de almacenar más carga en el material nanocompuesto (Feng et al., 2022) (Y. Zhang et al., 2014). Debido a que el grupo OH proporciona una superficie con carga parcialmente negativa que estabiliza y atrae los iones del titanio, lo que promueve la nucleación y el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  sobre la red del carbón (Huang et al., 2016).



**Figura 35.** Representación del recubrimiento del TiO<sub>2</sub> sobre el carbón nanoporoso funcionalizado con grupos OH.

## Capítulo 4. Conclusiones

---

En base a los resultados obtenidos por DRX y Raman para los sustratos de carbón implementados en este proyecto se determinó que la funcionalización con los grupos funcionales carboxilo o hidroxilo provoca un efecto de tensión sobre la nanoestructura del carbón. Afectando la red gráfica y por ende la capacidad del material en la retención de la carga. Así mismo se determinó que la incorporación del  $\text{TiO}_2$  sobre la red de carbón se llevó a cabo de manera amorfa, sin afectar la red gráfica del carbón.

Por otra parte, el análisis por XPS e IR denotan que los grupos funcionales oxigenados promueven en general mayor incorporación de  $\text{TiO}_2$  en la estructura del carbón. Donde los sustratos con grupos OH tienen mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  el cual no afecta la estructura del carbón. Para el sustrato con grupos COOH la incorporación del  $\text{TiO}_2$  se dio a través de los grupos funcionales C=O y O-C=O mientras que para el nanocompuesto DLC-COOH- $\text{TiO}_2$  fue más intenso a través del enlace  $\pi$ - $\pi$ .

Mediante voltamperometría cíclica se demuestra que la funcionalización del carbón nanoporoso con los diferentes grupos funcionales (COOH y OH) presenta procesos pseudocapacitivos en medios ácidos y alcalinos por la protonación y des protonación de los grupos carboxilo e hidroxilo.

El crecimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre el carbono nanoporoso mediante la síntesis de ALD garantiza la modificación superficial de los sustratos de carbón. Obteniendo una tasa de crecimiento de 0.75 Å por ciclo. Mediante las técnicas de XPS y FTIR fue posible confirmar la presencia de  $\text{TiO}_2$  sobre los sustratos de carbono. El  $\text{TiO}_2$  depositado, creció de forma amorfa de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD y Raman.

Como se vio en los resultados de voltamperometría cíclica, el crecimiento de  $\text{TiO}_2$  por ALD sobre el carbón prístino DLC y el carbón funcionalizado con grupos hidroxilo mejora la difusión iónica y el comportamiento capacitivo del material nanocompuesto.

Los electrodos nanocompuestos de DLC- $\text{TiO}_2$ , DLC-COOH- $\text{TiO}_2$  y DLC-OH- $\text{TiO}_2$  presentaron valores de capacitancia de 150.1 F/g, 61.1 F/g y 160.9 F/g respectivamente en el electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1M, mientras que en un electrolito alcalino de KOH a 1M mostraron alta capacitancia específica de 480.7 F/g, 343.1 F/g y 110.2 F/g, por lo que los electrodos elaborados en este trabajo tienden a interactuar preferentemente con iones ( $\text{OH}^-$ ).

Los resultados de las pruebas electroquímicas evidenciaron que la interfaz electrodo electrolito afecta la capacidad del material para la retención y transporte de energía.

A partir de los resultados de este trabajo, se puede concluir que la funcionalización de la superficie del DLC con grupos hidroxilo y carboxilo puede ser una estrategia efectiva para mejorar las propiedades electroquímicas de los materiales nanocompuestos. Los hallazgos en este estudio podrían ser útiles para el diseño y desarrollo de nanomateriales con propiedades electroquímicas mejoradas, especialmente para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento como supercondensadores.



## Literatura citada

---

- Abendroth, B., Moebus, T., Rentrop, S., Strohmeier, R., Vinnichenko, M., Weling, T., Stöcker, H. y Meyer, D. C. (2013). Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> from tetrakis(dimethylamino)titanium and H<sub>2</sub>O. *Thin Solid Films*, Elsevier, 545. doi:10.1016/j.tsf.2013.07.076
- Abouelamaiem, D. I., He, G., Parkin, I., Neville, T. P., Jorge, A. B., Ji, S., Wang, R., Titirici, M. M., Shearing, P. R. y Brett, D. J. L. (2018). Synergistic relationship between the three-dimensional nanostructure and electrochemical performance in biocarbon supercapacitor electrode materials. *Sustainable Energy & Fuels*, Royal Society of Chemistry, 2(4). doi:10.1039/c7se00519a
- Afif, A., Rahman, S. M., Tasfiah Azad, A., Zaini, J., Islam, M. A. y Azad, A. K. (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, 25. doi:10.1016/j.est.2019.100852
- Aguilera Rodríguez, J.I. (2019). ALMACENAMIENTO DE ENERGIA ELECTRICA. Consultado el 10 de agosto de 2022, de: [https://www.academia.edu/39465494/ALMACENAMIENTO\\_DE\\_ENERGIA\\_ELECTRICA](https://www.academia.edu/39465494/ALMACENAMIENTO_DE_ENERGIA_ELECTRICA)
- Aleksandrzak, M., Adamski, P., Kukulka, W., Zielinska, B. y Mijowska, E. (2015). Effect of graphene thickness on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. *Applied Surface Science*, North-Holland, 331. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.070
- Anandhi, P., Harikrishnan, S., Kumar, V. J. S., Lai, W.-C. y Mahmoud, A. E. D. (2022). The Enhanced Energy Density of rGO/TiO<sub>2</sub> Based Nanocomposite as Electrode Material for Supercapacitor. *Electronics* 2022, Vol. 11, Page 1792, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 11(11). doi:10.3390/electronics11111792
- Aravinda, L. S., Nagaraja, K. K., Nagaraja, H. S., Bhat, K. U. y Bhat, B. R. (2016). Fabrication and performance evaluation of hybrid supercapacitor electrodes based on carbon nanotubes and sputtered TiO<sub>2</sub>. *Nanotechnology*, IOP Publishing, 27(31). doi:10.1088/0957-4484/27/31/314001
- Arce Saldaña, L. A. (2018). Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/2249>
- Baas López, J. M. (2015). Síntesis y caracterización de un material híbrido triple a base de óxido grafeno para su aplicación en capacitores electroquímicos. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. <https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1003/391>
- Baer, D. R. y Thevuthasan, S. (2010). Characterization of Thin Films and Coatings. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, William Andrew Publishing, pp. 749–864. doi:10.1016/b978-0-8155-2031-3.00016-8
- Bandosz, T. J. (2022). Revealing the impact of small pores on oxygen reduction on carbon electrocatalysts: A journey through recent findings. *Carbon*, Pergamon, 18. doi:10.1016/j.carbon.2021.11.071
- Bisquert, J. (2005). Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia. Consultado en junio del 2022, de: [https://www.researchgate.net/publication/228492391\\_Sistemas\\_electroquimicos\\_y\\_nanotecnologia\\_para\\_el\\_almacenamiento\\_de\\_energia\\_limpia](https://www.researchgate.net/publication/228492391_Sistemas_electroquimicos_y_nanotecnologia_para_el_almacenamiento_de_energia_limpia)

- Borbón-Nuñez, H. A., Dominguez, D., Muñoz-Muñoz, F., Lopez, J., Romo-Herrera, J., Soto, G. y Tiznado, H. (2017). Fabrication of hollow TiO<sub>2</sub> nanotubes through atomic layer deposition and MWCNT templates. *Powder Technology*, Elsevier B.V., 308. doi:10.1016/j.powtec.2016.12.001
- Borbón-Nuñez, H. A., Muñiz, J., El Hachimi, A. G., Frausto-Silva, D., Gutiérrez-Díaz, J. L., Domínguez, D., Tiznado, H. y Cuentas-Gallegos, A. K. (2021). Effect of oxygen based functional groups on the nucleation of TiO<sub>2</sub> by atomic layer deposition: A theoretical and experimental study. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, 267. doi:10.1016/j.matchemphys.2021.124588
- Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T. y Aurbach, D. (2017). Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, The Royal Society of Chemistry, 5(25). doi:10.1039/c7ta00863e
- Britto, S., Ramasamy, V., Murugesan, P., Thangappan, R. y Kumar, R. (2022). Preparation and electrochemical validation of rGO-TiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> ternary nanocomposite for efficient supercapacitor electrode. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, 122. doi:10.1016/j.diamond.2021.108798
- Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, Elsevier, 91(1). doi:10.1016/s0378-7753(00)00485-7
- Cao, X., Yin, Z. y Zhang, H. (2014). Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, The Royal Society of Chemistry, 7(6). doi:10.1039/c4ee00050a
- Casteleiro-Roca, J. L., Barragán, A. J., Segura, F., Calvo-Rolle, J. L. y Andújar, J. M. (2019). Sistema híbrido inteligente para la predicción de la tensión de una pila de combustible basada en hidrógeno. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática industrial*, Universitat Politècnica de Valencia, 16(4). doi:10.4995/riai.2019.10986
- Cuentas-Gallegos, A. K., Rayón-López, N., Mejía, L. M., Vidales, H. V., Miranda-Hernández, M., Robles, M. y Muñiz-Soria, J. (2016). Porosity and Surface Modifications on Carbon Materials for Capacitance Improvement. *Open Material Sciences*, De Gruyter Open Access, 3(1). doi:10.1515/mesbi-2016-0007
- Cuesta Balderas, A. I. (2017). Síntesis y caracterización de materiales compósitos nanotubulares CeO<sub>2</sub>-carbono y la evaluación de su capacitancia. *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas*. <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/23254>
- Delbari, S. A., Ghadimi, L. S., Hadi, R., Farhoudian, S., Nedaei, M., Babapoor, A., Sabahi Namini, A., Le, Q. Van, Shokouhimehr, M., Shahedi Asl, M. y Mohammadi, M. (2021). Transition metal oxide-based electrode materials for flexible supercapacitors: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 857. doi:10.1016/j.jallcom.2020.158281
- Dominguez, D., Borbón-Nuñez, H. A., Romo-Herrera, J. M., Muñoz-Muñoz, F., Reynoso-Soto, E. A., Tiznado, H. y Soto, G. (2018). Optimal sidewall functionalization for the growth of ultrathin TiO<sub>2</sub> nanotubes via atomic layer deposition. *Journal of Materials Science*, Springer New York LLC, 53(3). doi:10.1007/s10853-017-1632-2
- Dong, D., Zhang, Y., Wang, T., Wang, J., Romero, C. E. y Pan, W. ping. (2020). Enhancing the pore wettability of coal-based porous carbon as electrode materials for high performance supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, 252. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123381

- Emmenegger, C., Maunon, P., Sudan, P., Wenger, P., Hermann, V., Gallay, R. y Züttel, A. (2003). Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *Journal of Power Sources*, Elsevier, 124(1). doi:10.1016/s0378-7753(03)00590-1
- Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G. y Bisquert, J. (2003). Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes in aqueous electrolyte. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, 107(3). doi: 10.1021/jp0265182
- Feng, J., Xiong, S., Ren, L. y Wang, Y. (2022). Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> on carbon-nanotubes membrane for capacitive deionization removal of chromium from water. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Elsevier, 45. doi:10.1016/j.cjche.2021.05.014
- Feng, J., Xiong, S. y Wang, Y. (2019). Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> on carbon-nanotube membranes for enhanced capacitive deionization. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, 213. doi:10.1016/j.seppur.2018.12.026
- Fisher, R. A., Watt, M. R., Konjeti, R. y Ready, W. J. (2014). Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide for Pseudocapacitive Functionalization of Vertically-Aligned Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, The Electrochemical Society, 4(2). doi: 10.1149/2.0141502jss
- Fornasini, L., Scaravonati, S., Magnani, G., Morengi, A., Sidoli, M., Bersani, D., Bertoni, G., Aversa, L., Verucchi, R., Riccò, M., Lottici, P. P. y Pontiroli, D. (2021). In situ decoration of laser-scribed graphene with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for scalable high-performance micro-supercapacitors. *Carbon*, Pergamon, 176. doi:10.1016/j.carbon.2021.01.129
- Frackowiak, E. y Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, Pergamon, 39(6). doi:10.1016/s0008-6223(00)00183-4
- Gao, Z., Cui, Z., Zhu, S., Liang, Y., Li, Z. y Yang, X. (2015). Design and synthesis of MWNTs-TiO<sub>2</sub> nanotube hybrid electrode and its supercapacitance performance. *Journal of Power Sources*, Elsevier, 283. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.080
- Gurylev, V., Chin, T. K. y Useinov, A. (2021). Charge transfer and field emission characteristics of TiO<sub>2</sub>@CNTs nanocomposite: Effect of TiO<sub>2</sub> crystallinity. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 857. doi:10.1016/j.jallcom.2020.157598
- Han, J., Hirata, A., Du, J., Ito, Y., Fujita, T., Kohara, S., Ina, T. y Chen, M. (2018). Intercalation pseudocapacitance of amorphous titanium dioxide@nanoporous graphene for high-rate and large-capacity energy storage. *Nano Energy*, Elsevier, 49. doi:10.1016/j.nanoen.2018.04.063
- Huang, S. H., Wang, C. C., Liao, S. Y., Gan, J. Y. y Perng, T. P. (2016). CNT/TiO<sub>2</sub> core-shell structures prepared by atomic layer deposition and characterization of their photocatalytic properties. *Thin Solid Films*, Elsevier, 616. doi:10.1016/j.tsf.2016.08.003
- Jiang, Y., Chen, G., Xu, X., Chen, X., Deng, S., Smirnov, S., Luo, H. y Zou, G. (2014). Direct growth of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> on nickel foam by soft template method as binder-free anode for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, 4(90). doi:10.1039/c4ra08395d

- Kandasamy, S. K. y Kandasamy, K. (2018). Recent Advances in Electrochemical Performances of Graphene Composite (Graphene-Polyaniline/Polypyrrole/Activated Carbon/Carbon Nanotube) Electrode Materials for Supercapacitor: A Review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2018 28:3, Springer, 28(3). doi:10.1007/s10904-018-0779-x
- Kötz, R. y Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, Pergamon, 45(15–16). doi:10.1016/s0013-4686(00)00354-6
- Kumar, R., Balwant, A., Singh, K., Soam, A., Parida, S., Sahajwalla, V. y Bhargava, P. (2020). In situ carbon-supported titanium dioxide (ICS-TiO<sub>2</sub>) as an electrode material for high performance supercapacitors. *Nanoscale Advances*, 2(6). doi:10.1039/d0na00014k
- Lal, M. S., Badam, R., Matsumi, N. y Ramaprabhu, S. (2021). Hydrothermal synthesis of single-walled carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> for quasi-solid-state composite-type symmetric hybrid supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 40. doi:10.1016/j.est.2021.102794
- Le Pevelen, D. D. (2017). NIR FT-Raman. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press. Consultado al año 2021, de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012409547212150X?via%3Dihub>
- Li, J., Hui, L., Zhang, W., Lu, J., Yang, Y. y Feng, H. (2021). Scalable production of ultra small TiO<sub>2</sub> nano crystal/activated carbon composites by atomic layer deposition for efficient removal of organic pollutants. *Advanced Powder Technology*, Elsevier, 32(3). doi:10.1016/j.apt.2021.01.013
- Li, Jinsong, Ao, J., Zhong, C. y Yin, T. (2021). Three-dimensional nanobranched TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube for high performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, North-Holland, 563. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150301
- Li, X. R., Jiang, Y. H., Wang, P. Z., Mo, Y., Lai, W. De, Li, Z. J., Yu, R. J., Du, Y. T., Zhang, X. R. y Chen, Y. (2020). Effect of the oxygen functional groups of activated carbon on its electrochemical performance for supercapacitors. *New Carbon Materials*, Elsevier, 35(3). doi:10.1016/s1872-5805(20)60487-5
- Li, Y., Zhang, J., Zhan, C., Kong, F., Li, W., Yang, C. y Hsiao, B. S. (2020). Facile synthesis of TiO<sub>2</sub>/CNC nanocomposites for enhanced Cr(VI) photoreduction: Synergistic roles of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier, 233. doi:10.1016/j.carbpol.2020.115838
- Li, Z., Xu, K. y Pan, Y. (2019). Recent development of Supercapacitor Electrode Based on Carbon Materials. *Nanotechnology Reviews*, De Gruyter, 8(1). doi: 10.1515/ntrev-2019-0004
- Liang, R., Du, Y., Xiao, P., Cheng, J., Yuan, S., Chen, Y., Yuan, J. y Chen, J. (2021). Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments. *Nanomaterials* 2021, Vol. 11, Page 1248, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 11(5). doi:10.3390/nano11051248
- Ma, S., Gu, J., Han, Y., Gao, Y., Zong, Y., Ye, Z. y Xue, J. (2019). Facile Fabrication of C-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Tetracycline. *ACS Omega*, American Chemical Society, 4(25). doi: 10.1021/acsomega.9b02411
- Mahouche-Chergui, S., Gam-Derouich, S., Mangeney, C. y Chehimi, M. M. (2011). Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 40(7). doi:10.1039/c0cs00179a

- Martínez-Casillas, D. C., Mascorro-Gutiérrez, I., Arreola-Ramos, C. E., Villafán-Vidales, H. I., Arancibia-Bulnes, C. A., Ramos-Sánchez, V. H. y Cuentas-Gallegos, A. K. (2019). A sustainable approach to produce activated carbons from pecan nutshell waste for environmentally friendly supercapacitors. *Carbon*, Pergamon, 148. doi:10.1016/j.carbon.2019.04.017
- Méndez, E. F., Arrobo E. V. y Morocho A. F. (2020). Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico, análisis comparativo mediante herramientas computacionales de simulación aplicadas. *ESPACIOS*, 41. Consultado el año 2020, de: [https://scholar.google.com/citations?view\\_op=view\\_citation&hl=es&user=RFJebTAAAAAJ&citation\\_for\\_view=RFJebTAAAAAJ:ufrVoPGSRksC](https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=es&user=RFJebTAAAAAJ&citation_for_view=RFJebTAAAAAJ:ufrVoPGSRksC)
- Mensah-Darkwa, K., Agyemang, F. O., Akromah, S., Arthur, E. K., Abdallah, F. y Gikunoo, E. (2021). A comparative study on the performance of activated carbon electrodes and activated carbon/titanium dioxide nanotubes hybrid electrodes. *Scientific African*, Elsevier, 12. doi:10.1016/j.sciaf.2021.e00786
- Niemelä, J.-P., Marin, G. y Karppinen, M. (2017). Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review. *Semiconductor Science and Technology*, 32(9). doi:10.1088/1361-6641/aa78ce
- Noya, C. (2020). Se dispara la demanda de baterías de litio, lo que ayudará a seguir bajando los precios. *Forococheselectricos*. Consultado el día 22 de junio de 2022, de: <https://forococheselectricos.com/2020/12/se-dispara-la-demanda-de-baterias-de-litio-lo-que-ayudara-a-seguir-bajando-los-precios.html>
- Nouri, S. (2002). Effect of Treatment on the Adsorption Capacity of Activated Carbon: *Adsorption Science & Technology*, SAGE Publications Sage UK: London, England, 20(9). Consultado el año 2022, de: <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/02636170260555822>
- Ortiz Gómez, C. R. y Santoyo Castelazo, E. (2018). Almacenamiento de energía en la red eléctrica. Consultado el año 2021, de: [https://conacyt.mx/wp-content/uploads/convocatorias/fondos\\_sectoriales\\_constituidos/sener\\_conacyt\\_sustentabilidad/C\\_ONVOCATORIA\\_2018-02\\_Alianzas\\_Estrategicas/REPORTE\\_DE\\_PRIORIDADES\\_NACIONALES\\_ALMACENAMIENTO\\_DE\\_ENER\\_GIA\\_PARA\\_LA\\_RED\\_ELECTRICA.pdf](https://conacyt.mx/wp-content/uploads/convocatorias/fondos_sectoriales_constituidos/sener_conacyt_sustentabilidad/C_ONVOCATORIA_2018-02_Alianzas_Estrategicas/REPORTE_DE_PRIORIDADES_NACIONALES_ALMACENAMIENTO_DE_ENER_GIA_PARA_LA_RED_ELECTRICA.pdf)
- Othman, R., Kamal, A. S. y Jabarullah, N. H. (2021). The effect of changing graphitization temperature toward bio-graphite from Palm Kernel Shell. *Production Engineering Archives*, Sciendo, 27(2). doi:10.30657/pea.2021.27.16
- Pérez, J. L., Murillo, R. y Gómez, R. (2011). Espectroscopías infrarroja y Raman. Consultado el año 2021, de: <https://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>
- Perrin, F. X., Nguyen, V. y Vernet, J. L. (2003). FT-IR spectroscopy of acid-modified titanium alkoxides: Investigations on the nature of carboxylate coordination and degree of complexation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 28(2). doi:10.1023/a:1026081100860
- Peter T. Kissinger, y William R. Heineman (Eds.). (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Revised and Expanded. MARCEL DEKKER, INC. Consultado el año 2020, de: [https://books.google.com.mx/books?id=g6x-DwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=g6x-DwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r#v=onepage&q&f=false)

- Pognon, G., Brousse, T. y Bélanger, D. (2011). Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors. *Carbon*, Pergamon, 49(4). doi:10.1016/j.carbon.2010.11.055
- Poonam, Sharma, K., Arora, A. y Tripathi, S. K. (2019). Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, 21. doi:10.1016/j.est.2019.01.010
- Raj, C. C. y Prasanth, R. (2018). Review—Advent of TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Supercapacitor Electrode . *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, 165(9). doi: 10.1149/2.0561809jes
- Ram Kumar, P., Alwin, S. y Sahaya Shajan, X. (2023). Oxygenated carbon functionalized TiO<sub>2</sub> aerogel surface: Facile synthesis, surface, structural and photovoltaic investigations. *Surfaces and Interfaces*, Elsevier, 37. doi:10.1016/j.surfin.2023.102727
- Raphael, N., Namratha, K., Chandrashekar, B. N., Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Smitha, A. S., Krishnaveni, S., Cheng, C. y Byrappa, K. (2018). Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Pergamon, 64(3). doi:10.1016/j.pcrysgrow.2018.07.001
- Rawal, S., Joshi, B. y Kumar, Y. (2018). Synthesis and characterization of activated carbon from the biomass of *Saccharum bengalense* for electrochemical supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, 20. doi:10.1016/j.est.2018.10.009
- Reid, D. O. (2017). Advanced fibre based energy storage. Consultado el año 2020, de: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2017PhDT.....59R/abstract>
- Ren, M., Di, J. y Chen, W. (2021). Recent Progress and Application Challenges of Wearable Supercapacitors. *Batteries & Supercaps*, John Wiley & Sons, Ltd, 4(8). doi:10.1002/batt.202000333
- Rigaku (2023). Difracción de rayos X (XRD) | Sitio web mundial de Rigaku. Consultado el día 27 de junio de 2022, de: <https://www.rigaku.com/techniques/x-ray-diffraction-xrd>
- Ru, J., Kojima, K., Mizutani, T. y Ochiai, S. (2010). Deposition process and morphology of metal-phthalocyanine thin film evaluated by analyzing the ultraviolet-visible spectrum and X-ray diffraction profile. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, 49 (1 Part 2). doi: 10.1143/jjap.49.01ae07
- Sai Phani Kumar, V., Verma, M. y Deshpande, P. A. (2020). On interaction of arginine, cysteine and guanine with a nano-TiO<sub>2</sub> cluster. *Computational Biology and Chemistry*, Elsevier, 86. doi:10.1016/j.compbiolchem.2020.107236
- Saliu, O. D., Mamo, M., Ndungu, P. y Ramontja, J. (2022). Starch built TiO<sub>2</sub> nanoarchitecture with mixed anatase and rutile phase for high energy density supercapacitor electrode. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, 49. doi:10.1016/j.est.2022.104155
- Seetharaman, A., Kandasamy, M., Manivannan, S., Jothivenkatachalam, K., Subramani, K., Pandikumar, A., Sathish, M., Rao Soma, V., Sivasubramanian, D. y Chakraborty, B. (2021). TiO<sub>2</sub>/Carbon allotrope nanohybrids for supercapacitor application with theoretical insights from density functional theory. *Applied Surface Science*, North-Holland, 563. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150259>

- Selvakumar, M. y Bhat, D. K. (2012). Microwave synthesized nanostructured TiO<sub>2</sub>-activated carbon composite electrodes for supercapacitor. *Applied Surface Science*, North-Holland, 263. doi:10.1016/j.apsusc.2012.09.036
- Shukla, A. K., Banerjee, A., Ravikumar, M. K. y Jalajakshi, A. (2012). Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. *Electrochimica Acta*, Pergamon, 84. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.059
- Steemit. (2018). Breve introducción sobre la "Espectroscopia Raman". Consultado el 13 de julio de 2022, de: <https://steemit.com/stem-espanol/@carloserp-2000/una-breve-introduccion-sobre-la-espectroscopia-raman>
- Stein, A., Wang, Z. y Fierke, M. A. (2009). Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture. *Advanced Materials Interfaces*, 21. doi:10.1002/adma.200801492
- Sun, X., Xie, M., Travis, J. J., Wang, G., Sun, H., Lian, J. y George, S. M. (2013). Pseudocapacitance of Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films Anchored to Graphene and Carbon Nanotubes Using Atomic Layer Deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, 117(44). doi:10.1021/jp4066955
- Sun, X., Xie, M., Wang, G., Sun, H., Cavanagh, A. S., Travis, J. J., George, S. M. y Lian, J. (2012). Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> on Graphene for Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, 159(4). doi: 10.1149/2.025204jes
- Synetos, A. y Tousoulis, D. (2018). *Invasive Imaging Techniques. Coronary Artery Disease: From Biology to Clinical Practice*, Academic Press. doi:10.1016/b978-0-12-811908-2.00018-0
- Taer, E., Afdal Yusra, D., Amri, A., Awitdrus, Taslim, R., Apriwandi, Agustino y Putri, A. (2021). The synthesis of activated carbon made from banana stem fibers as the supercapacitor electrodes. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, 44. doi:10.1016/j.matpr.2020.11.645
- Thermo Fisher Scientific (2023). Conceptos básicos de FTIR Mx. Consultado el día 27 de junio de 2022, de: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- Tisawat, N., Samart, C., Jaiyong, P., Bryce, R. A., Nueangnoraj, K., Chanlek, N. y Kongparakul, S. (2019). Enhancement performance of carbon electrode for supercapacitors by quinone derivatives loading via solvent-free method. *Applied Surface Science*, North-Holland, 491. doi:10.1016/j.apsusc.2019.05.240
- Vargas Urbano, M. A., Ochoa Muñoz, Y. H., Ortégón Fernández, Y., Mosquera, P., Rodríguez Páez, J. E. y Camargo Amado, R. J. (2011). Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*, Fundación Universidad del Norte, 29(2). Consultado el día 27 de agosto del 2022, de: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0122-34612011000200004&lng=en&nrm=iso&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-34612011000200004&lng=en&nrm=iso&tlng=es)
- Velasco, M., Ocaña, E., Rubio, J. y Oteo, J. (1994). Cerámica y Vidrio Análisis por FT-IR y DSC de la estructura de polvos de hidróxido de titanio obtenidos a partir de alcoóxidos. 33. Consultado el día 13 de septiembre del 2022, de: <https://core.ac.uk/reader/36104900>

- Wang, H., Yan, X. y Piao, G. (2017). A high-performance supercapacitor based on fullerene C60 whisker and polyaniline emeraldine base composite. *Electrochimica Acta*, Pergamon, 231. doi:10.1016/j.electacta.2017.02.057
- Wang, H., Jia, G., Guo, Y., Zhang, Y., Geng, H., Xu, J., Mai, W., Yan, Q. y Fan, H. J. (2016). Atomic Layer Deposition of Amorphous TiO<sub>2</sub> on Carbon Nanotube Networks and Their Superior Li and Na Ion Storage Properties. *Advanced Materials Interfaces*, John Wiley & Sons, Ltd, 3(21). doi:10.1002/admi.201600375
- Wang, Y., Guo, J., Wang, T., Shao, J., Wang, D. y Yang, Y. W. (2015). Mesoporous Transition Metal Oxides for Supercapacitors. *Nanomaterials 2015*, Vol. 5. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 5(4). doi:10.3390/nano5041667
- 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)*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. doi:10.1109/memsys.2014.6765600
- Wei, J., Li, X., Xue, H., Shao, J., Zhu, R. y Pang, H. (2018). Hollow Structural Transition Metal Oxide for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials Interfaces*, John Wiley & Sons, Ltd, 5(9). doi:10.1002/admi.201701509
- Wei, P.-J., Yu, G.-Q., Naruta, Y., Liu, J.-G., Wei, P.-J., Yu, G.-Q., Liu, J.-G. y Naruta, Y. (2014). Covalent Grafting of Carbon Nanotubes with a Biomimetic Heme Model Compound To Enhance Oxygen Reduction Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, John Wiley & Sons, Ltd, 53(26). doi:10.1002/anie.201403133
- Xiang, C., Li, M., Zhi, M., Manivannan, A. y Wu, N. (2012). Reduced graphene oxide /titanium dioxide composites for supercapacitor electrodes: shape and coupling effects. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 22(36). doi:10.1039/c2jm33177b
- Yan, L., Xu, Y., Zhou, M., Chen, G., Deng, S., Smirnov, S., Luo, H. y Zou, G. (2015). Porous TiO<sub>2</sub> Conformal Coating on Carbon Nanotubes as Energy Storage Materials. *Electrochimica Acta*, Pergamon, 169. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.061
- Yang, J., Bai, H., Tan, X. y Lian, J. (2006). IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis-Nitrogen-carbon-doped TiO<sub>2</sub> film. *Applied Surface Science*, 253(4). doi:10.1016/j.apsusc.2006.03.078
- Yang, S., Li, Y., Sun, J. y Cao, B. (2019). Laser induced oxygen-deficient TiO<sub>2</sub>/graphene hybrid for high-performance supercapacitor. *Journal of Power Sources*, Elsevier, 431. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.05.016
- Yang, S., Lin, Y., Song, X., Zhang, P. y Gao, L. (2015). Covalently Coupled Ultrafine H-TiO<sub>2</sub> Nanocrystals/Nitrogen-Doped Graphene Hybrid Materials for High-Performance Supercapacitor. *ACS Applied Materials and Interfaces*, American Chemical Society, 7(32). doi: 10.1021/acsami.5b04368
- Zhang, F., Zhang, T., Yang, X., Zhang, L., Leng, K., Huang, Y. y Chen, Y. (2013). A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene -enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, 6(5). doi:10.1039/c3ee40509e



- Zhang, H., Wang, B. y Brown, B. (2020). Atomic layer deposition of titanium oxide and nitride on vertically aligned carbon nanotubes for energy dense 3D microsupercapacitors. *Applied Surface Science*, North-Holland, 521. doi:10.1016/j.apsusc.2020.146349
- Zhang, K., Sun, J., E, L., Ma, C., Luo, S., Wu, Z., Li, W. y Liu, S. (2022). Effects of the Pore Structure of Commercial Activated Carbon on the Electrochemical Performance of Supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, Elsevier, 45. doi:10.1016/j.est.2021.103457
- Zhang, L., Tu, L. Y., Liang, Y., Chen, Q., Li, Z. S., Li, C. H., Wang, Z. H. y Li, W. (2018). Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, 8(74). doi:10.1039/c8ra08990f
- Zhang, Y., Utke, I., Michler, J., Ilari, G., Rossell, M. D. y Erni, R. (2014). Growth and characterization of CNT–TiO<sub>2</sub> heterostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5:108, Beilstein-Institut, 5(1). doi:10.3762/bjnano.5.108
- Zheng, C., Zhou, X., Cao, H., Wang, G. y Liu, Z. (2014). Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material. *Journal of Power Sources*, Elsevier, 258. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.056
- Zheng, L., Wang, C., Dong, Y., Bian, H., Fu Hung, T., Lu, J. y Li, Y. Y. (2016). High-performance supercapacitors based on amorphous C-modified anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Applied Surface Science*, 362. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.172
- Zhou, Y., Ding, E. Y. y Li, W. D. (2007). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocubes induced by cellulose nanocrystal (CNC) at low temperature. *Materials Letters*, North-Holland, 61(28). doi:10.1016/j.matlet.2007.04.001

## Anexos

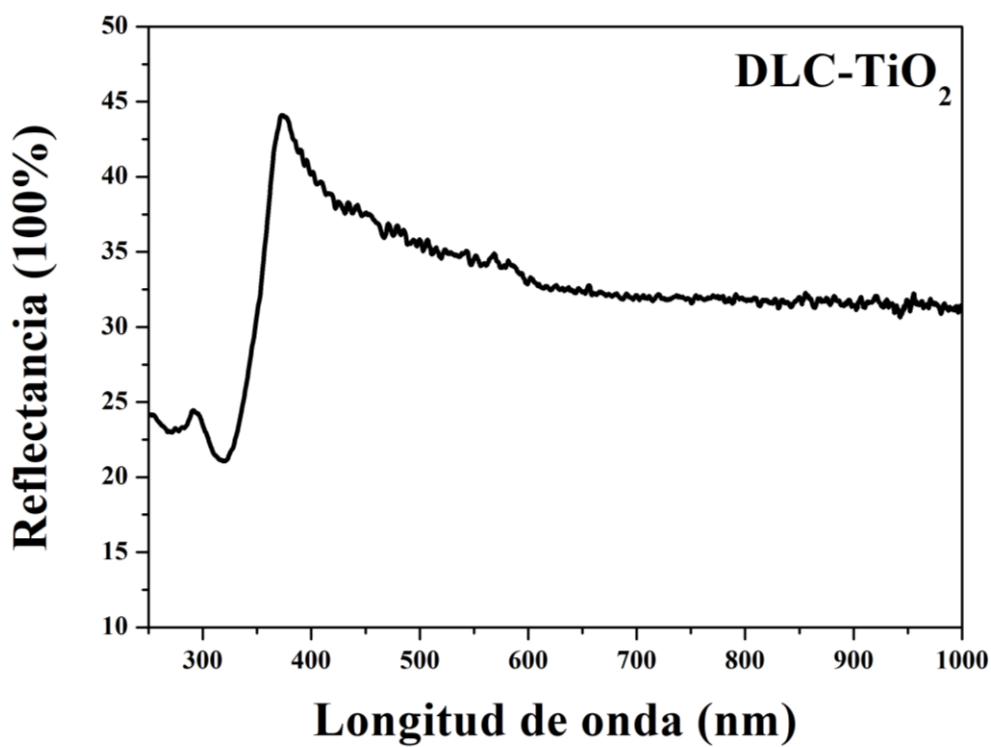


Figura 36. Espectro UV-VIS del espesor del nanocompuesto DLC-TiO<sub>2</sub>.

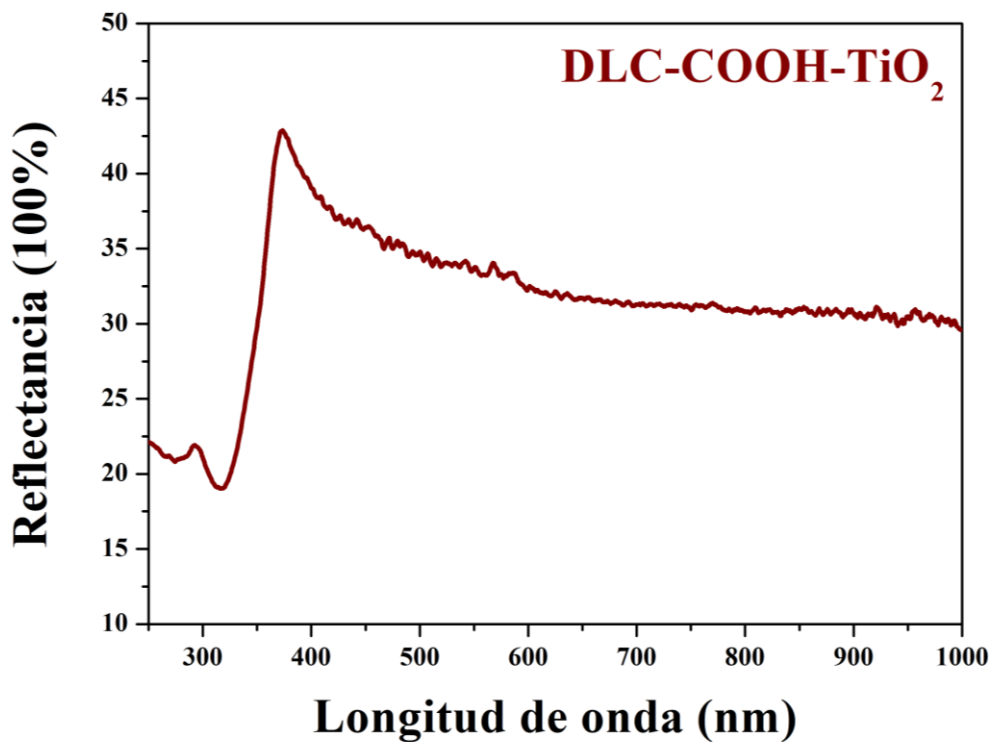


Figura 37. Espectro UV-VIS del espesor del nanocompuesto DLC-COOH-TiO<sub>2</sub>.

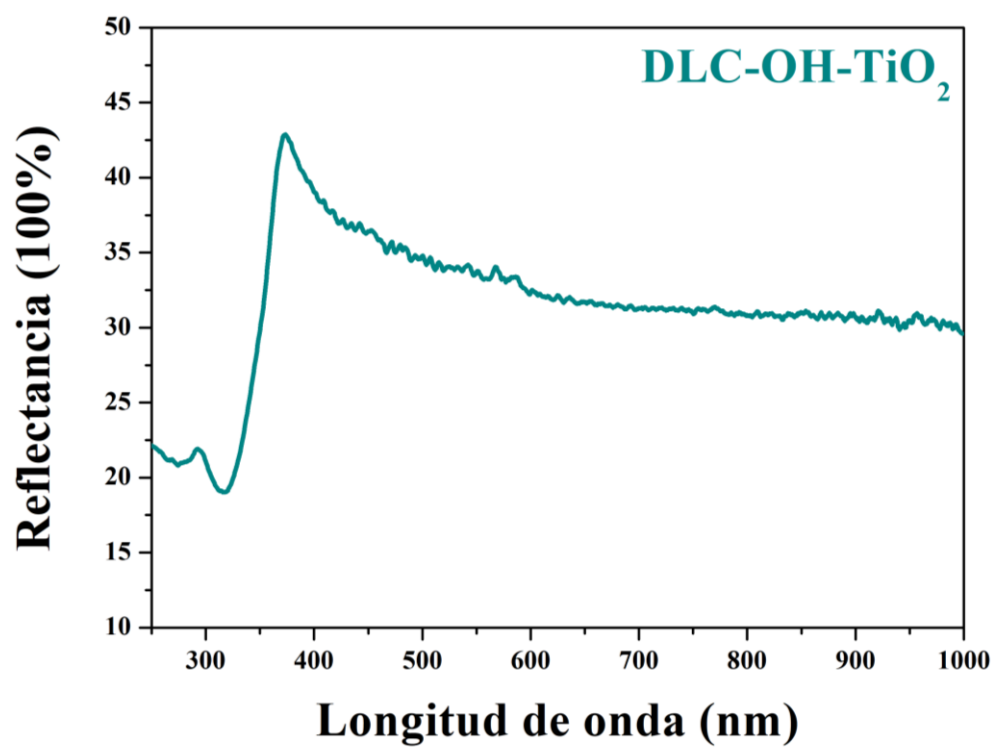


Figura 38. Espectro UV-VIS del espesor del nanocompuesto DLC-OH-TiO<sub>2</sub>.