



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO REDES
METAL-ORGÁNICAS PARA SU USO COMO SUPERCAPACITORES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

MARCO ANTONIO LÓPEZ MARTÍNEZ

ASESOR:

DR. ARIEL GUZMÁN VARGAS

MÉXICO, CDMX 2020



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

Folio
T-DEySA-046-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othon de Mendizabal"
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

Asunto
Autorización de tema

CDMX, 28 de agosto de 2020

Pasante
Marco Antonio López Martínez
PRESENTE

Boleta
2013320399

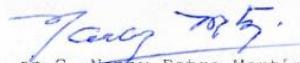
Programa Académico
I.Q.I.

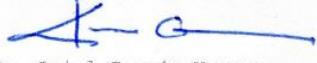
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza al **Dr. Ariel Guzmán Vargas** sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

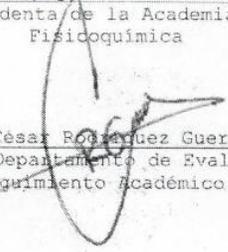
"Síntesis y caracterización de materiales tipo redes metal-orgánicas para su uso como supercapacitores"

Resumen
Introducción
Objetivos
I. Generalidades.
II. Desarrollo experimental.
III: Análisis y discusión de resultados.
Conclusiones.
Referencias.

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.


M. en C. Nancy Petra Martínez Cruz
Presidenta de la Academia de
Fisicoquímica


Dr. Ariel Guzmán Vargas
Director


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


M. en C. Isaura García Maldonado
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRS/mlcp

Edificio 5, 1er piso, Unidad Profesional "Antonio López de Santa Fé", Col. Santa Fe.
Avenida Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México.
Comentarios 51 (55) 57296000 ext. 55163 y 55164 www.sei@ipn.mx www.ipn.mx



2020
LEONA VICARIO



Folio
T-DEySA-046-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

Asunto
Autorización de Impresión

CDMX, a 14 de septiembre de 2020

Pasante
MARCO ANTONIO LÓPEZ MARTÍNEZ
PRESENTE

Boleta
2013320399

Programa Académico
I.Q.I.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Síntesis y caracterización de materiales tipo redes metal-orgánicas para su uso como supercapacitores"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO


Dr. Ariel Guzmán Vargas
Presidente


Dra. María de Jesús Martínez Ortiz
Secretaria


Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta
Vocal 1


Dr. José Ortiz Landeros
Vocal 2


M. en C. Miguel Ángel Oliver Tolentino
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp.



Folio
T-DEySA-046-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

Asunto
Cesión de derechos

CDMX, a 14 de septiembre de 2020

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **MARCO ANTONIO LÓPEZ MARTÍNEZ** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2013320399**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **Dr. Ariel Guzmán Vargas** ceden los derechos del trabajo: **"Síntesis y caracterización de materiales tipo redes metal-orgánicas para su uso como supercapacitores"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico ariell13933@gmail.com y marcoamtz24@hotmail.com, Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e



Marco Antonio López Martínez

Nombre y Firma del/la
estudiante



Dr. Ariel Guzmán Vargas

Nombre y Firma
Del/la director(a)



RECONOCIMIENTOS:

Agradezco:

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por haberme brindado la oportunidad de pertenecer a esta gran institución, a la cual representaré con mucho orgullo y siempre tendré presente en mi futura vida laboral.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) por haberme formado y brindado todos los conocimientos indispensables para una futura vida profesional, los cuales solo pude haber conseguido en mi alma mater.

Al laboratorio de Investigación de Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina de la ESIQIE, (LiMpCa-QuF) por abrirme las puertas para la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS:

A mi familia.

Todo lo que soy y he conseguido es gracias a ustedes.
No hay manera suficiente de agradecer lo que han hecho por mí.

A mis amigos.

Oscar, Orlando, Leticia, Erick, Montserrat, Elías.

Al Dr. Ariel Guzmán Vargas.

Por su guía en este proyecto, así como fuera de este, pero sobre todo por su amistad.

Al Dr. Juvencio Vázquez Samperio.

Por la ayuda y guía en este trabajo

A la Dra. Itzia Padilla Martínez

A los Dres. María de Jesús Martínez Ortiz, Rosa de Guadalupe González Huerta,
José Ortiz Landeros y Miguel Ángel Oliver Tolentino.

Por su valioso tiempo y atinados comentarios para mejorar este trabajo

Proyectos SIP: 20195074 y 20200703

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	6
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	8
1.1 Capacitores electroquímicos	9
1.2 Principios de capacitancia	10
1.2.1 Circuitos capacitivos	11
1.3 Procesos farádicos y no farádicos	11
1.4 Clasificación de los supercapacitores y sus propiedades	12
1.4.1 Supercapacitores de doble capa eléctrica (EDLC)	12
1.4.1.1 Modelos de la doble capa eléctrica	14
1.4.2 Supercapacitores pseudocapacitivos	16
1.4.3 Supercapacitores híbridos	18
1.5 Redes metal-orgánicas	18
1.5.1 Química de coordinación	18
1.5.2 Redes metal-orgánicas (MOF)	19
1.5.3 Métodos de síntesis de las MOFs	20
1.5.4 Aplicaciones de las MOFs	23
1.6 Supercapacitores basados en materiales tipo MOFs	24
Referencias	25
CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 Preparación de las redes metal orgánicas de cobalto	28
2.2 Caracterización de las redes metal-orgánicas	30
2.2.1 Determinación de la concentración del centro metálico de la MOF (ICP-OES)	30
2.2.2 Difracción de rayos-X (XRD)	33
2.2.3 Determinación de la estructura por Espectroscopia FTIR	34
2.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	35
2.2.5 Descripción textural de los sólidos porosos	35
Isotermas adsorción - desorción: Fisisorción de nitrógeno	
2.3 Caracterización electroquímica de los electrodos de las redes metal orgánicas	39
2.3.1 Preparación de los electrodos de trabajo y celda electroquímica	39

2.3.2 Voltametría cíclica (CV)	39
2.3.3 Carga/descarga galvanostática(Cronopotenciometría)	40
Referencias	42
CAPÍTULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
3.1 Caracterización de las redes metal orgánicas	44
3.1.1 Concentración del centro metálico de las MOFs (ICP-OES)	44
3.1.2 Difracción de rayos-X (XRD)	45
3.1.3 Aspectos estructurales por Espectroscopia FTIR	46
3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	51
3.1.5 Descripción textural de los sólidos porosos	53
3.2 Caracterización electroquímica de las redes metal-orgánicas	55
3.2.1 Voltametría cíclica (CV)	55
3.2.2 Capacitancia diferencial a través de la CV	59
3.2.3 Carga/descarga galvanostática (Cronopotenciometría)	63
3.2.4 Capacitancia específica a través de la carga/descarga galvanostática	65
3.2.5 Discusión de los resultados de la capacitancia de la MOF Co-BB2A2	67
Referencias	69
CONCLUSIONES	71

RESUMEN

El presente trabajo de tesis, con carácter experimental, se enfocó principalmente al desarrollo de redes metal-orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés) como electrodos para evaluar su potencial como supercapacitores.

Durante el desarrollo del proyecto se sintetizaron 5 diferentes MOFs a través del método *hidrotermal*. Los 5 materiales fueron una combinación de diferentes ligandos. Como centro metálico de las redes metal-orgánicas se utilizó cobalto, el cual fue obtenido del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Como principal aportación de este trabajo, se sintetizó un material no previamente reportado, nombrado como $\text{Co-BB}_2\text{A}_2$.

Se caracterizaron estas redes metal-orgánicas por los métodos de difracción de rayos-x, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, espectroscopia de emisión óptica y adsorción de N_2 . Como resultado se pudo concluir la correcta síntesis de las redes metal-orgánicas, así como las principales características de cada una.

La siguiente etapa fue la preparación de los electrodos modificados con cada uno de los MOFs. La preparación se llevó a cabo haciendo una pasta de composición 70%wt del MOF, 20%wt de carbón conductor super p y 10%wt de etanol. La pasta fue prensada en una malla de acero inoxidable.

Con los electrodos ya preparados, se pasó a la etapa de la caracterización electroquímica. Para tal objetivo se utilizaron las técnicas de voltametría cíclica y la técnica de cronopotenciometría utilizando el potencióstato-galvanostato versa STAT 3. La voltametría cíclica se realizó en los electrolitos KOH, LiOH y NaOH 1 M, mientras que la cronopotenciometría en NaOH 1 M.

Con los resultados de las dos técnicas electroquímicas fue posible obtener la capacitancia específica de cada uno de los 5 materiales. Los resultados muestran una mayor capacitancia en el material $\text{Co-BB}_2\text{A}_2$. Los valores de capacitancia específica para este material son de $417 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (voltametría cíclica, KOH 1M) y de $300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (carga/descarga galvanostática, cronopotenciometría).

INTRODUCCIÓN

La optimización y el uso correcto de la energía es un tema que ha tomado mayor relevancia en las últimas décadas. En el año 2019 hubo una reducción de las emisiones de CO₂ en el ramo industrial, en relación con los años anteriores. A pesar de esto, a nivel mundial, el año 2019 presenta un récord en las emisiones totales de CO₂ debidas al uso de combustibles fósiles [1].

Una solución, que se ha planteado a esta problemática es el aumento en el uso de energías limpias tales como la eólica, solar, entre otras. Sin embargo, algunos de los países más avanzados en este campo no han logrado un rendimiento significativo global, por ejemplo, China solo ha logrado que un 25% del consumo energético total provenga de fuentes alternas de energía, mientras otros como Brasil han logrado que el 85.4% de la energía total consumida en el país provengan de estas fuentes de energía [2].

Debido a que el sol no brilla en la noche, el viento no sopla en la demanda que deseamos, y esperamos mínimamente manejar nuestros automóviles con al menos unas horas de autonomía es necesario la utilización de sistemas de almacenamiento de energía. La tecnología en almacenamiento energético por vía electroquímica es la más prometedora en este campo debido a sus diferentes aplicaciones en términos de energía, potencia, ciclo de vida, seguridad y costos [3].

Un ejemplo del uso de dispositivos de almacenamiento de energía, por vía electroquímica, serían los autobuses completamente eléctricos, de recorrido corto (~15 km), utilizados en Moscú. Otro ejemplo son algunos autobuses en Shanghái, los cuales en cada una de sus paradas se cargan mientras descenden y ascienden pasajeros. El tiempo de carga es de aproximadamente 20 segundos. Los dos ejemplos anteriores utilizan supercapacitores híbridos [4].

Un supercapacitor es un dispositivo que almacena energía eléctrica gracias a las propiedades de la doble capa eléctrica y a veces también debido a procesos farádicos [5].

El concepto de almacenar energía eléctrica en la interfase de la doble capa existe desde finales de los 1800s. H.I. Becker, de General Electric, reportó el primer dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica utilizando la doble capa eléctrica en 1957. Becker utilizó carbón poroso. Desgraciadamente, este dispositivo fue impráctico y nunca se comercializó [6].

En 1962, el químico Robert A. Rightmire, de la compañía Standard Oil Company of Ohio (SOHIO), es atribuido como el inventor del formato del dispositivo utilizado actualmente. Junto a su compañero en SOHIO Donald L. Boos. En 1970 formaron las bases para cientos de patentes subsecuentes y artículos cubriendo los aspectos tecnológicos de los capacitores electroquímicos (supercapacitores) [6].

En 1970, Conway reconoció que las reacciones redox pueden ocurrir en las cercanías de la superficie de un electrodo apropiado [7], lo que genera un mayor almacenamiento de carga.

Nuevas tecnologías respecto a los materiales y los electrolitos son utilizadas para el mejoramiento de las propiedades de estos dispositivos. Las futuras generaciones de supercapacitores tienen la expectativa de acercarse a la energía específica de las actuales baterías de ion-litio, manteniendo su potencia específica [8].

1. Plumer, B. (2019) 'Carbon Dioxide Emissions Hit a Record in 2019, Even as Coal Fades', *The New York Times*, p. 202019. Available at: <https://www.nytimes.com/2019/12/03/climate/carbon-dioxide-emissions.html>.
2. Pérez, D. (2017) 'La gran conquista de la energía limpia', *El Español*, p. 20170208.
3. Manthiram, A., Fu, Y. and Su, Y. S. (2013) 'In charge of the world: Electrochemical energy storage', *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(8), pp. 1295–1297. doi: 10.1021/jz4006652.
4. Pandolfo, T. et al. (2013) *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. 1A edn. Edited by François Béguin and E. Frąckowiak. Weinheim: Wiley-VCH.
5. Bagotsky, V. S. (2006) *Fundamentals of electrochemistry*. 2A edn. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.
6. Miller, J. R. (2007) 'HISTORY OF TECHNOLOGY A brief history of supercapacitors', *Technology*, 539–543, p. 5097. Available at: <https://web.archive.org/web/20140106032318/http://www.cantecsystems.com/ccrdocs/brief-history-of-supercapacitors.pdf>.
7. Chen, K. and Xue, D. (2014) 'An Era of Powerful Supercapacitors: Materials Science and Engineering toward the System-Level Design of Ionic Supercapacitor Electrode and Electrolyte', *Annals of Materials Science & Engineering*, 1(1), pp. 1–3.
8. Simon, P. and Gogotsi, Y. (2008) 'Materials for electrochemical capacitors', *Nature Materials*, 7 |, pp. 845–854. doi: 10.1038/nmat2297.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar, a través de la síntesis hidrotérmica, materiales del tipo redes metal-orgánica (metal-organic framework, “MOF”) usando cobalto como centro metálico de coordinación, con el fin de utilizarlos en el almacenamiento de energía, específicamente como supercapacitores.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los materiales de cobalto con 5 diferentes ligandos orgánicos.
- Obtener información de la composición química, propiedades estructurales y texturales, así como de la estabilidad térmica de las MOFs, utilizando las técnicas de espectroscopia de emisión óptica, difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico y fisisorción de N₂
- Elaborar electrodos modificados con cada uno de los MOFs para emplearlos como electrodos de trabajo.
- Adquirir información sobre la respuesta electroquímica de las MOFs sintetizadas, utilizando las técnicas de voltametría cíclica y cronopotenciometría.
- Obtener los valores de la capacitancia específica (F/g) de los distintos materiales en soluciones electrolíticas de NaOH, KOH y LiOH y relacionar el efecto del ligando.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Capacitores electroquímicos

Los capacitores electroquímicos, también llamados supercapacitores o ultracapacitores, almacenan energía utilizando, ya sea la adsorción de iones o por reacciones redox rápidas en la superficie. Estos pueden complementar o reemplazar a las baterías para el almacenamiento de energía cuando se requiere una distribución o consumo de alta potencia. Estos dispositivos se pueden cargar o descargar a muchas mayores velocidades que las baterías, pudiendo tener cargas y descargas completas en segundos [1].

Como se ve en la Figura 1.1, los capacitores electroquímicos tienen ventaja en la potencia específica (por masa de material) sobre las baterías y celdas de combustible, sin embargo, poseen menor energía específica que las baterías y celdas de combustible.

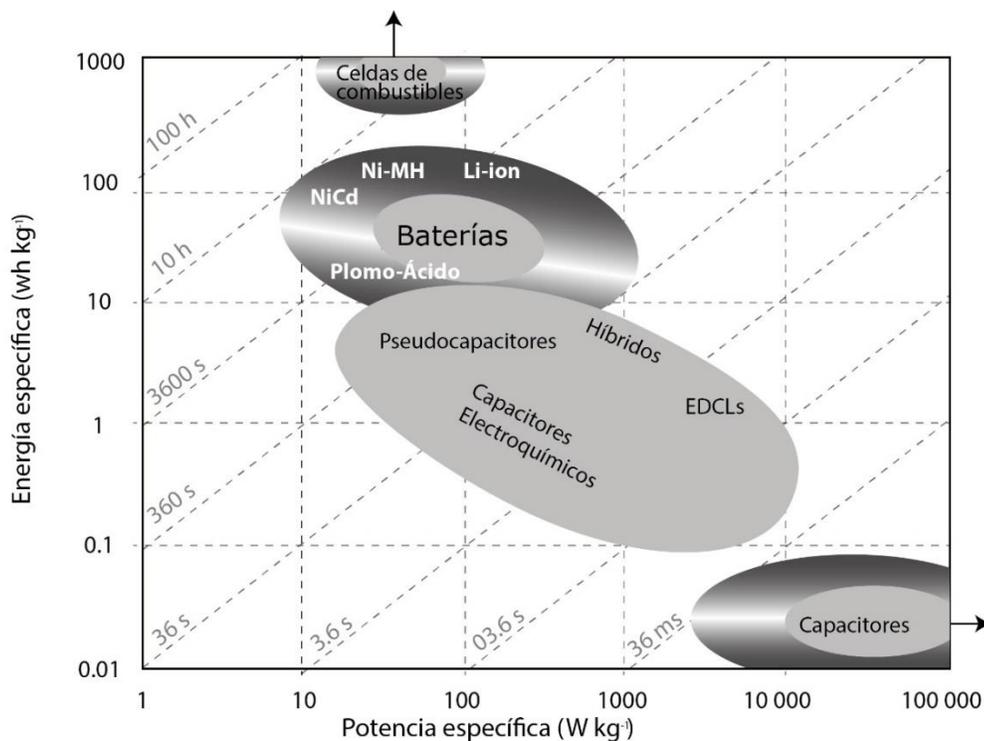


Fig. 1.1 Comparación entre dispositivos electroquímicos y capacitores comunes [2].

El funcionamiento de los supercapacitores se basa en el fenómeno de la carga y descarga sobre la superficie de la interfase electrodo/electrolito. Esta interfase es de gran área superficial, usualmente usando materiales de carbón porosos o algunos óxidos metálicos.

Los supercapacitores contienen electrodos con mayor área superficial y dieléctricos más delgados (definido por el espesor de la doble capa eléctrica) que los capacitores comunes, dando como resultado un incremento de la capacitancia y energía por un factor de 10,000 o

más. Los supercapacitores pueden dar capacitancias tan grandes como decenas, cientos e incluso miles de faradios por dispositivo [2].

En general, las ventajas de los supercapacitores sobre las baterías son [3]:

- Carga y descarga rápida del dispositivo.
- Mayor ciclo de vida.
- Alta eficiencia (energía en la carga ~ energía en la descarga).
- Carga o descarga completa sin afectar el desempeño o tiempo de vida.

1.2 Principios de capacitancia

Un capacitor está formado por dos conductores, los cuales, al estar cargados, tienen cada uno una carga igual y de signo contrario, lo que genera una diferencia de potencial entre los conductores (Figura 1.2). La carga (Q) almacenada entre los dos conductores es directamente proporcional a la diferencia de potencial entre ellos [4]:

$$Q \propto \Delta V$$

Con lo cual, se puede establecer una constante de proporcionalidad llamada capacitancia:

$$C \equiv \frac{Q}{\Delta V}$$

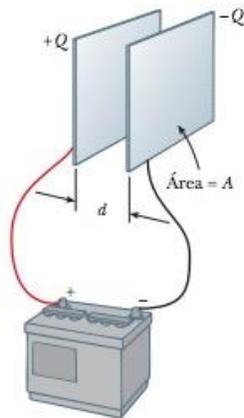


Fig. 1.2 Representación de un capacitor de placas paralelas [4].

Para un capacitor de placas paralelas, la capacitancia es:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D}$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ_r es la constante dieléctrica, A es el área de cada placa y D es la distancia entre las placas (ancho del dieléctrico). Por lo cual, un aumento en el área superficial de los electrodos y un dieléctrico muy delgado generaría un incremento en la capacitancia de los dispositivos.

1.2.1 Circuitos capacitivos

De acuerdo con la Figura 1.3, los capacitores en serie C_1 y C_2 tienen la misma carga y tienen una diferencia de potencial $\Delta V_1=Q/C_1$ y $\Delta V_2=Q/C_2$. El voltaje total es la suma de cada voltaje individual, por lo tanto, la capacitancia equivalente para un circuito en serie es [5]:

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 = Q \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)$$

$$\therefore \frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

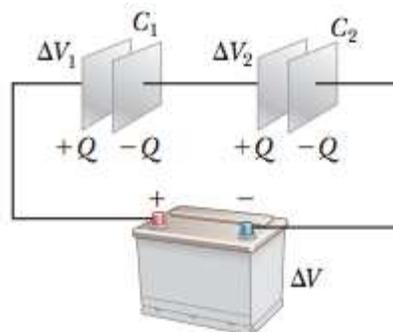


Fig.1.3 Capacitores en serie [4]

Lo anterior es aplicable para “n” capacitores en serie.

1.3 Procesos farádicos y no farádicos

En una celda electroquímica, la reacción química se realiza por el paso de una corriente eléctrica. Específicamente, la reacción se lleva a cabo en la región interfacial (interfase electrodo/solución electrolítica), provocando una reducción o una oxidación de la especie química [6]. Lo anterior es conocido como procesos farádicos (gobernados por las leyes de Faraday) y siempre involucran una transferencia de carga entre la interface electrodo/solución electrolítica (reacción redox).

Los procesos no farádicos suceden cuando no existen reacciones redox en la celda electroquímica. Las reacciones electroquímicas pueden inhibirse porque los electrones no tienen la energía suficiente para traspasar la barrera de energía potencial en la interface (razones termodinámicas) o porque la reacción de transferencia de electrones no es lo suficientemente rápida en la escala de tiempo del proceso (razones cinéticas) [7].

1.4 Clasificación de los supercapacitores y sus propiedades

Los capacitores de este tipo se dividen según su manera de almacenar energía eléctrica en:

- Supercapacitores de doble capa eléctrica (EDLC).
- Supercapacitores pseudocapacitivos (PsC).
- Supercapacitores híbridos.

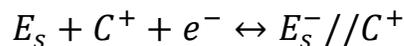
1.4.1 Supercapacitores de doble capa eléctrica (EDLC)

Los supercapacitores de doble capa eléctrica tienen su principio de funcionamiento en la capacitancia de la doble capa eléctrica. El proceso presente en un supercapacitor de doble capa se puede representar como [8]:

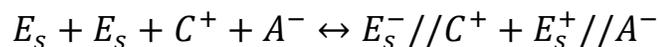
- Electrodo positivo:



- Electrodo negativo:



- Proceso global:



Donde E_s es la superficie del electrodo, A^- y C^+ son el anión y el catión del electrolito después de su disociación, respectivamente, // representa la carga acumulada en los dos sitios de la doble capa eléctrica.

En el transcurso de la carga, los electrones se mueven del electrodo positivo hacia el negativo por la vía de una fuente externa de energía y los iones presentes en el seno del electrolito se mueven hacia los electrodos.

Los procesos de carga y descarga de un supercapacitor de doble capa eléctrica son no farádicos debido a que no hay una transferencia de carga entre la interface electrodo/electrolito; los electrones presentes solo están en los electrodos.

Al realizar una voltametría cíclica de un EDLC, se puede apreciar que, al variar el potencial de electrodo dentro de la ventana electroquímica, la corriente medida en el electrodo de trabajo permanece constante, ya que tiene el comportamiento de un electrodo polarizado idealmente (Figura 1.4).

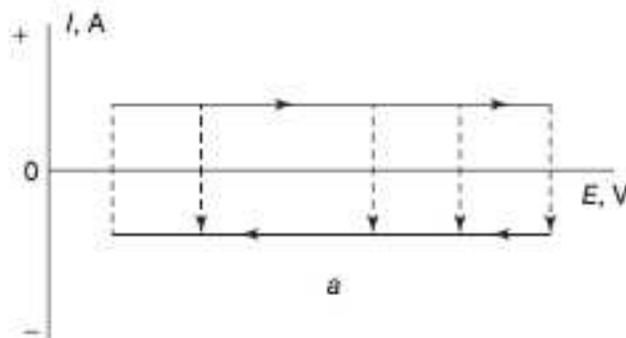


Fig.1.4 Voltametría cíclica ideal de un EDLC [8].

En la Tabla 1.1 se presentan algunas propiedades de los materiales más usados en los EDLC:

Tabla 1.1 Capacitancia específica de los materiales más usados como EDLC [2]:

Material del electrodo	SA (m ² g ⁻¹)	C (F g ⁻¹)		
		Acuoso	Orgánico	Líquidos iónicos
Carbones activados	1000-3000	200-400	100-150	100-150
Carbones templados	500-2500	120-350	120-135	150
Nanotubos de carbono	120-500	20-180	20-80	20-45
Carbones derivados de carburos	1000-1600	-	100-140	100-150
Negros de carbón	250-2000	<300	-	-
Aerogeles/Xerogeles	400-1000	40-220	<160	-

SA= Área específica

1.4.1.1 Modelos de la doble capa eléctrica

- Helmholtz (1879) [9]:

El primer modelo de la doble capa eléctrica considera el orden de cargas positivas y negativas como modelos rígidos en los dos lados de la doble capa (*capa compacta*).

Este modelo es comparable a un capacitor de placas paralelas. Una placa estaría formada en el área de contacto metal/solución, mientras la otra placa estaría formada por los iones de cargas opuestas ligadas al electrodo presentes en la solución (Figura 1.5).

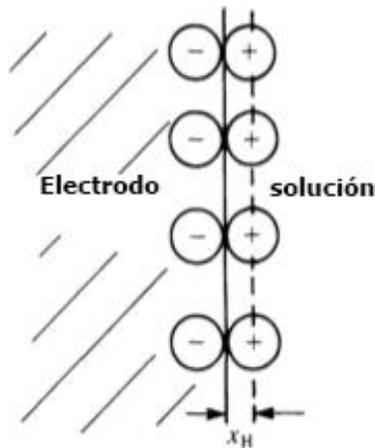


Fig. 1.5 Modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica. x_H es la distancia de menor aproximamiento [9].

- Gouy-Chapman (1910-1913) [9]:

En este modelo, la doble capa no sería compacta, sino de grosor variable. Los iones tienen libertad de movimiento. Esto es llamado la *doble capa de difusión* (Figura 1.6).

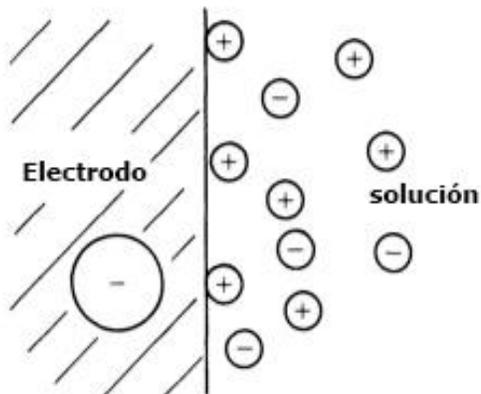


Fig. 1.6 Modelo de Gouy-Chapman [9].

- Stern (1924) [9]:

Stern combinó el modelo de Helmholtz y el de Gouy-Chapman. Él consideró que la doble capa estaba formada por la capa compacta de iones al lado del electrodo seguido por la capa de difusión extendida hasta el seno de la solución. En este modelo existen iones adsorbidos al electrodo (fisisorción) (Figura 1.7).

En términos matemáticos, esto es equivalente a dos capacitores en serie:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}$$

Donde C_{dl} es la capacitancia equivalente de la doble capa, C_H es la capacitancia de la capa interna y C_{diff} es la capacitancia de la capa difusa.

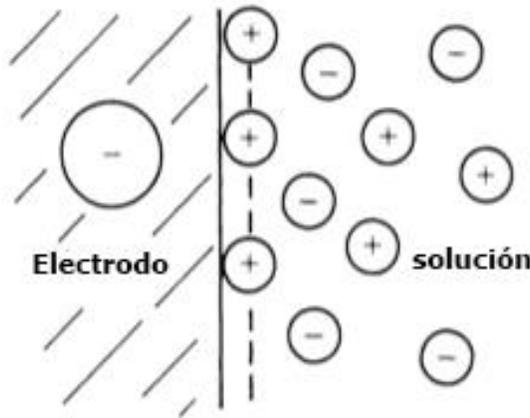


Fig. 1.7 Modelo de Stern. La línea punteada vertical separa la capa compacta y la capa difusa [9].

- Grahame, Bockris, Devanathan y Müller [6]:

Grahame propuso la existencia de iones que, al perder su solvatación, se adsorben específicamente (unión fuerte), acercándose más al área del electrodo. Estos iones pueden tener la misma carga o la carga opuesta a la del electrodo.

Brockris y colaboradores descubrieron que existe una interacción entre el electrodo y los dipolos del solvente, siendo estos orientados de acuerdo con la carga del electrodo. Estos dipolos forman una capa en conjunto con los iones adsorbidos específicamente.

Por lo tanto, como se muestra en la Figura 1.8, existe una *capa interna (capa compacta, de Helmholtz o de Stern)* que contiene las moléculas del solvente, al igual que los iones específicamente adsorbidos y algunas veces otros componentes o moléculas que pueden formar parte de la reacción o ser inertes. A una distancia " x_1 " se encuentra el llamado plano interno de Helmholtz (IHP, por sus siglas en inglés), que es la localización de los centros

eléctricos de los iones específicamente adsorbidos, al igual que la localización de las moléculas del solvente que interactúan con el electrodo. También existe, a una distancia “ x_2 ”, el plano externo de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés), que es donde se encuentran los centros de los iones solvatados más próximos al electrodo. Estos iones se suelen decir que son iones no adsorbidos específicamente.

σ^l y σ^d representan la densidad de carga total de los iones específicamente adsorbidos en la capa interna y el exceso de densidad de carga en la capa de difusión, en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente. ϕ^M es el potencial electrostático absoluto del metal, ϕ^1 el potencial electrostático de los iones específicamente adsorbidos en la capa interna y ϕ^2 el de la capa de difusión.

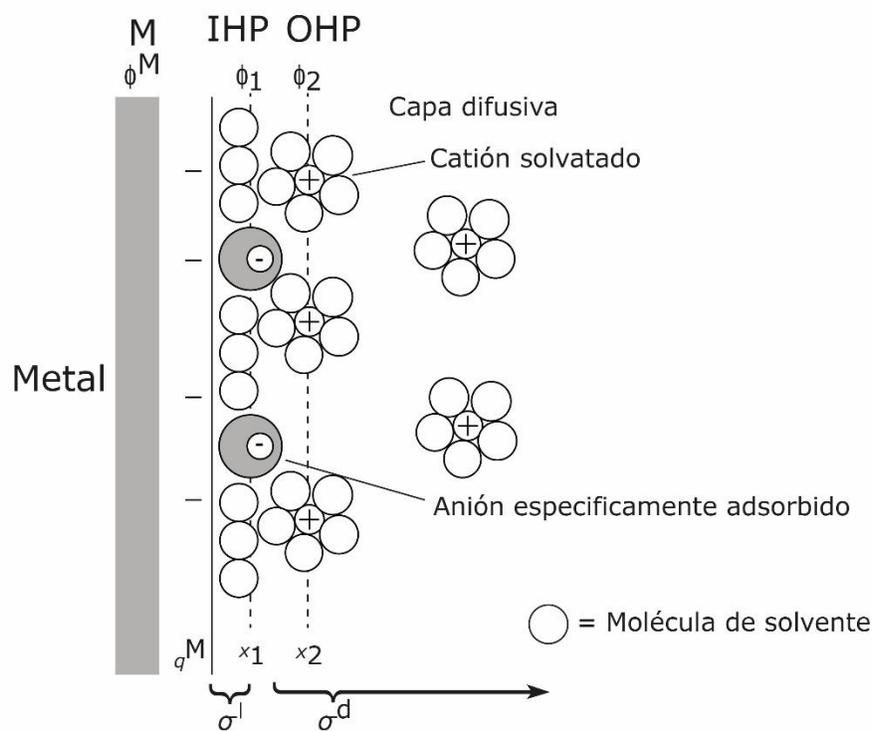


Fig. 1.8 Modelo actual de la doble capa eléctrica [6]

1.4.2 Supercapacitores pseudocapacitivos

En los electrodos del tipo pseudocapacitivo ocurren procesos farádicos, quasi-reversibles de manera rápida, esto es, ocurren cargas y descargas con reacciones redox.

En un PsC (Capacitor pseudocapacitivo) los electrodos son manufacturados con una gran área específica.

La pseudocapacitancia, a través de las reacciones electroquímicas, y la capacitancia de la doble capa contribuyen a la capacitancia de estos materiales. Por regla general, los PsC tienen mayor capacitancia específica que los EDLC.

En la Figura 1.9 se observa el comportamiento de una voltametría cíclica de un PsC. Se visualiza la polarización del electrodo debido al proceso farádico.

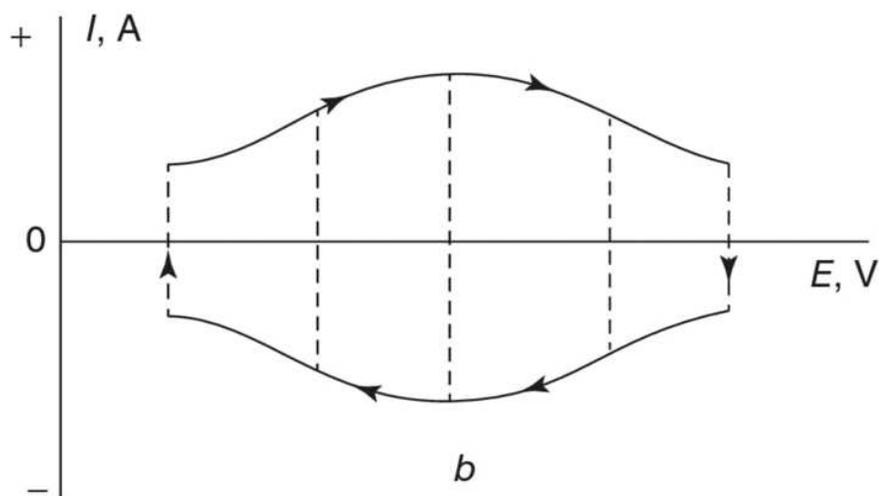


Fig. 1.9 Voltametría cíclica ideal de un PsC [8].

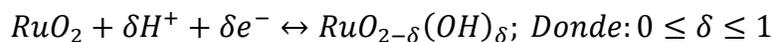
Anteriormente, los materiales más estudiados para su uso como electrodos para supercapacitores del tipo pseudocapacitivo han sido los óxidos de los metales de transición y algunos polímeros conductores como la Polianilina (PANI), el Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y el Polipirrol (PPy).

En la Tabla 1.2 se muestran las capacitancias de algunos materiales utilizados como electrodos en dispositivos PsC:

Tabla 1.2 Capacitancia específica de algunas muestras de materiales pseudocapacitivos [10]:

Material	Rango de voltaje (V)	Capacitancia (F/g)
NiO	0.7	100-3000
RuO₂	1.4	350-1500
MnO₂	0.9	150-1200
Fe₃O₄	0.9	75
V₂O₅	0.8	170
PANI	0.8	115-1000
PEDOT	0.8	60-250
PPy	0.8	150-420

Como se mencionó anteriormente, los materiales pseudocapacitivos presentan reacciones redox. Un ejemplo sería el mecanismo de la carga del óxido de rutenio, en una solución electrolítica [2]:



1.4.3 Supercapacitores híbridos

Los sistemas híbridos ofrecen una alternativa atractiva a los PsC o EDLC, al combinar un electrodo tipo batería (fuente de energía) con un electrodo tipo capacitor (fuente de potencia) en la misma celda electroquímica. Una combinación apropiada puede incluso incrementar el voltaje de la celda, ayudando a tener una mejora en las densidades de energía y potencia.

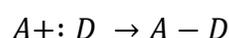
Actualmente, existen dos diferentes enfoques a los sistemas híbridos: (i) electrodos tipo pseudocapacitivos, tales como los óxidos metálicos, con electrodos capacitivos de carbón y (ii) electrodos de inserción de litio con electrodos capacitivos de carbón.

En la mayoría de los casos, el electrodo farádico conduce a un incremento en la densidad de energía a un costo de ciclabilidad. Esto es sin duda el mayor inconveniente para los dispositivos híbridos en comparación con los EDLC y es importante evitar transformar un buen supercapacitor en una batería mediocre [1].

1.5 Redes metal-orgánicas

1.5.1 Química de coordinación

A diferencia de un enlace covalente común, los enlaces de coordinación, también llamados enlaces dativos, son los que se originan de la donación de un par de electrones libres de un solo átomo a un orbital vacío de otro átomo:



Donde A es el aceptor y D el donador. Una vez formado, este enlace es indistinguible de un enlace covalente estándar.

En los compuestos de coordinación, es posible identificar un átomo (o ion) central o nuclear que no está solo unido a un solo átomo (o ion) a través de un enlace coordinado, sino a varios de estos. El átomo central es un *metal o metaloide* (semimetal) y los donadores de electrones se conocen como *ligandos*. Los ligandos rodean y donan, por lo menos, un par de electrones al átomo central [11]. Por ejemplo, en la Figura 1.10 se visualiza un complejo de coordinación neutro de cobalto. En este caso, los ligandos son 3 átomos de cloro y 3 moléculas de amoníaco, mientras que el átomo central es el cobalto.

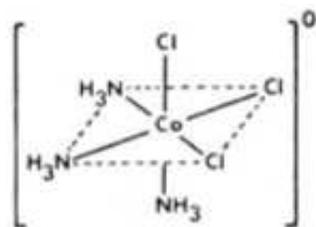


Figure 1.10 Coordinación de un átomo de cobalto (III) [12]

1.5.2 Redes metal-orgánicas (MOF)

Las redes metal orgánicas, *MOF* (*metal organic-frameworks*), son compuestos de coordinación con geometría 1D, 2D o 3D. Tienen estructura modular, lo que ofrece enorme diversidad estructural y amplias posibilidades de estructuras.

Suelen ser altamente cristalinos y porosos, con tamaños de cavidades que varían de microporos a mesoporos. Su área superficial puede tener valores de hasta 1,000-10,000m²/g. [13-15].

Estos materiales se constituyen al unir unidades que contienen un metal, las llamadas unidades secundarias de construcción (*SBU*s, por sus siglas en inglés), con ligandos orgánicos, usando enlaces fuertes (síntesis reticular) [16]. Los *SBU*s son clústeres polinucleados que contienen un metal o metaloide.

En la Figura 1.11 se ejemplifica la síntesis de dos MOFs. Para un mismo clúster de cobre, se sintetizan diferentes MOFs utilizando dos diferentes ligandos. Se visualiza como diferentes ligandos producen estructuras diferentes y tamaños de poros diferentes (representados por la esfera amarilla). Esto ejemplifica la flexibilidad de producir estructuras y poros diferentes al modificar los ligandos [15].

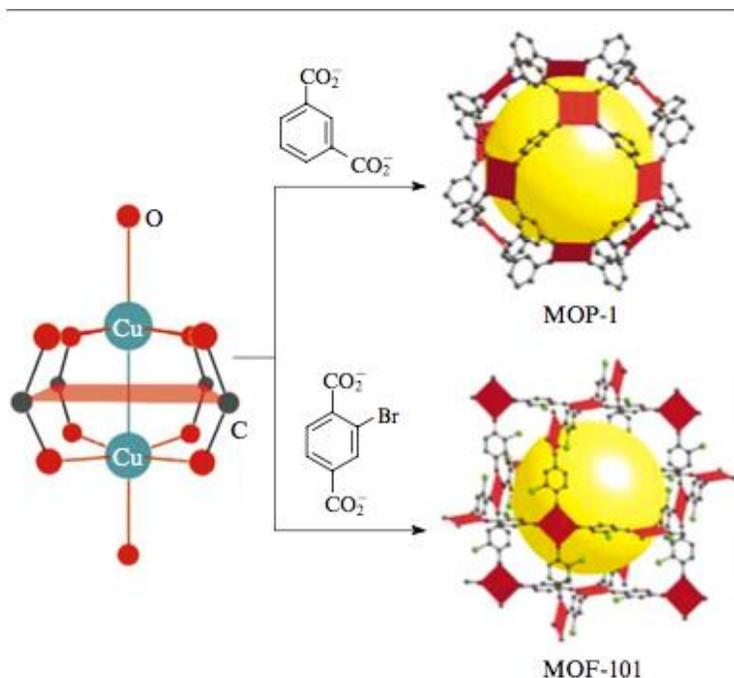


Figura 1.11 Ejemplo de redes metal-orgánicas con Cu como centro de coordinación y dos ligandos diferentes[15].

1.5.3 Métodos de síntesis de las MOFs

Usualmente, las MOFs se cristalizan a partir de soluciones que contienen agua y, especialmente, solventes orgánicos. Después de llevar a cabo las reacciones de síntesis, los solventes, en conjunto con residuos sin reaccionar, llenan los poros, por lo que se requiere la purificación del producto. La purificación suele hacerse al tratar el producto con solvente a temperaturas relativamente elevadas.

A continuación, se presentan los principales métodos de síntesis [15]:

- Síntesis solvotermal:

Se realiza a la temperatura del punto de ebullición del solvente o, en algunos casos, incluso mayor a esta. Se utilizan reactores cerrados especiales, a presiones elevadas causadas por los vapores del solvente o por una bomba. Se requieren equipos especiales como autoclaves o contenedores sellados. La duración del proceso suele ser largo (pudiendo llegar a durar semanas o incluso meses).

Con este tipo de síntesis se obtiene un mayor rendimiento de reacción y mejor cristalización del producto en comparación a la síntesis no-solvotermal. Otra ventaja es la posibilidad de control total de las condiciones de la síntesis debido al mayor periodo de tiempo de reacción, por lo que se pueden desarrollar protocolos de reproducibilidad.

Para el tipo de síntesis que utiliza agua como solvente, se le suele referir a esta como síntesis hidrotermal.

- Síntesis no-solvotermal:

Ocurre debajo del punto de ebullición del solvente en matraces abiertos a la atmósfera. Se debe tener en cuenta el pH y la temperatura para obtener el mayor rendimiento de reacción. No requiere equipamiento complejo y puede llevarse a cabo incluso a temperatura ambiente.

- Síntesis por microondas:

Numerosos experimentos han demostrado que la síntesis con microondas requiere menor tiempo de reacción. Por este método de síntesis se ha reducido el tiempo de síntesis del MIL-100 de 96 a 4 horas.

Las microondas conducen al calentamiento del sistema a través de la acción de estas en las moléculas polares y en los iones libres, ya que estas moléculas y iones libres interactúan con el campo magnético de estas ondas. Las moléculas polares y los iones libres se tratan de alinear con el campo magnético oscilante. Si el sistema es una solución electrolítica, una corriente eléctrica es generada y, entonces, ocurre el calentamiento debido a la resistencia eléctrica.

Otro factor que incrementa el rendimiento de la reacción es el periodo de oscilación en el que la onda transfiere su energía al sistema, el cual es 10^{-9} s. El tiempo requerido para la transición de una molécula que absorbió esta energía, desde el estado excitado al equilibrio, es de 10^{-5} s. Entonces, las microondas aportan energía a la molécula más rápido que la velocidad en que la molécula la transfiere al medio, por lo que el sistema está en un constante estado de desequilibrio y tiene una reactividad mejorada.

Este método requiere un solvente que sea capaz de absorber la energía proporcionada por las microondas y ser capaz de convertir esta energía en calor. Disolventes como etilenglicol, etanol, ácido fórmico, metanol, DMF, entre otros son mejores que el agua en dicho requerimiento.

También se requiere un contenedor de volumen apropiado o mezclar la muestra caliente, esto debido a que las microondas tienen una determinada profundidad de penetración.

- Síntesis electroquímica:

Los iones metálicos son proporcionados a la mezcla reactiva, que contiene las moléculas de los ligandos disueltos y un electrolito, a través de la disolución del ánodo. Esto evita la formación de aniones en el transcurso de la reacción y también sirve para

iniciar un proceso continuo que es esencial para la producción de relativamente mayores cantidades de la MOF.

Se requieren solventes próticos (que tiene un hidrógeno enlazado a un oxígeno, nitrógeno o flúor) para prevenir la deposición de los cationes metálicos en el cátodo.

- Síntesis mecanoquímica:

Es el tipo de síntesis en la que las reacciones entre sólidos son iniciadas solo por la energía mecánica, como la proporcionada por el fresado en un molino de bolas. Permite llevar a cabo reacciones de forma rápida, con alto rendimiento, con poco o nulo solvente. Las síntesis por este método, generalmente, tienen una duración de algunos minutos.

A pesar de no haber una teoría general que explique el proceso fisicoquímico que ocurre en las reacciones del tipo mecanoquímica, existen dos enfoques que podrían hacerlo: el modelo de punto caliente (Hot-spot) y el modelo de plasma-magma.

El modelo hot-spot considera el contacto de dos superficies sólidas expuestas al tratamiento mecanoquímico. Las distorsiones locales del área de materiales dúctiles, con áreas de aproximadamente 1 m^2 , llevan a un incremento brusco de temperatura, mayor a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, en un punto (spot) que dura 10^{-3} - 10^{-4} s. Para materiales quebradizos, se consideran procesos algo diferentes que conducen al calentamiento local, a saber, la formación de puntos calientes en los extremos de las grietas que se van generando y propagando en el proceso.

El modelo de plasma-magma considera el proceso que ocurre directamente en el punto de contacto de las partículas colisionando. Según este modelo, la temperatura local en dichos puntos de contacto puede exceder $10,000^\circ\text{C}$ debido a la formación instantánea de plasma y la extensa liberación de energía, incluyendo la emisión de electrones libres.

Al parecer estas teorías no son aplicables a la síntesis mecanoquímica de las MOFs, ya que las altas temperaturas llevarían a la descomposición de los componentes orgánicos y los productos. Sin embargo, en un carácter local estricto de esta “explosión” de temperatura y su extremadamente poca duración puede iniciar la reacción entre los componentes molidos en lugar de llevarlos a la degradación.

- Síntesis sonoquímica:

El impacto de los ultrasonidos en los líquidos y sistemas coloidales es causado principalmente por la cavitación. La cavitación es el fenómeno de la formación de vapor y la liberación de aire, causado por la disminución de presión en un líquido cuando una onda acústica de alta intensidad se propaga a través de él.

La disminución de la presión lleva a la liberación de aire disuelto en el líquido y a la formación de huecos de gas, cavidades. La presión en las cavidades es mayor que la presión de saturación de vapor. La cavidad se forma desde un núcleo, crece hasta un tamaño finito y colapsa. Lo anterior dura unos pocos milisegundos. Burbujas microscópicas son el núcleo

para la formación de las cavidades. Estas se forman en pequeñas aberturas en la superficie de los recipientes y/o en la interfase de las partículas suspendidas. Cuando se da el colapso de las burbujas se presentan un incremento significativo en la temperatura y altas diferencias de presión en el líquido que rodea la burbuja.

En las reacciones químicas, las burbujas actúan como un agitador, produciendo un incremento del área de contacto entre los reactivos, además, los efectos térmicos y de diferencia de presión promueven la desintegración de los agregados de partículas, lo que también incrementa el área de contacto.

Sin embargo, lo anterior puede llevar a cambios más drásticos como remover la adsorción y la “capa de solvatación” de la superficie de los materiales, como también a la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas. También se debe tener en cuenta que los solventes volátiles no son muy aptos para este método de síntesis, ya que la alta presión de vapor dentro de las burbujas mitiga los efectos que acompañan la implosión de la burbuja.

La principal ventaja de este método es la reducción del tiempo de síntesis, en algunos casos de 90 min o menos.

1.5.4 Aplicaciones de las MOFs

Debido a las propiedades de las MOFs, se espera que en un futuro cercano, estos materiales jueguen un rol importante en varios campos tales como [15]:

- a) Separación y purificación de gases: La adsorción selectiva de H_2 , CO_2 , CH_4 , O_2 , así como la separación de hidrocarburos y purificación de contaminantes tóxicos presentes en el aire.
- b) Separación de fases líquidas para la adsorción y el almacenamiento de diferentes gases y líquidos.
- c) Adsorber y neutralizar gases tóxicos y vapores.
- d) Liberación controlada de medicamentos.
- e) Desarrollo de materiales ópticos y luminiscentes, materiales fotoactivos y materiales magnéticos.
- f) Desarrollo de materiales conductores iónicos y protónicos de estado sólido, semiconductores y sensores.
- g) Desarrollo de diferentes catalizadores y fotocatalizadores.
- h) Creación de materiales para las reacciones de intercambio iónico.

También, se están llevando a cabo investigaciones de estos materiales para aplicaciones energéticas. Algunos ejemplos son [17]:

- a) Catálisis de hidruros en fase líquida para la generación de hidrógeno.
- b) Conversión de energía solar: Producción fotocatalítica de hidrógeno en la reacción de evolución de hidrógeno, reducción fotocatalítica de CO₂ y la conversión fotoeléctrica.
- c) Almacenamiento y conversión de energía eléctrica: Las MOFs son materiales potenciales para electrolitos y electrodos catalíticos en celdas de combustible para conductores de protones a bajas y altas temperaturas. También para sustituir a los catalizadores de platino en la reacción de reducción de oxígeno. Como materiales para supercapacitores, baterías de ion-litio y baterías del tipo Li-O₂ y Li-S.

1.6 Supercapacitores basados en materiales tipo MOFs

Las MOFs han sido estudiadas previamente para ser utilizados como materiales en los electrodos de los supercapacitores. Estos pueden ser utilizados como precursores para preparar óxidos metálicos porosos, carbones porosos o composites. Debido a que tienen estructuras únicas que incorporan posibles centros redox pseudocapacitivos, también pueden ser utilizados directamente. Sin embargo, las MOFs deberían ser consideradas de éxito limitado debido a su baja conductividad y al posible impedimento a la inserción de los iones, ya que esto depende del tamaño de los poros del material [18].

Algunos resultados de las MOFs, utilizadas como electrodos para supercapacitores se presentan en la Tabla 1.3:

Tabla 1.3 Capacitancia de algunas MOFs [19]:

MOF	SA (m ² g ⁻¹)	SR (mVs ⁻¹)	CD (A g ⁻¹)	C (F g ⁻¹)	Electrolito
Co8-MOF-5	2900	25	-	0.49	0.1M TBAPF ₆ /ACN
Co-MOF-71	-	-	0.6	206.72	1 M LiOH
Co-BDC	9.09	10	-	131.8	0.5 M LiOH
Co-NDC	20.29	10	-	147.3	0.5 M LiOH
Co-BPDC	138.35	10	-	179.2	0.5 M LiOH
Ni-MOF	148	5	-	634	6 M KOH
Ni₃(btc)₂·12H₂O	-	-	1	726	2 M KOH
Ni-MOF	186.8	-	1	1698	6 M KOH
MIL-100 (Fe)	-	5	-	39	0.1 M K ₂ SO ₄

SA= Área específica, SR= Velocidad de barrido, CD= Densidad de corriente, C=capacitancia.

Referencias

1. Simon, P. and Gogotsi, Y. (2008) 'Materials for electrochemical capacitors', *Nature Materials*, 7 |, pp. 845–854. doi: 10.1038/nmat2297.
2. Pandolfo, T. *et al.* (2013) *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. 1A edn. Edited by François Béguin and E. Frąckowiak. Weinheim: Wiley-VCH.
3. Miller, J. R. and Burke, A. F. (2008) 'Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications', *Electrochemical Society Interface*, 17(1), pp. 53–57.
4. Serway, R. . and Jewett, J. . (2014) *Physics for Scientist and Engineers with Modern Physics*. 9A edn. Boston: CENGAGE Learning.
5. Gutiérrez, J.L. (1980). *Enciclopedia científica cultural "Física superior II"*. Barcelona, España: Cultural S.A. de ediciones.
6. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001) *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*. 2A edn. New York: JOHN WILEY & SONS, INC.
7. Skoog, D. A., Holler, F. J. and Crouch, S. R. (2008) *Principios de análisis instrumental*. 6A edn. Distrito Federal: CENGAGE Learning.
8. Bagotsky, V. S., Skundin, A. M. and Volkovich, Y. M. (2015) *ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES, Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. 1A edn. New Jersey: John Wiley & Sons.
9. Brett, Christopher M.A.Oliveira Brett, A. M. (1993) *ELECTROCHEMISTRY: Principles, Methods, and Applications*. 1A edn. Oxford: OXFORD UNIVERSITY PRESS.
10. Yu, A., Chabot, V. and Zhang, J. (2013) *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications*. 1A edn, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. 1A edn. Boca Raton: CRC Press.
11. Lawrance, G. A. (2010) *Introduction to Coordination Chemistry*. 1A edn, *Introduction to Coordination Chemistry*. 1A edn. West Sussex: John Wiley & Sons.
12. Mickey, C. D. (1981) 'Chemical principles revisited: Some aspects of coordination chemistry', *Journal of Chemical Education*, 58(3), pp. 257–262. doi: 10.1021/ed058p257.
13. Morel, F. L. *et al.* (2015) *CHEMISTRY OF ORGANO-HYBRIDS: Synthesis and Characterization of Functional Nano-Objects*. 1A edn. Edited by B. Charleux, C. Copéret, and E. Lacôte. New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC.
14. Chen, Y. and Ma, S. (2014) *METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS*. 1A edn. Edited by L. R. MacGillivray and C. M. Lukehart. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
15. Butova, V. V *et al.* (2016) 'Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization', *Russian Chemical Reviews*, 85(3), pp. 280–307. doi: 10.1070/rcr4554.
16. Furukawa, H. *et al.* (2013) 'The chemistry and applications of metal-organic frameworks', *Science*, 341(6149). doi: 10.1126/science.1230444.
17. Wang, H. *et al.* (2017) 'Metal-Organic Frameworks for Energy Applications', *Chem*. Elsevier Inc., 2(1), pp. 52–80. doi: 10.1016/j.chempr.2016.12.002.

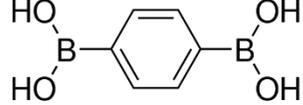
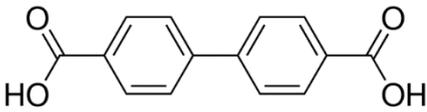
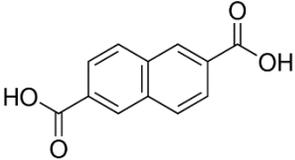
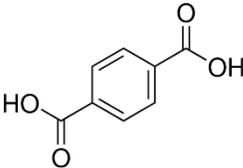
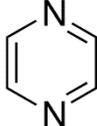
18. Yang, J. *et al.* (2014) 'Metal-organic frameworks: A new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode', *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry, 2(39), pp. 16640–16644. doi: 10.1039/c4ta04140b.
19. Zheng, S., Xue, H. and Pang, H. (2018) 'Supercapacitors based on metal coordination materials', *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V., 373, pp. 2–21. doi: 10.1016/j.ccr.2017.07.002.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las redes metal orgánicas de cobalto

Por el método hidrotermal, se prepararon 5 MOFs utilizando cobalto como centro metálico de coordinación, utilizando los siguientes ligandos:

Ácido benceno-1,4-diborónico (BB₂A₂)	
Ácido bifenilo-4,4'-dicarboxílico (BiA₂)	
Ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (NA₂)	
Ácido tereftálico (Tp)	
Pirazina (Py)	

El centro metálico de cobalto es obtenido del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se utilizó trietilamina para desprotonar a los ligandos.

Cada red metal orgánica se nombró, de acuerdo con el ligando, como:

- **Co-BB₂A₂**
- **Co-BiA₂**
- **Co-NA₂**
- **Co-Tp**
- **Co-Tp-Py**

- Preparación:

Se prepararon las 5 MOFs utilizando el procedimiento de la ampollita sellada al vacío [1], el cual consistió en mezclar cantidades equimolares (1 mmol) de cada ligando y de nitrato de cobalto hexahidratado en 10 mL de agua ultra pura de tipo 1 (agua miliq), con un exceso de trietilamina, usando 2 mmoles de esta. La mezcla se mantuvo con agitación durante 30 minutos para luego agregarse a las ampollitas de vidrio (Figura 2.1).



Fig. 2.1 Ampollitas con las mezclas en la preparación de materiales Co-MOF.

Utilizando el arreglo instrumental de la Figura 2.2, se sellaron las ampollitas empleando nitrógeno, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación. Primero se colocaron las ampollitas, conteniendo la mezcla, en un recipiente con nitrógeno líquido, enseguida se abrió la línea de vacío. Se introdujo nitrógeno gaseoso a las ampollitas y se volvió a abrir la línea de vacío. Finalmente, las ampollitas se sellaron a la flama.

Las ampollitas selladas se colocaron dentro de un contenedor de metal, posteriormente se colocaron dentro de una estufa a 50 °C, incrementado gradualmente la temperatura 25 °C cada 10 min hasta llegar a 150 °C y finalmente, las ampollitas se dejaron en la estufa por 48 h.

Después de las 48 h de la reacción, se rompieron las ampollitas, se filtró la suspensión y se enjuagó el sólido obtenido (producto) con agua desionizada tibia (60°C, aproximadamente) durante 2 días para eliminar las impurezas que este pudiera presentar. Finalmente, se secaron los sólidos a temperatura ambiente.



Fig. 2.2 Montaje para el sellado a vacío de las ampolletas para la síntesis de materiales tipo MOF.

2.2 Caracterización de las redes metal-orgánicas

2.2.1 Determinación de la concentración del centro metálico de la MOF (ICP-OES)

La radiación electromagnética interacciona con la materia generando diferentes tipos de respuestas, dependiendo de la energía que la radiación electromagnética presente.

La radiación electromagnética se puede representar a través de un modelo ondulatorio (Figura 2.3):

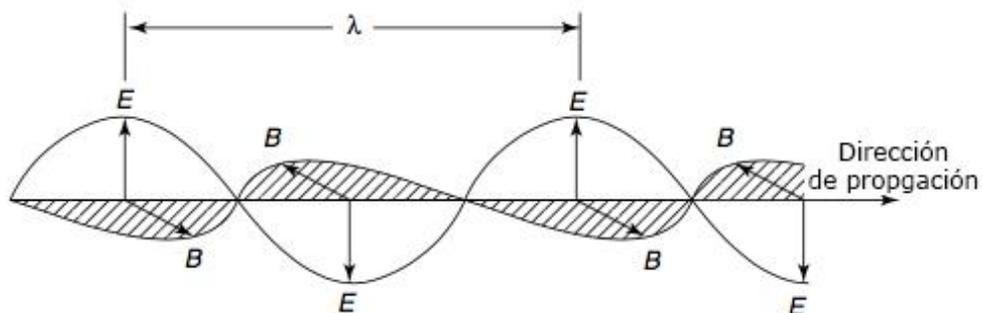


Fig. 2.3 Modelo ondulatorio de la radiación electromagnética [2].

Las características principales de una onda son:

- Frecuencia: Cantidad de ciclos que pasan por un punto fijo por unidad de tiempo.
- Longitud de onda (λ): Distancia de un ciclo completo.
- Número de onda: Recíproco de la longitud de onda; cantidad que ondas que hay en una longitud o distancia.

La relación entre la frecuencia y la longitud de onda es:

$$\lambda = \frac{C}{\nu}$$

Donde:

C= velocidad de la luz (aproximadamente 3×10^8 m/s)

ν = frecuencia [=] Hz

Para entender los fenómenos de absorción y emisión de energía radiante se recurre al modelo de partículas de la radiación electromagnética. En este modelo, la radiación electromagnética es vista como una corriente de partículas discretas llamadas fotones [3]. La energía de un fotón está dada por la ecuación:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Donde:

E= energía del fotón [=] J

h = constante de Planck (6.62×10^{-34} J·s)

C= velocidad de la luz

ν = frecuencia [=] Hz

Los átomos, iones y moléculas solo se presentan en estados discretos caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando las especies absorben o emiten radiación, al transitar de un estado energético a otro, la frecuencia y la longitud de onda de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados mediante la ecuación:

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

La emisión atómica puede servir para los análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos presentes en una muestra. Como su nombre indica, se mide la señal que genera la emisión de radiación del átomo cuando este regresa a su estado fundamental.

Un átomo se encuentra en su estado basal (fundamental), el cual requiere energía para pasar a estados de energía mayor. Después, estos estados energéticos regresan a su estado basal emitiendo radiación con longitudes de ondas características para cada átomo (Figura 2.4)

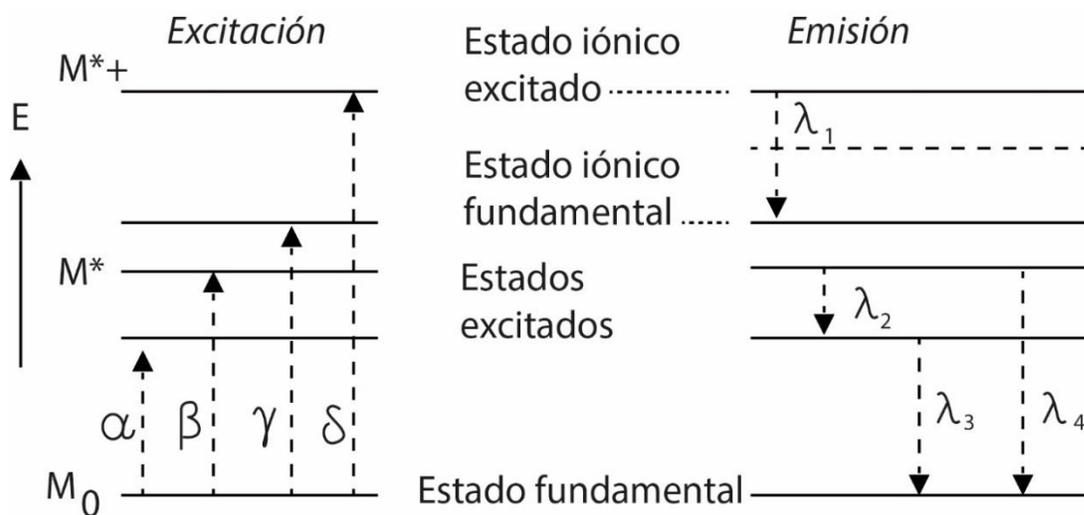


Fig. 2.4 Proceso de la emisión de la radiación [4].

Se pueden utilizar distintos métodos para la excitación de los átomos a analizar, tales como las fuentes de plasma, arco eléctrico, chispa eléctrica y de llama. De las anteriores, las fuentes de ionización más comunes son las de plasma, de la cual, la más común es la de plasma acoplado por inducción (ICP, por sus siglas en inglés). A la fuente de plasma acoplado se le conoce como antorcha.

Debido a que un mismo átomo es capaz de emitir radiación a diferentes longitudes de onda, y que la mayoría de los elementos en la tabla periódica se pueden analizar simultáneamente con esta técnica, se requiere un equipo óptico complejo para solucionar los problemas debidos a las interferencias de las líneas espectrales. Ya que este método mide la emisión óptica con espectrómetros ópticos, al método se le conoce comúnmente como espectroscopia de emisión óptica (OES, por sus siglas en inglés).

Para que la antorcha pueda generar el plasma, se requiere nebulizar una solución con la muestra presente.

Para preparar la solución, se realizó una digestión ácida. Primero se calcinaron las MOFs de masa conocida a 600°C durante 1 hora, para luego agregarle 10 mL de HNO₃ concentrado y se aforó a 50 mL cada solución. La solución se mantuvo en agitación durante 30 minutos a 110°C con un vidrio de reloj para evitar la pérdida del volumen de la solución.

Se empleó el espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente *Optima 8300* de PerkinElmer y el programa WinLab para medir el contenido de cobalto presente a las longitudes de onda de 228.616 nm, 230.786 nm y 238.896 nm, utilizando también curvas de calibración con estándares.

2.2.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica que es útil para el análisis de sólidos cristalinos o materiales semicristalinos. La mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos, minerales, metales, aleaciones y muchos tipos de polímeros forman cristales y pueden ser analizados por XRD.

La XRD puede elucidar la estructura exacta del cristal de un material puro de cristal único. Además, la XRD puede proveer la identificación cualitativa y cuantitativa de las moléculas presentes en polvos (powders) puros cristalinos o mezclas de estos. La celda unitaria es el volumen más pequeño que puede ser usado para describir el enrejado (lattice) entero.

Un átomo (molécula o ion), en el enrejado del cristal, es un punto identificado por sus coordenadas x, y, z [5].

El fenómeno más común usado en la XRD es llamado *difracción de Bragg* (Figura 2.5). La difracción de Bragg resulta del fenómeno de interferencia entre un enrejado periódico (átomos, clúster, poros, etc.) con ondas de longitud adecuadas (usualmente monocromáticas). En la XRD, el medio con el que interactúan los fotones de los rayos-X es la densidad electrónica.

Ya que la difracción es un fenómeno geométrico (eje x: ángulo de difracción, puede ser transformado en el espacio d (d-space)), no es una espectroscopia en sentido estricto (eje x: energía o propiedad relacionada). En contraste con los espectros, que son aditivos, los patrones de difracción no son estrictamente aditivos [6].

La ley de Bragg indica:

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

Donde

- d= distancia de los planos reticulares (*lattice planes, espaciamientos d*) que se repite periódicamente
- λ = longitud de onda
- θ = ángulo de Bragg
- n= un número entero

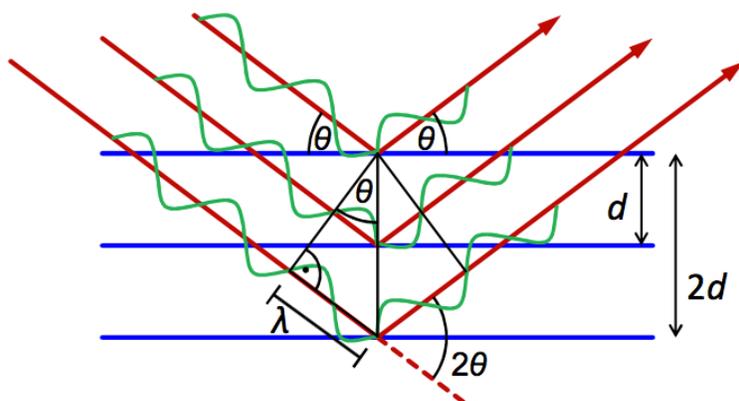


Fig. 2.5 Representación de la ley de Bragg [6].

Para las MOFs, se sabe que una de las principales características es que son de estructura cristalina, con lo cual, se espera esto en los materiales sintetizados.

Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos en la geometría Bragg-Brentano empleando un difractómetro avanzado Bruker D8 y radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda_{\alpha_1}=1.5406 \text{ \AA}$).

2.2.3 Determinación de la estructura por Espectroscopia FTIR

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético está formada con números de onda desde $12,800$ hasta 10 cm^{-1} . La radiación electromagnética en el infrarrojo cuenta solo con la energía para que las moléculas que absorben este tipo de radiación sufran cambios vibracionales y rotacionales. *Para absorber radiación infrarroja una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira.* El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los dos centros de carga.

Se han estudiado diferentes rangos de absorción de la radiación en el rango del infrarrojo que corresponden a determinados grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas. Por esta razón, se utiliza esta técnica para conocer los grupos funcionales presentes en las muestras orgánicas [3].

Se utilizó el espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier *Frontier FT-IR Spectrometer* de PerkinElmer, con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). El software para el análisis es *Spectrum*.

Primero se hizo el background con el software para eliminar las interferencias ambientales. Después, la muestra sólida de cada MOF y su respectivo ligando fue puesta sobre el ATR y se realizó el análisis.

2.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se conoce como análisis térmico al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción, en función de la variación de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada.

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. En esta técnica, la muestra se calienta en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada. Otra herramienta importante es la derivada del termograma (DTG). La información que puede proporcionar la DTG es [7]:

- Permite la rápida determinación de la temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa es máxima.
- El área del pico del DTG es proporcional a su pérdida de masa.
- La comparación de los picos del DTG con los que se pueden obtener en los análisis térmicos diferenciales (DTA) permite conocer qué picos del DTA corresponden a pérdidas de peso y cuál no.
- La altura del pico del DTG, a una temperatura determinada, da la velocidad de la pérdida de masa a esa temperatura. Estos valores se pueden emplear para obtener información de la cinética del proceso.

Las redes metal-orgánicas suelen ser materiales con poca estabilidad térmica. Por lo cual, se esperaría grandes pérdidas de masa en estas al emplear esta técnica de análisis.

Para el análisis termogravimétrico se empleó el equipo *Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000 de Perkin Elmer* y el software Pyris. En un porta muestra, se pesaron aproximadamente 5 mg de cada MOF y se colocó en el equipo. La ventana de temperatura del análisis fue de 30 a 800°C con una rampa de 10°C/min. Se utilizó nitrógeno gaseoso como gas de arrastre.

2.2.5 Caracterización textural de los sólidos porosos

Isotermas adsorción - desorción: Fisisorción de nitrógeno

La adsorción describe la condensación de gases sobre una superficie. Existen 2 tipos de adsorción: la adsorción química (quimisorción) y la adsorción física (fisisorción). En la quimisorción se comparten o transfieren electrones entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido. La fisisorción requiere solo fuerzas dispersivas de atracción (van der Waals) entre las especies adsorbidas y los átomos o iones del sólido.

El sólido se conoce como adsorbente, la fase gas como adsorbible y las especies adsorbidas como adsorbato.

Los dos factores complementarios en los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. Por esta razón, las medidas de la adsorción de gases y vapores pueden dar información sobre el área superficial y la porosidad del sólido [7].

La IUPAC ha clasificado el tamaño de los poros en tres intervalos de anchuras:

- Microporos: 0-2nm
- Mesoporos: 2-50nm
- Macroporos: >50nm

Además, la IUPAC acepta 6 tipos de isothermas, como se muestran en la Figura 2.6:

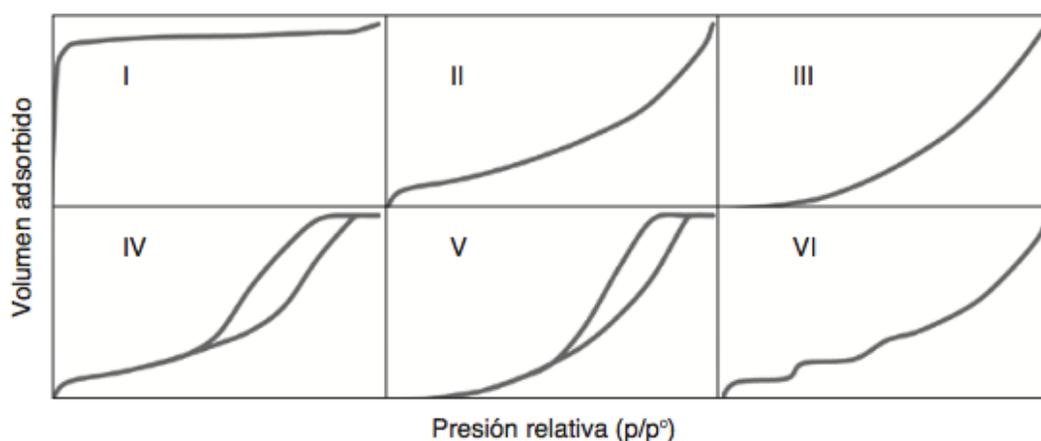


Fig. 2.6 Tipos de isothermas según la IUPAC [7].

- *Isotherma tipo I:* Abrupta subida inicial a presiones relativas bajas, seguida por una meseta que se extiende hasta presiones relativas elevadas. Muchos años se interpretó esta isoterma de acuerdo a la teoría de Langmuir de adsorción en monocapa, pero actualmente se acepta que dicho mecanismo no es aplicable a la adsorción física, sino que corresponde al llenado de los microporos debido al tamaño similar de estos y el tamaño de las moléculas del adsorbato. En microporos más anchos se puede considerar una formación rápida de multicapa en los microporos sin formarse un menisco líquido. Este tipo de isoterma existe en sólidos con microporos (*poros de hasta 2nm*).
- *Isotherma tipo II:* Se presenta con *sólidos no porosos o macroporosos* y representa la adsorción monocapa-multicapa no restringida del adsorbible sobre el adsorbente. A presiones relativas bajas, las moléculas se adsorben en una capa monomolecular hasta cubrir una gran porción de la superficie. Cuando se alcanza la monocapa y se satura la superficie se produce la adsorción en multicapa.
- *Isotherma tipo III:* Las *interacciones son débiles entre el adsorbible y el adsorbente*, haciendo que la adsorción a presiones relativas bajas sean pocas, sin embargo, una

vez producida la adsorción de determinado número de moléculas, las fuerzas de cohesión adsorbato-adsorbato promueven la adsorción de otras moléculas.

- *Isoterma tipo IV y V:* Para *adsorbentes mesoporosos*. Estos poros se llenan completamente a presiones relativamente altas y es lo que determina la meseta presente a presiones relativas altas. El bucle de histéresis se relaciona con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos; La desorción que presenta el adsorbato después de que se alcanza la saturación presenta una evaporación desde los mesoporos del adsorbato a presiones menores a la de la condensación capilar.
- *Isoterma tipo VI:* Adsorción escalonada en multicapa del adsorbato sobre un material no poroso, pero con una interacción específica entre el sólido y el gas adsorbido. El primer escalón indica la formación de la primera capa, el segundo de la segunda capa. Usualmente la adsorción en multicapa ocurre después de 2 o 3 escalones bien definidos.

También la IUPAC distingue 4 tipos de bucles de histéresis definidas como H1, H2, H3 y H4 (Figura 2.7)

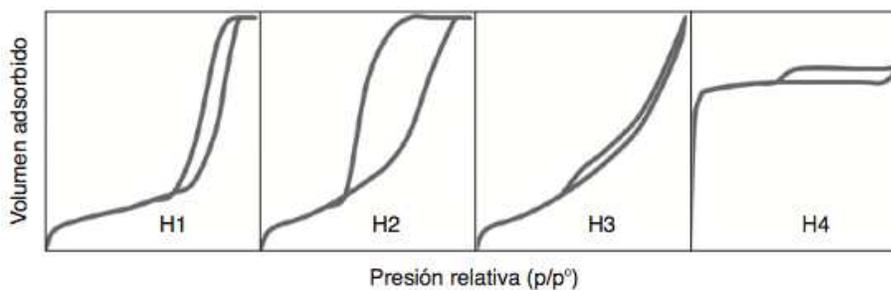


Fig. 2.7 Tipos de bucles de histéresis [7].

- *H1:* Asociado a materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poro estrecha.
- *H2:* Se presenta en adsorbentes que contienen cuellos de poro estrechos con cuerpos de poro anchos, llamados como cuellos de botella.
- *H3:* No exhibe adsorción limitada a presión relativa alta. Se observa con agregados de partículas laminares dando lugar a poros laminares que también llegan a abarcar macroporos. También ha sido asignado como tipo IIb.
- *H4:* También se presenta en poros laminares pero la forma de isoterma tipo I indica microporosidad.

El método de BET

Basándose en el trabajo de Langmuir, Brunauer, Emmett y Teller (BET) desarrollaron un modelo para la adsorción de capas múltiples. Dieron por sentado que se lleva a cabo la primera etapa de adsorción para que después moléculas adicionales se acomoden una sobre otra. Conociendo el valor de la adsorción en la monocapa es posible conocer el área específica superficial del material poroso. La ecuación que describe este fenómeno es:

$$\frac{p}{v(p^{\circ} - p)} = \frac{1}{v_m} + \left(\frac{c - 1}{v_m \cdot c}\right) \left(\frac{p}{p^{\circ}}\right)$$

Donde:

v_m = volumen de la monocapa [=]cm³(STP)/g

c = una constante

p° = presión de saturación

p = presión de equilibrio

v = volumen adsorbido [=]cm³(STP)/g

Después de conocer el volumen de la monocapa, es posible saber el área del material multiplicando el número de moléculas necesarias para formar la monocapa por el área de una molécula del adsorbato:

$$A = \frac{v_m \cdot a_m \cdot N \cdot 10^{-18}}{22.414}$$

Donde:

v_m = volumen de la monocapa [=]cm³(STP)/g

a_m = área de la molécula de adsorbato [=]nm²

N = número de Avogadro ($6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

22.414 = volumen normal de un gas en condiciones estándares [=] cm³(STP)/mol

A = Área específica del adsorbente [=] m²/g

Se espera que los materiales sintetizados sean poros y con valores altos de área específica.

Se utilizó una técnica multipunto un equipo de la serie *Autosorb* de Quantachrome y el software AsiQwin. Como adsorbible se empleó N₂ a 77.35K. Las muestras de cada MOF fueron desgasificadas previamente a 200°C durante 8 horas (10⁻⁴ Pa).

2.3 Caracterización electroquímica de los electrodos de las redes metal orgánicas

2.3.1 Preparación de los electrodos de trabajo y celda electroquímica

Como el objetivo del presente trabajo es la caracterización electroquímica de los materiales y estudiar su desempeño como supercapacitores, se utilizó una celda convencional de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo.

Para los electrodos de trabajo, se preparó una pasta con cada MOF que contiene lo siguiente: 70%w de la MOF, 20%w de carbón conductor *súper P* y 10%w de politetrafluoroetileno (PTFE), en etanol como solvente. La mezcla, con los 3 componentes, se mantuvo con agitación durante 30 min, para luego proporcionarle calor hasta evaporar completamente el etanol, formando un polvo con los 3 componentes. Al polvo resultante, se le agregaron unas gotas de etanol y se mezcló para formar la pasta.

La pasta, de masa conocida, se colocó en una malla de acero inoxidable, para luego ser prensada a 10 ton.

El electrodo de referencia fue Hg/HgO en NaOH 1 M (0.140 V vs NHE), cuyo potencial permanece constante durante los experimentos, y el contraelectrodo utilizado fue un electrodo de grafito.

2.3.2 Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una popular y poderosa técnica electroquímica, comúnmente empleada para investigar los procesos de reducción y oxidación de las especies moleculares [8].

En la CV, el potencial de un electrodo (o voltaje de un sistema) cambia linealmente entre un potencial inicial y uno final, para luego retornar al potencial inicial completando el ciclo. La corriente que pasa durante este ciclo es registrada como función del potencial [9].

A la “rapidez” del cambio, entre los potenciales inicial y final, se le conoce como velocidad de barrido (v) y se da usualmente en unidades de mV/s (Figura 2.8, lado derecho). Esta velocidad de barrido puede ser considerada también como la fuerza impulsora en el proceso [10].

En este trabajo, se utiliza el convenio de la IUPAC, el cual establece que las corrientes positivas son corrientes anódicas y que las corrientes negativas son corrientes catódicas (Figura 2.8, lado izquierdo).

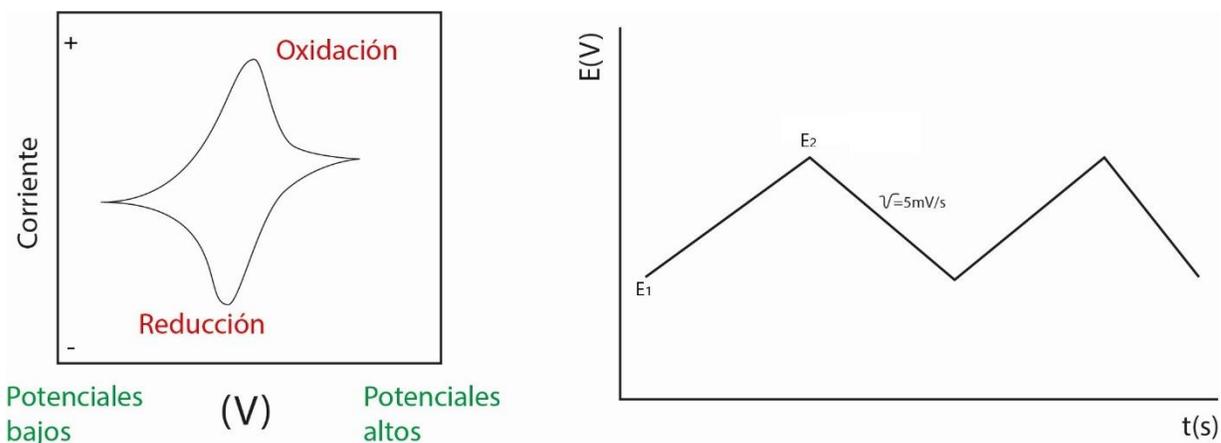


Fig. 2.8 Representación de un voltamograma según la IUPAC (izquierda). Velocidad de barrido (derecha).

Como se mencionó en el capítulo anterior, para los materiales capacitivos de doble capa, se espera un comportamiento en la CV del tipo rectangular, mientras que para los materiales del tipo pseudocapacitivos, Conway [11] enfatizó que los sistemas con picos redox prominentes que tienen ninguna o muy poca separación son altamente reversibles y no suelen presentar cambios de fase. Los voltamogramas con las características mencionadas por Conway corresponden a materiales del tipo pseudocapacitivo.

Para las redes metal-orgánicas es común encontrar picos redox que involucran los centros metálicos.

Para la técnica de voltametría cíclica, se empleó el potencióstato-galvanostato *versaSTAT 3*, con el software *VersaStudio*, a velocidades de barrido de 5mV/s, 10mV/s, 20mV/s, 40mV/s y 80mV/s. La ventana de trabajo fue de aproximadamente de -0.45V a 0.45V vs Hg/HgO, variando un poco para cada material. La pequeña variación en la ventana electroquímica podría ser debido a las diferencias estructurales de cada material.

2.3.3 Carga/descarga galvanostática(Cronopotenciometría)

En la cronopotenciometría, un pulso de corriente es aplicado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras esto sucede, el potencial (con respecto al electrodo de referencia) es monitoreado como función del tiempo. El principio de los experimentos de corriente contralada es que deben ocurrir reacciones redox (reacciones de transferencias de electrón) en la superficie del electrodo de trabajo para mantener la corriente aplicada [12].

En esta técnica, la corriente (anódica o catódica) aplicada al electrodo genera que la especie electroactiva se oxide o reduzca a velocidad constante.

Para los materiales capacitivos del tipo doble capa, se espera una gráfica E vs t triangular, o sea, con una pendiente (dE/dt) constante. Para los materiales que presentan capacitancia pseudocapacitiva suelen presentarse curvas con pendientes no constantes. Yury Gogotsi et al [13] mencionan que los materiales del tipo batería presentan, en la gráfica E vs t , una meseta de potencial constante o casi constante correspondiente a los

potenciales a los cuales ocurren la reducción u oxidación de los centros metálicos. Además, los materiales del tipo batería presentan una caída de voltaje (IR drop) significativa en comparación a los que se esperan en los materiales pseudocapacitivos y de doble capa (Figura 2.9).

En la Figura 2.9 se observa la comparación de un supercapacitor de doble capa y una batería. En un EDLC siempre existe un incremento de voltaje en la carga (o un decrecimiento en la descarga). En contraste, usualmente una batería tiene un voltaje casi constante durante la carga o la descarga, excepto cuando el estado de carga se aproxima a 100% de carga, o sea la carga máxima (TOC, por sus siglas en inglés) o cerca de 0%, final de descarga (EOD, por sus siglas en inglés). La caída de voltaje en el EDLC, representada por las siglas ESR (resistencia en serie equivalente, por sus siglas en inglés) en la Figura 2.9, es menor en comparación a la caída de voltaje de la batería [14]

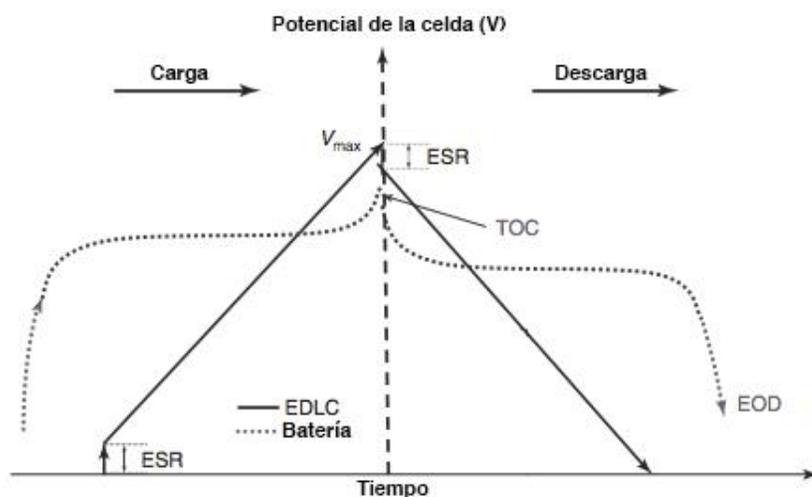


Fig. 2.9 Comparación de una batería y un EDLC en la carga y descarga (cronopotenciometría) [14]

De acuerdo a lo anterior, no se deben confundir los materiales del tipo batería con los materiales pseudocapacitivos, ya que en los materiales del tipo batería la “capacitancia” no tiene significado físico real y se pueden obtener valores muy altos de capacitancia que no corresponden al valor práctico.

Se utilizó el potenciostato-galvanostato *versaSTAT 3*, con el software *VersaStudio* a densidades de corriente, en carga y descarga, de 0.25 A/g, 0.5 A/g, 1 A/g, 2.5 A/g y 5 A/g. Con una ventana electroquímica de aproximadamente -0.45V a 0.45V vs Hg/HgO.

Referencias

1. Rodríguez-Venegas, E. *et al.* (2017) 'Solventless synthesis of poly(pyrazolyl) phenylmethane ligands and thermal transformation of tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)phenylmethane', *Molecules*, 22(3). doi: 10.3390/molecules22030441.
2. Stuart, B. H. (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 1A edn. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.
3. Skoog, D. A., Holler, F. J. and Crouch, S. R. (2008) *Principios de análisis instrumental*. 6A edn. Distrito Federal: CENGAGE Learning.
4. Rouessac, F. and Rouessac, A. (2007) *Chemical analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*. 2A edn. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
5. Robinson, J. W., Frame, E. M. S. and Frame II, G. M. (2005) *UNDERGRADUATE INSTRUMENTAL ANALYSIS*. 6A edn. New York: MARCEL DEKKER.
6. Girgsdies, F. (2016) 'Peak Profile Analysis in X-ray Powder Diffraction'. Berlin: Fritz-Haber-Institut der MPG. Available at: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departament/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2015_2016/frank_girgsdies__peak_profile_fitting_in_xrd__151106.pdf.
7. Faraldos, M., Yates-Buxcey, M. and Sastre de Andrés, E. (2011) *TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN*. 2A edn. Edited by M. Faraldos and C. Goberna. MADRID: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS.
8. Elgrishi, N. *et al.* (2018) 'A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry', *Journal of Chemical Education*, 95(2), pp. 197–206. doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
9. Jayalekshmi, S., Puthirath, A. and Andreas, H. (2014) *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*. 1A edn. Edited by A. Balakrishnan and K. R. V. Subramanian. Boca Raton: CRC Press.
10. Zuliani, J. E. *et al.* (2015) 'Considerations for consistent characterization of electrochemical double-layer capacitor performance', *Journal of Power Sources*, pp. 136–143. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.019.
11. Conway, B. E. (1999) *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*. 1A edn. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers.
12. Bott, A. W. (2000) 'Controlled Current Techniques', *Current Separations*, 18(4), pp. 125–127.
13. Gogotsi, Y. and Penner, R. M. (2018) 'Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?', *ACS Nano*, 12(3), pp. 2081–2083. doi: 10.1021/acsnano.8b01914.
14. Pandolfo, T. *et al.* (2013) *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. 1A edn. Edited by François Béguin and E. Frąckowiak. Weinheim: Wiley-VCH.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE

RESULTADOS

3.1 Caracterización de las redes metal orgánicas

3.1.1 Concentración del centro metálico de las MOFs (ICP-OES)

En la Tabla 3.1 se muestra la concentración, en por ciento peso, de cobalto en cada MOF preparada.

Tabla 3.1 Concentración de cobalto en las MOFs

MOF	Co-BB ₂ A ₂	Co-BiA ₂	Co-NA ₂	Co-Tp	Co-Tp-Py
C (%w Co)	1.3741	30	1.4621	17.974	11.119

Para entender una posible explicación de los resultados anteriores, se debe saber que los números de coordinación del cobalto son 6 y 4 para Co²⁺, con lo cual, cada átomo de cobalto presente en la MOF puede estar enlazado a varias moléculas de ligando, agua o grupos OH.

Se obtuvo una mayor concentración de cobalto en la MOF Co-Tp en comparación al material Co-Tp-Py. Esto debido a que las moléculas de pirazina sustituirían a algunos enlaces OH, entrando en concordancia con los resultados del TGA*. Lo anterior es posible ya que la pirazina se coordinaría con el cobalto, formando enlaces del tipo T-L-T, donde T es un metal de transición y L es la pirazina [1-2].

Las MOFs Co-NA₂ y Co-BB₂A₂ tienen relativamente poca concentración de cobalto. Tal vez presenten números de coordinación 6 en todos o la mayoría de sus átomos de cobalto, haciendo que se coordine con un mayor número de moléculas de ligando y OH, dando como resultado esta baja concentración. Otra posibilidad es que, el cobalto presente en el material Co-BB₂A₂ no haya podido disolverse completamente en la solución a nebulizar, debido a su alta estabilidad térmica*.

El material Co-BiA₂ presenta la mayor concentración de los 5 materiales. Probablemente teniendo el cobalto un número de coordinación 4, haciendo que el número de enlaces con los ligandos y con los grupos OH sean menores.

*Ver sección del Análisis termogravimétrico.

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de las muestras Co-Tp, Co-Tp-Py, Co-BiA₂ y Co-BB₂A₂ se muestran en la Figura 3.1 (no fue posible realizar esta técnica al material Co-NA₂ por problemas de tiempo). Los 4 materiales presentan la estructura cristalina esperada. A los difractogramas de los materiales Co-Tp y Co-Tp-Py se realizó un ajuste de perfil por el método Le-Bail donde se encontró que los materiales cristalizan en una celda monoclinica, con un grupo espacial C2/m (CCDC- 638866), con parámetros de celda de $a=19.962\text{\AA}$, $b=3.018\text{\AA}$, $c=6.308\text{\AA}$, $\beta=95.89^\circ$ y $a=20.044\text{\AA}$, $b=3.030\text{\AA}$, $c=6.313\text{\AA}$, $\beta=95.86^\circ$ para los materiales Co-Tp y Co-Tp-Py, respectivamente. Estos materiales presentarían una estructura laminar, donde el ion Co^{2+} se coordina con los oxígenos de los grupos carboxilatos del ácido tereftálico y en la zona inter laminar se coordina al átomo Co^{2+} una molécula de pirazina o agua como pilarante (Fig. 3.2) [3]. Las muestras Co-BB₂A₂ y Co-BiA₂ no son isoestructurales a los materiales Co-Tp y Co-Tp-Py y no se encuentran en las bases de datos CCDC. Por lo que se están realizando el refinamiento por el método de Rietveld para conocer la estructura de estos materiales.

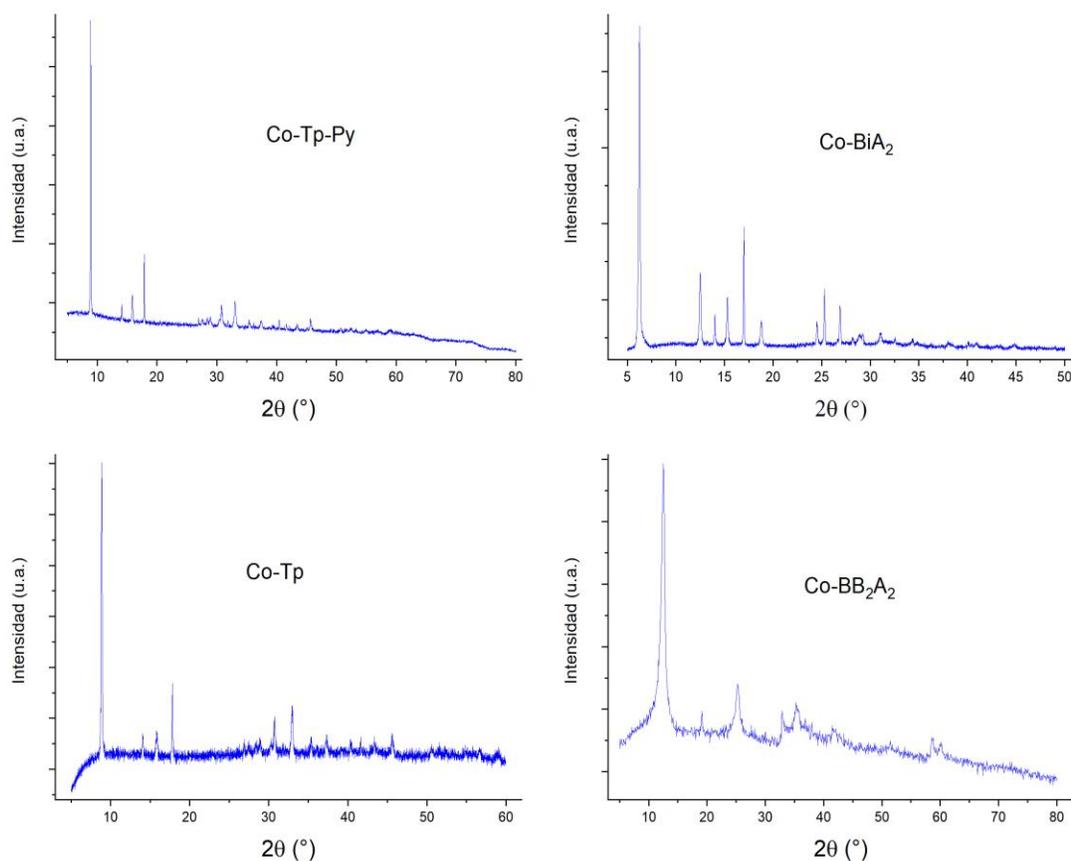
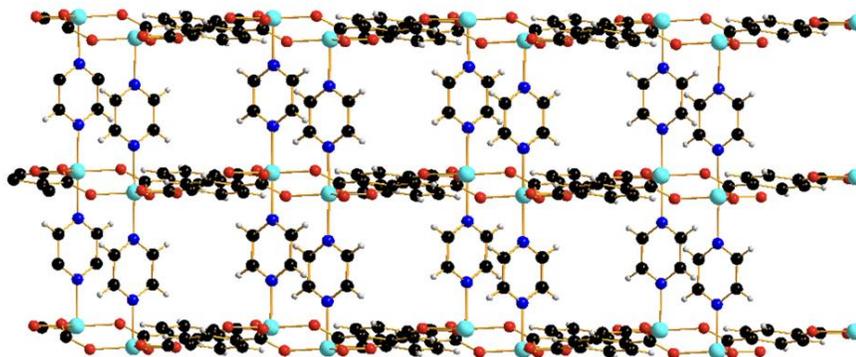


Fig. 3.1 Difractogramas de las redes-metal orgánicas.

Co-Tp-Py



Co-Tp

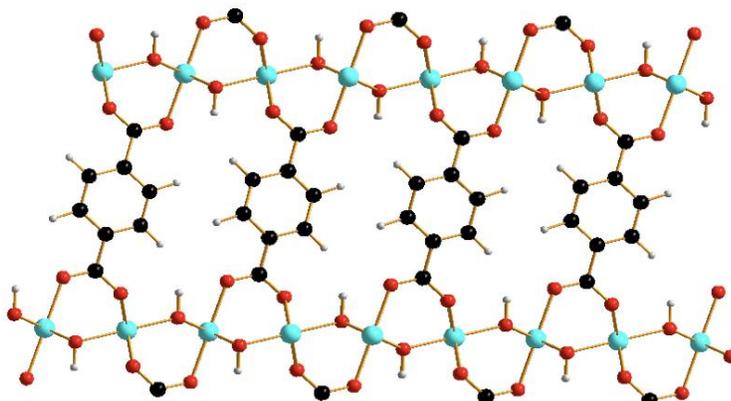


Fig. 3.2 Estructuras propuestas de Co-Tp-Py (arriba) y Co-Tp (abajo). C=negro, H=blanco, O=rojo, Co=celeste, N=azul. [3].

3.1.3 Aspectos estructurales por Espectroscopia FTIR

En los compuestos de coordinación se suelen presentar desplazamientos en sus bandas de absorción, en comparación a las bandas de absorción de los ligandos que lo constituyen [4]. Esto se debe principalmente a que cambia la densidad electrónica de la molécula por la formación del enlace de coordinación. Sin embargo, los desplazamientos de las bandas son usualmente pequeños. Por lo tanto, si se presentan estos pequeños o nulos desplazamientos se puede asegurar que se conserva la estructura del ligando en el proceso de construcción de la MOF [5].

En la Figura 3.3 se observan los espectros IR de las MOFs Co-BiA₂, Co-NA₂ y Co-Tp y de sus respectivos ligandos.

Al comparar cada MOF con su ligando, se visualiza que solo existen pequeños desplazamientos, con lo cual, se observa la formación correcta de las redes metal-orgánicas. También se observa una banda de absorción a $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ en las MOFs que no están presentes en los ligandos. Estas bandas de absorción corresponden a grupos funcionales OH, los cuales estarían coordinados al centro metálico de cobalto.

Entre la región de $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ se presentan las bandas correspondientes al estiramiento del enlace O-H del grupo carboxilo (COOH). Este tipo de absorción solo está presente en los ligandos. La ausencia del estiramiento O-H, del grupo carboxilo en las MOFs, puede ser atribuida a la desprotonación del grupo funcional y posterior formación del enlace O-Co. Esto es debido a que en las MOFs los grupos OH estarían más lejos unos de otros, evitando así el llamado “puente de hidrógeno”. Cuando los grupos OH no presentan la interacción del puente de hidrógeno, se presentan bandas de absorción pequeñas a 3600 cm^{-1} [6].

Las bandas entre $1420\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ se presentan debido a la interacción del O en C=O de un grupo carboxilo con un H de otro grupo carboxilo. La absorción entre $950\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ puede ser atribuida a la vibración C-H del anillo. Lo anterior está resumido en la Tabla 3.2.

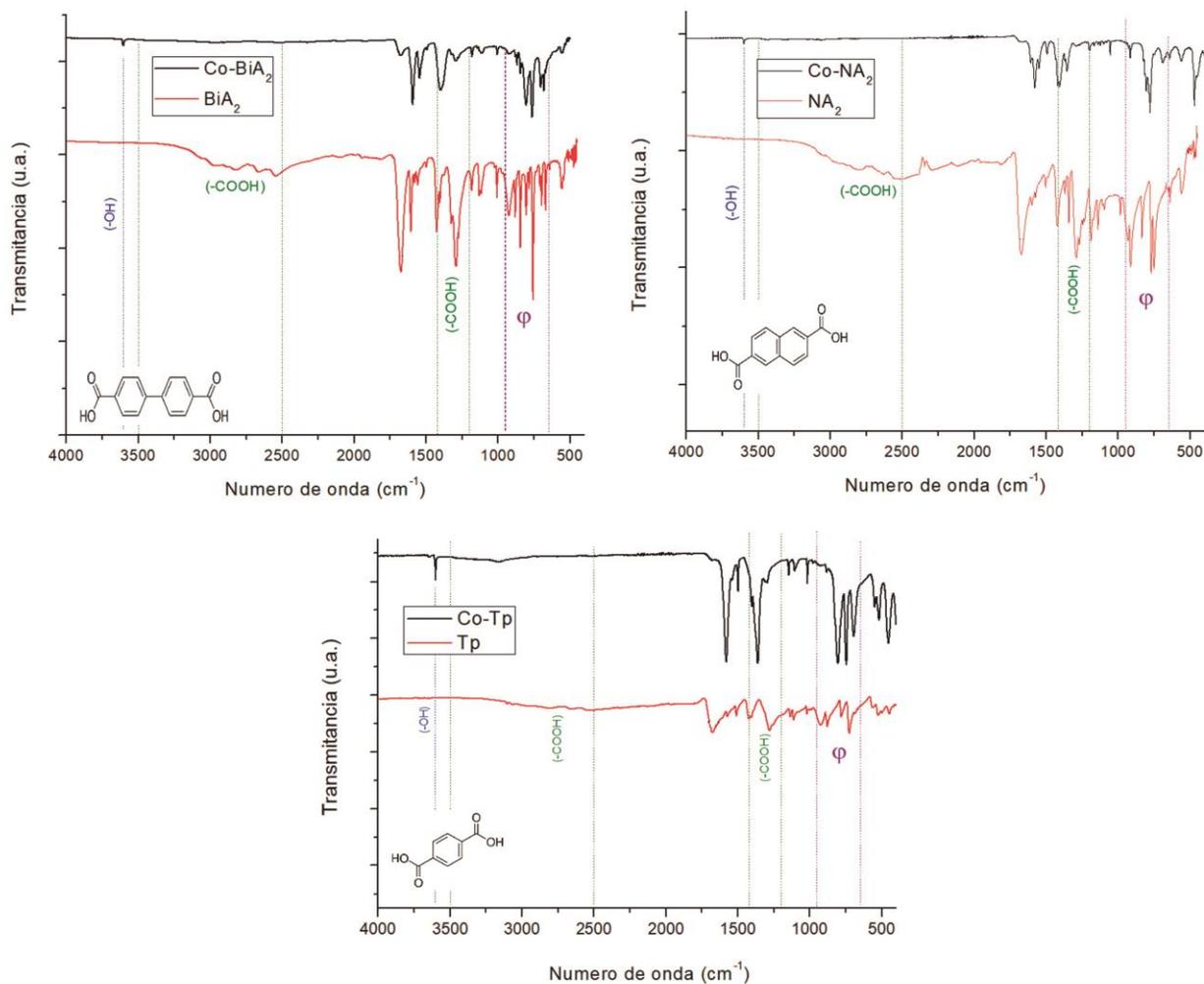


Fig. 3.3 Espectros IR de Co-BiA₂, Co-NA₂ y Co-Tp y sus respectivos ligandos.

Tabla 3.2 Asignación de bandas de los grupos funcionales de las redes metal-orgánicas y sus ligandos.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Tipo de vibración
3600	(-OH)	Estiramiento
3500-2500	(-COOH)	Estiramiento (O-H)
1420-1200	(-COOH)	Torsión
950-650	(-fenilo)	Torsión fuera del plano (C-H)

En la Figura 3.4 se presentan los espectros IR de Co-Tp-Py y de Co-Tp, así como de los ligandos que los constituyen. Existe una banda a 3601 cm^{-1} presente en el material Co-Tp-Py que revelaría la existencia de grupos OH coordinados al cobalto. En el ácido tereftálico se visualiza la presencia del estiramiento del enlace O-H de COOH. La desaparición de esta banda, en la MOF Co-Tp-Py, indicaría la formación del enlace O-Co. Según los estudiado en [1-2], las bandas alrededor 1500 cm^{-1} indican la presencia del anillo de pirazina. En el material Co-Tp-Py se presenta absorción a 1569 cm^{-1} , lo que significaría la presencia de pirazina coordinada. También existe el fenómeno de absorción en el MOF a 458 cm^{-1} , dada por las vibraciones del anillo de pirazina. Todos los grupos funcionales, descritos anteriormente, se encuentran en la Tabla 3.3.

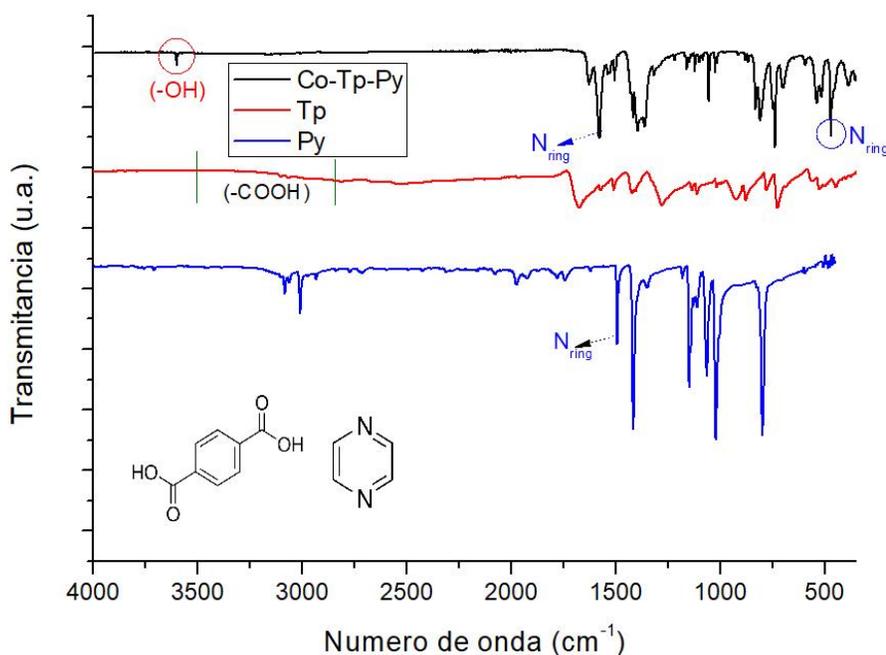


Fig. 3.4 Espectros IR de Co-Tp-Py, Tp y Py.

Tabla 3.3 Asignación de bandas de los grupos funcionales de Co-Tp-Py, Tp y Py

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Vibración
3601	(-OH)	Estiramiento
3500-2500	(-COOH)	Estiramiento (O-H)
1569	(-N _{anillo})	-
458	(-N _{anillo})	-

Los espectros IR de Co-BB₂A₂ y de BB₂A₂ se presentan en la Figura 3.5. Se han hecho estudios [7] en los que se han detectado bandas alrededor de 3446-3220 cm⁻¹, que indican la presencia de “grupos funcionales” BOH. El ligando presenta una banda de absorción ancha entre 3490-3153 cm⁻¹. Debido a la posición de la banda (similar a la de COOH) y a la electronegatividad relativamente cercana entre el boro y el carbono (2 y 2.5 respectivamente, según escala de Pauling) se podría suponer que el estiramiento es entre el O y el H del BOH. Con lo anterior, se podría entender que, la ausencia de esta banda en el material Co-BB₂A₂ y la banda de absorción a 3599 cm⁻¹ en el mismo (correspondiente a la coordinación de grupos OH a los átomos de cobalto), es indicativo de la formación de los enlaces B-O-Co. Las bandas presentes a 1338 cm⁻¹ (marcada como B-O) y a 1026 cm⁻¹ (marcada como B-C) corresponden con lo estudiado en [8]. La absorción presente entre 950-650 cm⁻¹ puede deberse a la vibración C-H del anillo. El resumen de los grupos funcionales de ambas muestras está presente en la Tabla 3.4.

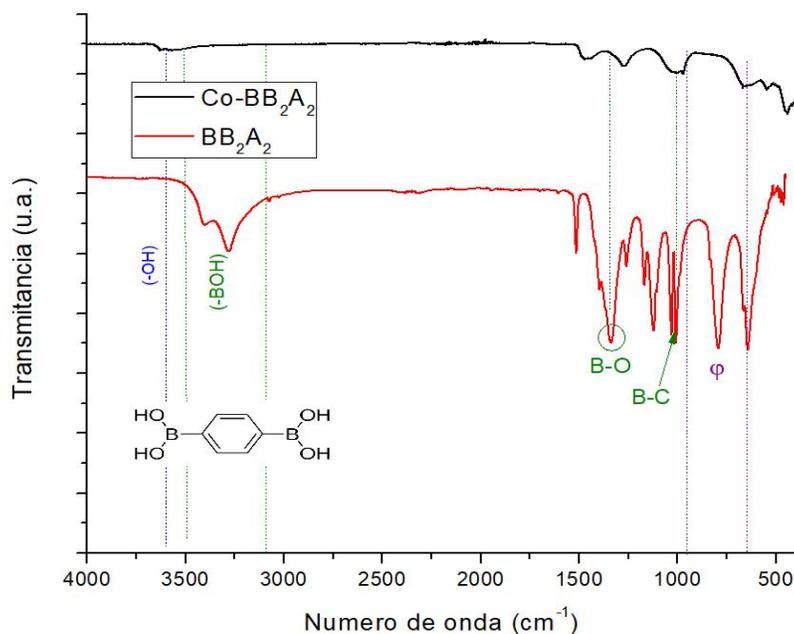


Fig.3.5 Espectros IR de Co-BB₂A₂ y de BB₂A₂.

Tabla 3.4 Asignación de bandas de los grupos funcionales de Co-BB₂A₂ y BB₂A₂

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Tipo de vibración
3599	(-OH)	Estiramiento
3490-3153	(-BOH)	Estiramiento
1338	(-BO)	-
1026	(-BC)	-
950-650	(-fenilo)	Torsión fuera del plano (C-H)

3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3.6 se presentan los termogramas (curva en negro), así como las derivadas del termograma de cada material (curva roja). Además, se delimitaron las regiones de temperaturas donde ocurren los procesos importantes. Según lo estudiado previamente en los materiales tipo MOF [9-13], los procesos de pérdida de masa para cada material serían:

Para el material Co-Tp se observa una pérdida de ~3% peso hasta 200°C. Esto indicaría la poca cantidad de agua fisisorbida en el material. Después, se presenta una pérdida de peso de ~15% en la región entre 200-296°C. Esta pérdida sería debida a la pérdida de las moléculas de agua estructural (o iones hidroxilo) coordinadas al cobalto. Entre ~360-416°C se presenta la mayor pérdida (mayor área de pico en la DTG), siendo ésta resultado de la descomposición del material (aprox. 42%).

El material Co-Tp-Py presenta pérdidas menores (aprox. 2%) hasta 300°C. Entre 350-422°C se presenta la descomposición del material (58% de pérdida). Se observa que, muy seguramente, en este material no existen muchos enlaces OH (o moléculas de agua) coordinados al cobalto, ya que existirían enlaces N-Co (N de la pirazina) que sustituirían a algunos enlaces OH.

En la MOF Co-NA₂ se observa una pequeña pérdida de 1.5% w hasta 165°C debido al agua fisisorbida. Hasta 300°C hay una pérdida total de aprox. 5% peso, siendo esta la suma del agua fisisorbida y los OH coordinados al cobalto. En la DTG se observa un pico entre ~300-350°C de aproximadamente 13% peso de pérdida y otra pérdida de ~49% w entre ~385-450°C. Estos dos picos podrían ser provocados debido a la descomposición del material.

El material nombrado como Co-BB₂A₂ presenta tres regiones bien definidas. Las regiones son de, 30 a 147°C, de 147°C a 260°C y de 260°C a 633°C. Estas son resultado de la pérdida de humedad (~2%), la ruptura de los enlaces OH (~3%) y la descomposición del material (~8.5%), respectivamente. Además, se visualiza que después 700°C todavía se presentan pérdidas de masa. Con lo cual, tal vez, pasando los 800°C el material siga perdiendo masa debido a la descomposición del mismo. Con lo descrito en lo anterior esta MOF sería la más estable térmicamente de las 5.

La MOF Co-BiA₂ presenta 2 regiones de pérdidas de peso importantes entre ~300-384°C (~15%w) y entre ~384-630°C (~62% w), correspondientes a la descomposición del material. Hay aproximadamente 5% de pérdida de peso debido al agua fisisorbida y grupos OH (o H₂O) enlazados al cobalto.

Debido a que las 5 redes metal-orgánicas presentan buena estabilidad térmica hasta 100°C, podrían usarse estas para aplicaciones de supercapacitores a relativamente altas temperaturas.

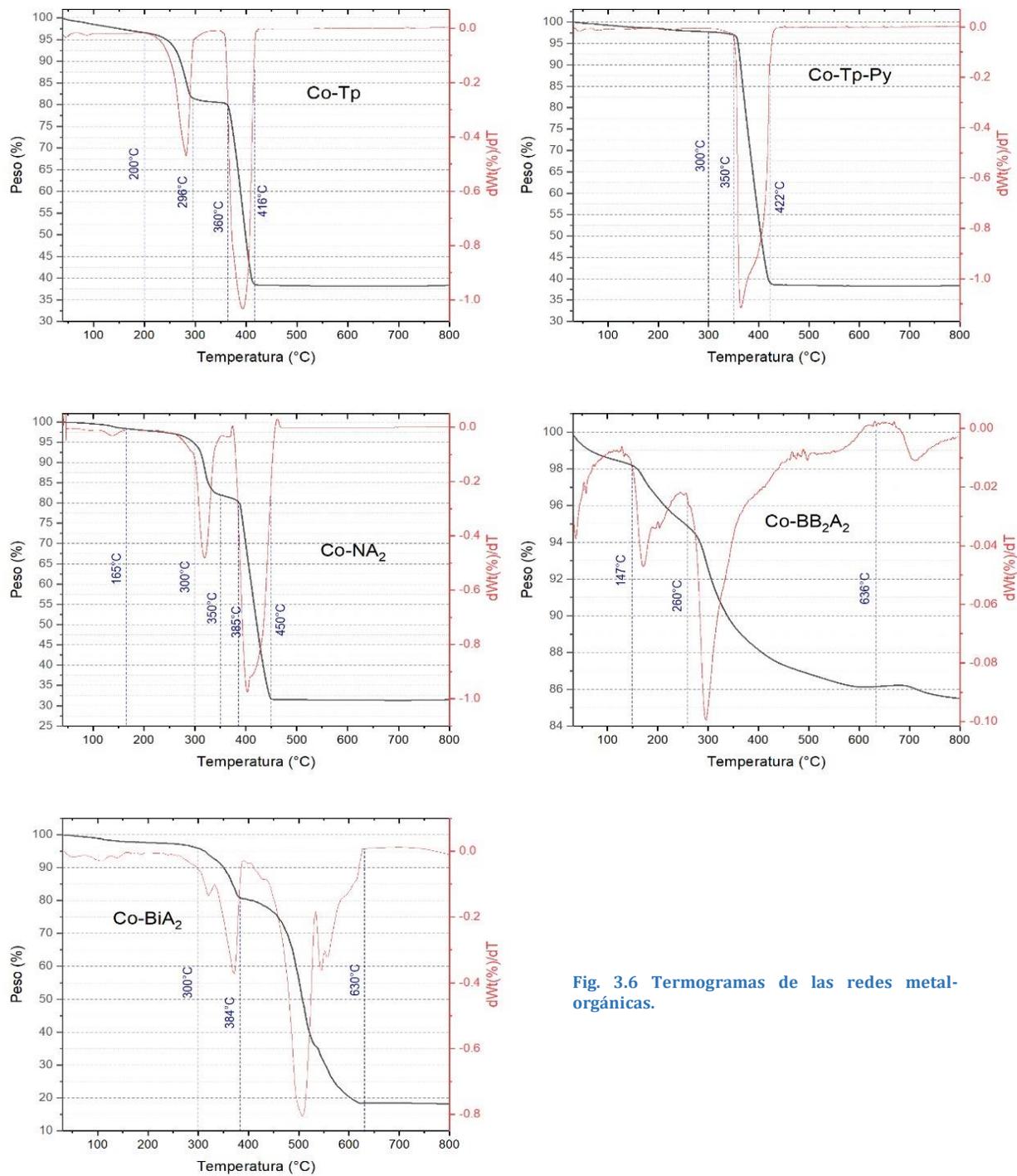


Fig. 3.6 Termogramas de las redes metal-orgánicas.

3.1.5 Descripción textural de los sólidos porosos

La Figura 3.7 muestra las isothermas de adsorción-desorción de cada una de las MOFs. Los materiales Co-BB₂A₂, Co-BiA₂ y Co-NA₂ tienen isothermas del tipo III, sin embargo, en sus propiedades texturales (Tabla 3.5) tienen diámetros del rango de los materiales tipo mesoporosos. Esto podría ser debido a la existencia de interacciones débiles entre el adsorbible y el adsorbente, lo que también explicaría que no presenten las isothermas típicas para los materiales mesoporos (IV y V). Además, al existir poca interacción, incluso a presiones relativas altas, podría hacer posible que la condensación capilar no sea significativa. La poca condensación capilar podría explicar que no se visualice un bucle de histéresis importante en estos materiales, ya que la evaporación desde los mesoporos usualmente se da presiones menores a la de la condensación capilar. Estos tres materiales presentan áreas superficiales relativamente bajas a las esperadas en las MOFs.

Los materiales Co-Tp y Co-Tp-Py presentan una isoterma del tipo H2 y, según la Tabla 3.5, son microporosos. Condon [14] describe este tipo de isothermas como isothermas con ramas de adsorción inclinadas y ramas de desorción casi verticales. Probablemente existan canales de interconexión entre los poros y cuellos de botella en estos. La interconexión de los poros podría explicar que, a pesar de tener microporos, estos materiales tengan mayor área superficial a los otros 3. Así como los cuellos de botella explican la histéresis pues, en la desorción, los poros permanecen llenos hasta que los cuellos estrechos se vacían a menores presiones de vapor.

Se debe tener en consideración, al momento de evaluar el área específica, que estas isothermas no presentarían una monocapa.

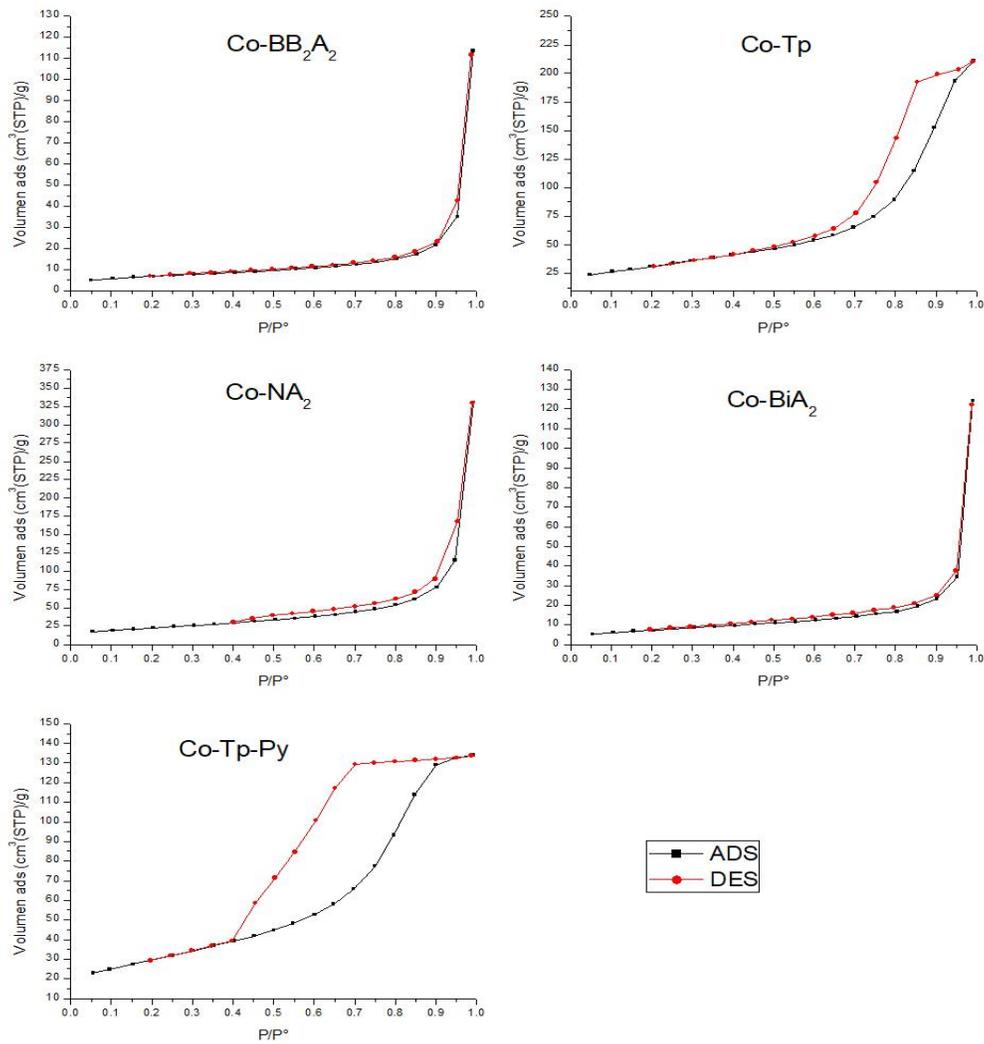


Fig. 3.7 Isothermas de adsorción-desorción de las redes metal-orgánicas.

Tabla 3.5 Propiedades texturales de las MOFs

MOF	Diámetro poro (nm)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) @ p/p° > 0.99
Co-BB ₂ A ₂	29.298	23.957	0.1755
Co-BiA ₂	28.674	26.824	0.1923
Co-NA ₂	25.68	79.452	0.5109
Co-Tp	1.1589	112.554	0.3261
Co-Tp-Py	0.7792	106.363	0.2072

3.2 Caracterización electroquímica de las redes metal-orgánicas

3.2.1 Voltametría cíclica (CV)

En la Figura 3.8 se visualizan los voltamogramas de las 5 MOFs en KOH 1 M. Se presenta como densidades de corriente para poder comparar la respuesta de cada material. Se espera que los picos redox presentes sean debidos al cobalto en los materiales.

Las MOFs Co-Tp, Co-BiA₂ y Co-Tp-Py presentan dos picos importantes de oxidación a ~0V y 0.23V vs Hg/HgO. También presentan un pico de reducción a aproximadamente 0.19V vs Hg/HgO.

El material Co-NA₂ presenta un pico de oxidación a ~0.24V y un pico de reducción a ~-0.18V vs Hg/HgO. Además, se observa un pequeño pico de oxidación menor a ~0V vs Hg/HgO.

La MOF nombrada como Co-BB₂A₂ presenta dos picos de oxidación-reducción a ~0.23V y ~0.17V vs Hg/HgO, respectivamente. También posee un pico menor de oxidación a aproximadamente 0V vs Hg/HgO, el cual, al aumentar la velocidad de barrido, se vuelve imperceptible. Este material es el que presenta una mayor densidad de corriente entre las 5 MOFs.

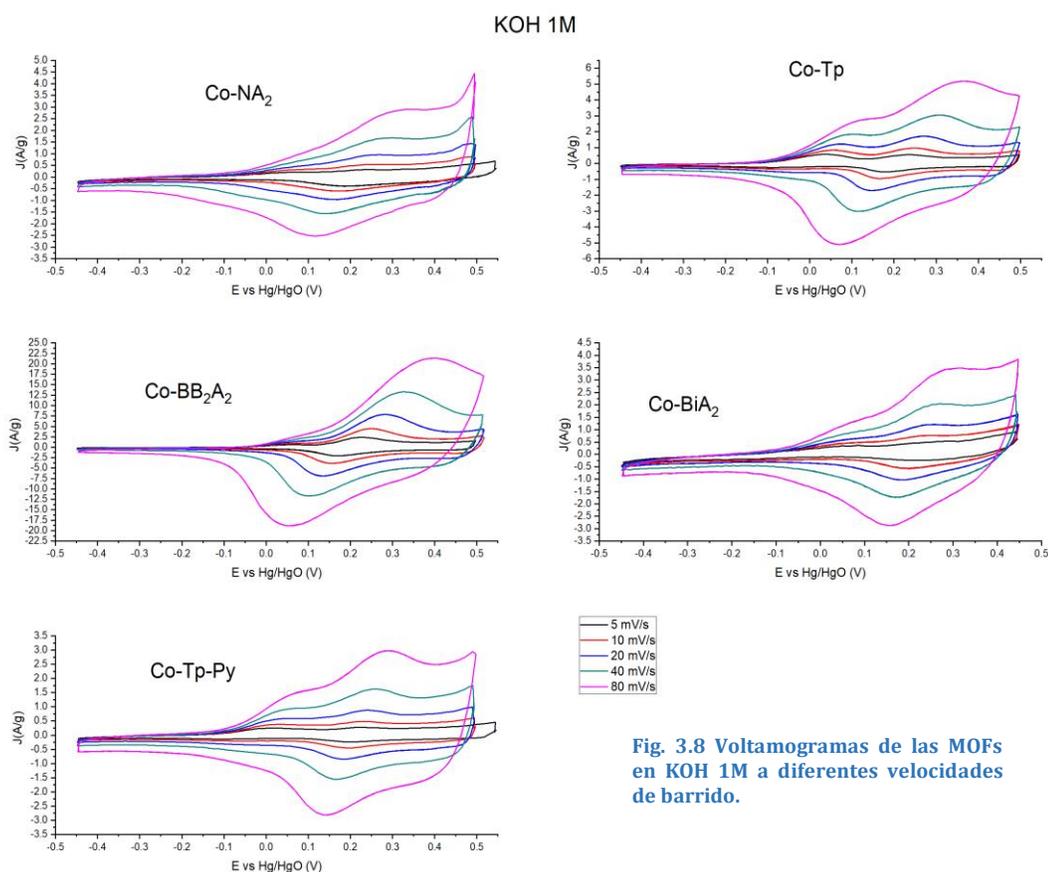


Fig. 3.8 Voltamogramas de las MOFs en KOH 1M a diferentes velocidades de barrido.

Los voltamogramas de las MOFs en LiOH 1M se presentan en la Figura 3.9. Se encuentran similitudes en los perfiles entre las MOFs en LiOH y en KOH.

Co-BiA₂, Co-Tp y Co-Tp-Py muestran picos de reducción a voltajes similares (~0 V y 0.23V vs Hg/HgO para la oxidación y ~0.19V vs Hg/HgO para la reducción).

De manera similar, para el material Co-NA₂, picos de oxidación a 0.24V y a 0V (pico menor) y reducción a aproximadamente 0.18V vs Hg/HgO.

Para el Co-BB₂A₂ se observan altas densidades de corrientes en comparación a los otros materiales. Exhibe picos a aprox. 0.23V (oxidación) y a aprox. 0.16V vs Hg/HgO (reducción).

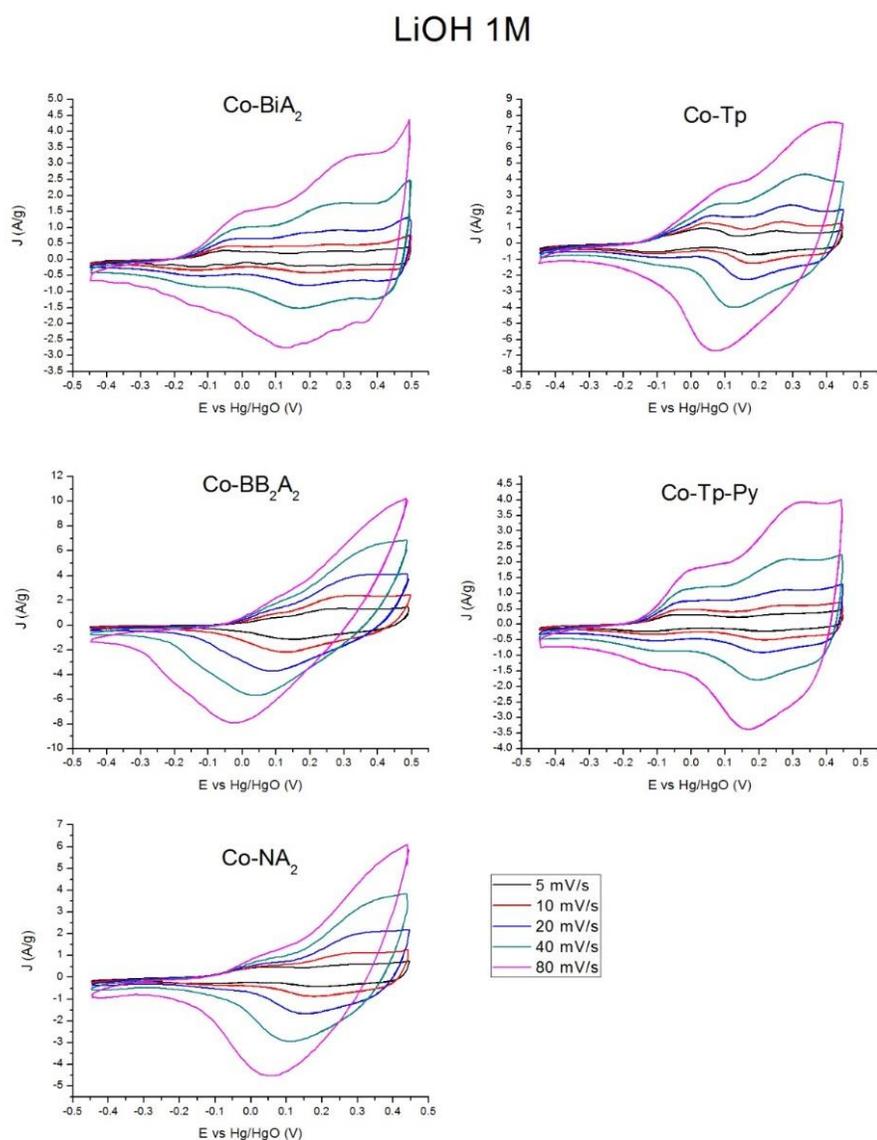


Fig. 3.9 Voltamogramas de las MOFs en LiOH 1M a diferentes velocidades de barrido.

De igual forma, para el electrolito NaOH 1M, se observan los voltamogramas en la Figura 3.10. Los 5 materiales tienen sus picos de oxidación-reducción a voltajes similares a los de los otros dos electrolitos, $\sim 0V$ y $0.23V$ vs Hg/HgO para la oxidación de Co-BiA₂, Co-Tp y Co-Tp-Py y $\sim -0.19V$ vs Hg/HgO para su reducción.

La MOF Co-NA₂ presenta dos procesos de oxidación a aproximadamente 0 y $0.24V$ vs Hg/HgO y un pico de reducción a $\sim -0.19V$ vs Hg/HgO.

El material Co-BB₂A₂ presentan picos a $0.23V$ vs Hg/HgO (oxidación) y a aprox. $0.17V$ vs Hg/HgO (reducción). También, en este electrolito, exhibe la mayor densidad de corriente.

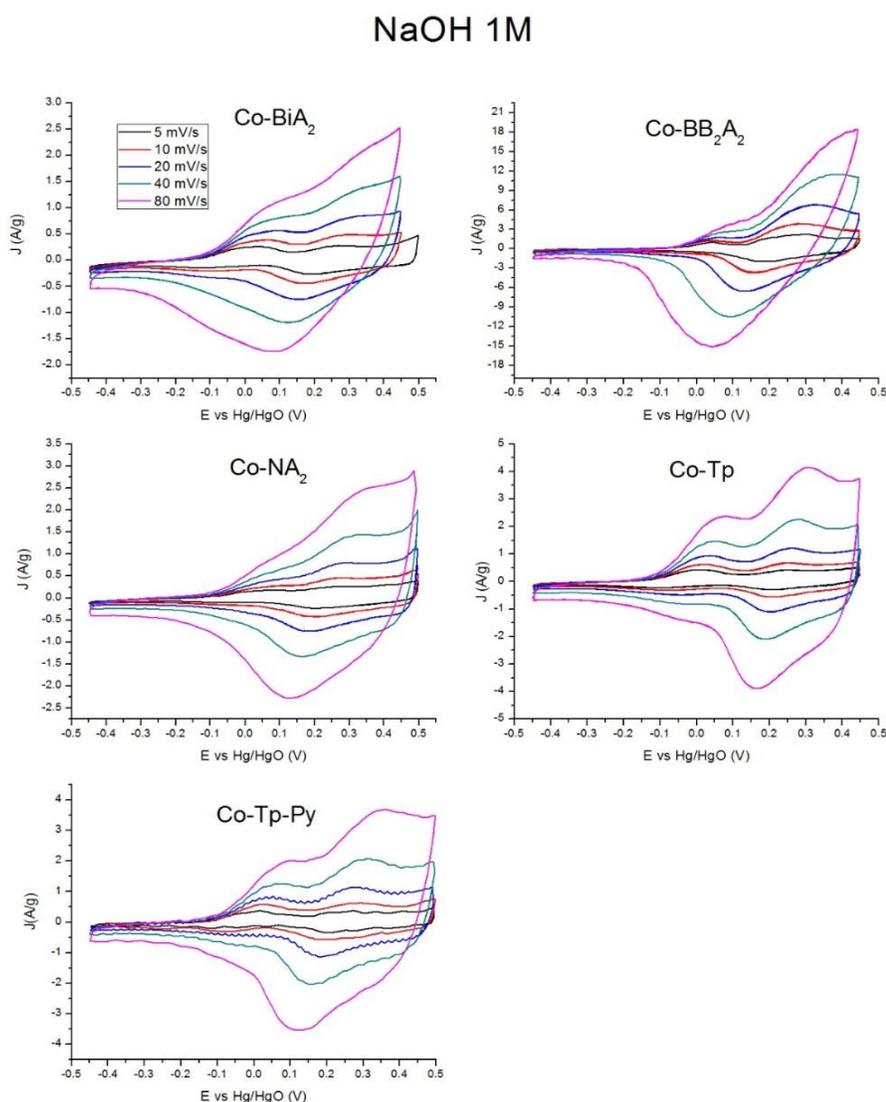


Fig. 3.10 Voltamogramas de las MOFs en NaOH 1M a diferentes velocidades de barrido.

Debido a la presencia del par de picos redox entre $\sim 0.17\text{V}-0.24\text{V}$ vs Hg/HgO, presentes en los 5 materiales, nos lleva a considerarlos del tipo pseudocapacitivos, pues los materiales del tipo batería tienen picos redox con una separación mayor a $0.1\text{V}-0.2\text{V}$ [15].

Los picos de oxidación en las 5 MOFs se desplazan hacia potenciales más positivos al aumentar la velocidad de barrido. De igual manera, los picos de reducción se desplazan hacia potenciales más negativos al aumentar la velocidad de barrido. Esto debe atribuirse principalmente a la resistencia interna del electrodo [16]. Para reacciones de pseudocapacitancia, basadas en reversibilidades electroquímicas a densidades de corrientes altas, la experimentación electroquímica se vuelve muy rápida para la reacción provocando mayores irreversibilidades [17].

Cada una de las MOFs presenta voltamogramas similares en los tres electrolitos, con lo cual se ve la dependencia, para los procesos de oxidación-reducción, del ion común de los tres electrolitos, el ion OH. En consecuencia, es posible saber que este ion está presente en el mecanismo de reacción en las 5 MOFs. El mecanismo que se ha propuesto para las MOFs de cobalto en este tipo de soluciones es [16]:



El pico de oxidación a 0V vs Hg/HgO en los materiales puede estar presente debido a otro tipo de reacción que puede involucrar a él cobalto en las MOFs y/o a algún tipo de interacción del ligando con los iones hidroxilo, tal como los mecanismos propuestos [18].

Se observa en los resultados que el material Co-BB₂A₂ tiene mayores valores de densidad de corriente respecto a los otros cuatro materiales, por lo que se espera que tenga el mayor valor de capacitancia específica entre los 5 materiales. Debido a esto, se decidió obtener la relación entre los valores de la corriente en los picos redox y la velocidad de barrido de este material con el objetivo de saber qué tipo de material es (tipo batería o tipo pseudocapacitivo).

En la ref. [19] se menciona que la corriente (i) de los picos redox en el voltograma es la suma de la corriente capacitiva (i_{cap}) y de la corriente de difusión (i_{diff}), la cual tiene la siguiente relación con la velocidad de barrido (ν): $i = i_{cap} + i_{diff} = a\nu^b$; donde a y b son parámetros ajustables. Si $b=0.5$, i es proporcional a $\nu^{1/2}$ y el proceso es controlado por fenómenos de difusión. Si $b=1$, i es proporcional a ν haciendo que el proceso sea controlado por fenómenos de superficie. Cuando $b=0.5$, los materiales son del tipo batería mientras que cuando $b=1$, los materiales se pueden considerar del tipo capacitivos o pseudocapacitivos.

Según el párrafo anterior, se puede obtener el valor de b utilizando una regresión lineal:

$$i = i_{cap} + i_{diff} = av^b \therefore \ln(i) = \ln(a) + b \cdot \ln(v)$$

Con esto se obtuvieron los valores $b=0.7923$, $b=0.7256$ y $b=0.768$ para el material Co-BB₂A₂ en KOH, LiOH y NaOH, respectivamente. En el mismo artículo se menciona que, cuando b tiene un valor entre 0.5 a 1, se debe tener cuidado a la hora de clasificar estos materiales. Sin embargo, estos materiales suelen clasificarse como pseudocapacitivos.

3.2.2 Capacitancia diferencial a través de la CV

Existen dos tipos de capacitancia, la capacitancia diferencial y la capacitancia integral, las cuales se definen como [20]:

$$C_{dif} \equiv \frac{dQ}{dE} \quad C_{int} \equiv \frac{Q}{E}$$

La ventaja de utilizar la capacitancia integral es que, teóricamente, este valor de capacitancia representa la carga total almacenada en el material o dispositivo. Por otro lado, la capacitancia diferencial, de acuerdo al cálculo, representa la carga almacenada en un límite “E”.

Mathis et al. [19] sugieren calcular la capacitancia integral específica utilizando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{1}{m \cdot E \cdot v} \int_{V_1}^{V_2} i(V) dV$$

Donde:

- E =ventana electroquímica [V]
- v = velocidad de barrido [V/s]
- i = corriente de carga o descarga como función del potencial [A]
- V_2 y V_1 = Límites de la ventana electroquímica [V]
- dV = Cambios infinitesimales en el potencial [V]
- m =masa del material activo [g]

A pesar de la ventaja en la capacitancia integral, la mayoría de las publicaciones relacionadas al tema siguen utilizando la capacitancia diferencial. La capacitancia diferencial específica se puede calcular como [21]:

$$C = \frac{i}{m \cdot v}$$

Donde:

- i =corriente[A]
- v = velocidad de barrido [V/s]
- m = masa del material activo [g]

En la Figura 3.11 se observan los valores de la capacitancia específica diferencial de las MOFs. Existe un decremento de la capacitancia al incrementarse la velocidad de barrido. Este decremento es atribuido a la presencia de sitios activos internos que son incapaces de sostener completamente las transiciones redox a densidades de corrientes altas. Este fenómeno puede ser explicado haciendo referencia a la difusión de los iones OH^- durante el proceso de carga y descarga en el electrodo. A velocidades de barrido relativamente altas con densidades de corriente relativamente altas, cantidades significativas de iones OH^- son requeridos para intercalarse rápidamente en la interfase electrodo/electrolito. Sin embargo, la accesibilidad desfavorable de los iones y las relativas bajas concentraciones de estos impiden que no se pueda cumplir esta demanda [22].

Como era de esperarse, gracias a sus altas densidades de corriente, el material $\text{Co-BB}_2\text{A}_2$ presenta la mayor capacitancia específica en los 3 electrolitos ($417 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ - $227 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ a 5 mV/s).

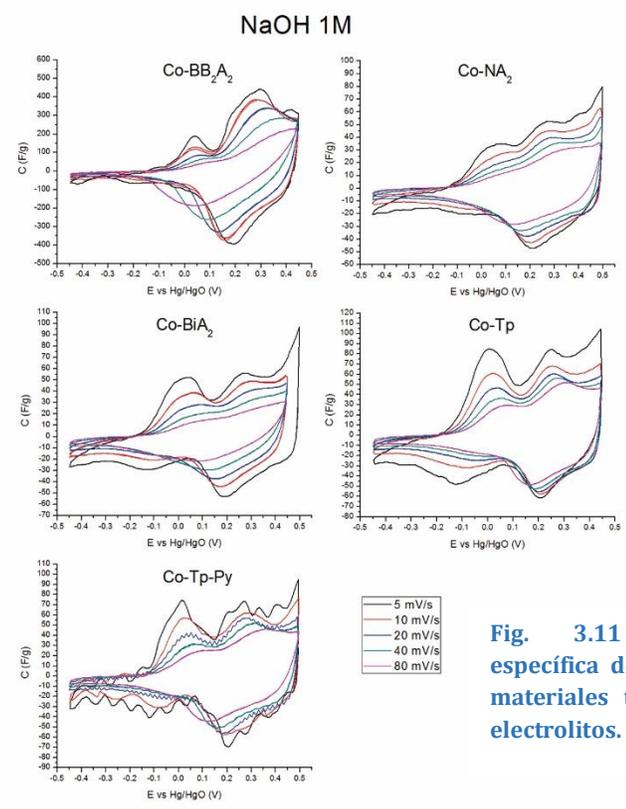
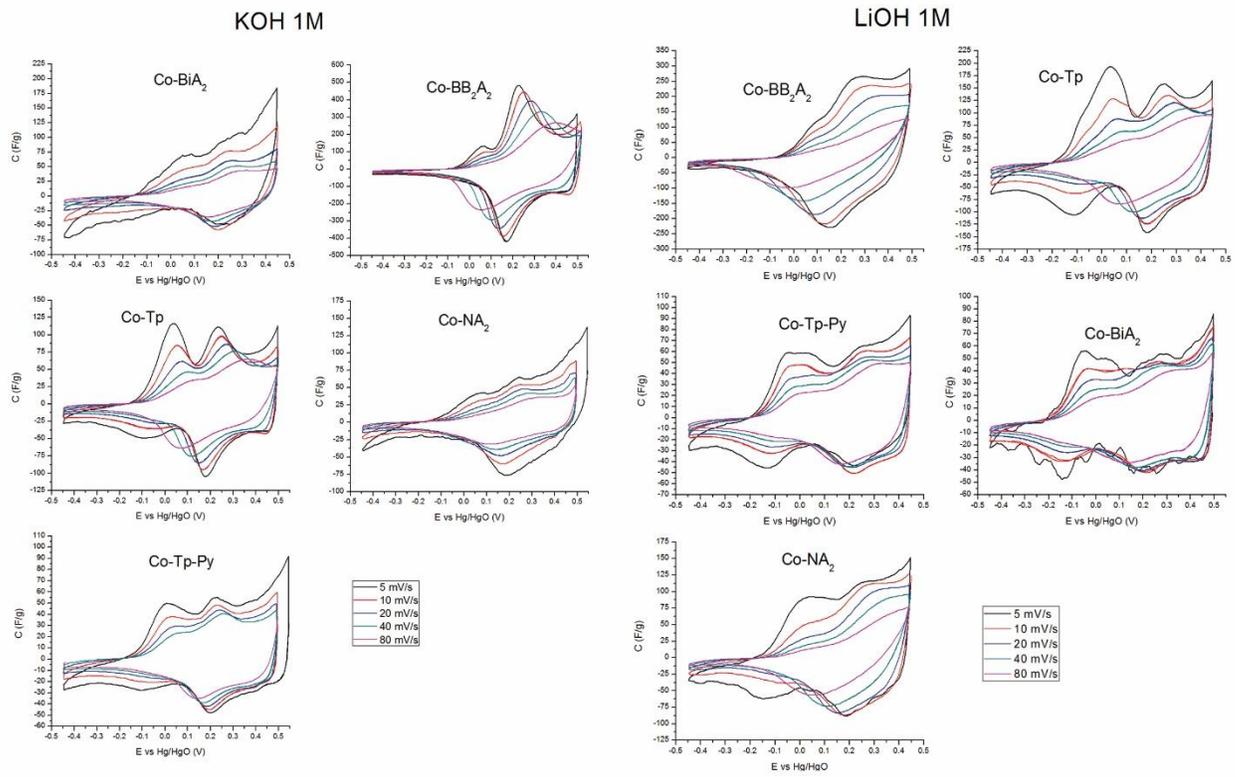


Fig. 3.11 Capacitancia específica de los diferentes materiales tipo MOF en 3 electrolitos.

Para poder hacer una mejor comparación de los resultados, se presentan en la Figura 3.12 los valores de capacitancia específica de cada material en los diferentes electrolitos a 5 mV/s.

Se observa en la Figura 3.12 que no hay un electrolito que sea mejor para todos los materiales, por lo que se puede entender que la capacitancia depende de manera muy importante de los ligandos que lo constituyen.

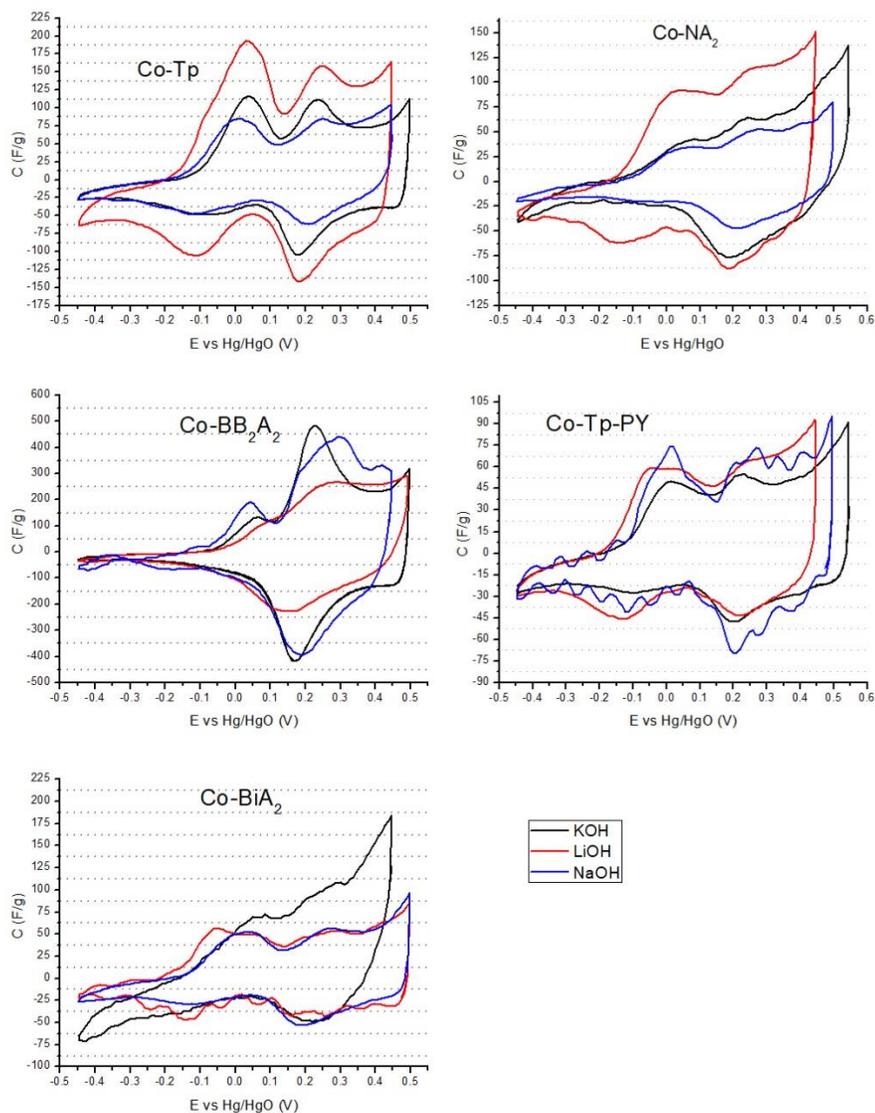


Figura 3.12 Capacitancia de las MOFs en los 3 electrolitos @5mV/s.

Tres de los ligandos utilizados en este trabajo ya se habían estudiado previamente para sintetizar MOFs con centro metálicos de cobalto, para su uso como supercapacitores. En sus síntesis utilizaron el método solvotermal en dos de ellos (Co-BDC, Co-NDC) y más procesos unitarios en otro (Co-BPDC). Los resultados correspondientes se encuentran en la Tabla 1.3. Los nombres utilizados en el artículo publicado anteriormente [23] son Co-BDC, Co-NDC y Co-BPDC que se corresponden a Co-Tp, Co-NA₂ y Co-BiA₂, respectivamente. En la Tabla 3.6 se presenta la comparación de los resultados en este trabajo y del trabajo publicado previamente.

Tabla 3.6 Comparación con los resultados previos @10mV/s en LiOH

MOF	SA (m ² g ⁻¹)	C (F/g)
Co-BDC	9.09	131.8
Co-Tp	112.554	134.75
Co-NDC	20.29	147.3
Co-NA ₂	79.452	112.39
Co-BPDC	138.35	179.2
Co-BiA ₂	26.824	47.64

SA=Área específica; C=capacitancia específica

Al comparar los resultados de la Tabla 3.8 se debe tener en cuenta que los valores de capacitancia obtenidos de las MOFs en la referencia [23] fueron en una solución de concentración 0.5 M, mientras que los del presente trabajo fueron en una solución de concentración 1 M. De cualquier manera, se ve que, a pesar de tenerse una mayor capacitancia en las MOFs sintetizados en la referencia [23], la diferencia de valores de capacitancia entre dos de estos materiales, respecto a los materiales de este trabajo, no es muy grande. Por lo tanto, es viable el sacrificio de capacitancia por la ventaja de no utilizar solventes orgánicos (DMF, etanol) y utilizar menos procesos unitarios. De la tabla 3.6, se podría entender que, en algunos casos, la capacitancia no solo dependería del área específica del material, sino, probablemente, también de la posible estructura de este.

3.2.3 Carga/descarga galvanostática (Cronopotenciometría)

Los resultados de este análisis se pueden visualizar en la Figura 3.13. Se puede observar que estos materiales presentan una caída de voltaje (IR drop) muy pequeña (comparada a las usuales en las baterías y algunos supercapacitores basados en óxidos de metales de transición, MOFs, entre otros) y que tampoco presentan una meseta de potencial constante o casi constante. Con lo cual, este tipo de materiales se podrían considerar que tienen un proceso de carga y descarga correspondientes al pseudocapacitivo. Además, debido a que las curvas en la carga y en la descarga son casi iguales (un reflejo una de la otra), también indica que se trata de un proceso de capacitancia. Las curvas de carga/descarga

galvanostática que no son un reflejo unas de las otras, resultan en eficiencias energéticas y coulombicas menores [17]. Por lo cual, se espera la posible obtención de eficiencias altas con estos 5 materiales.

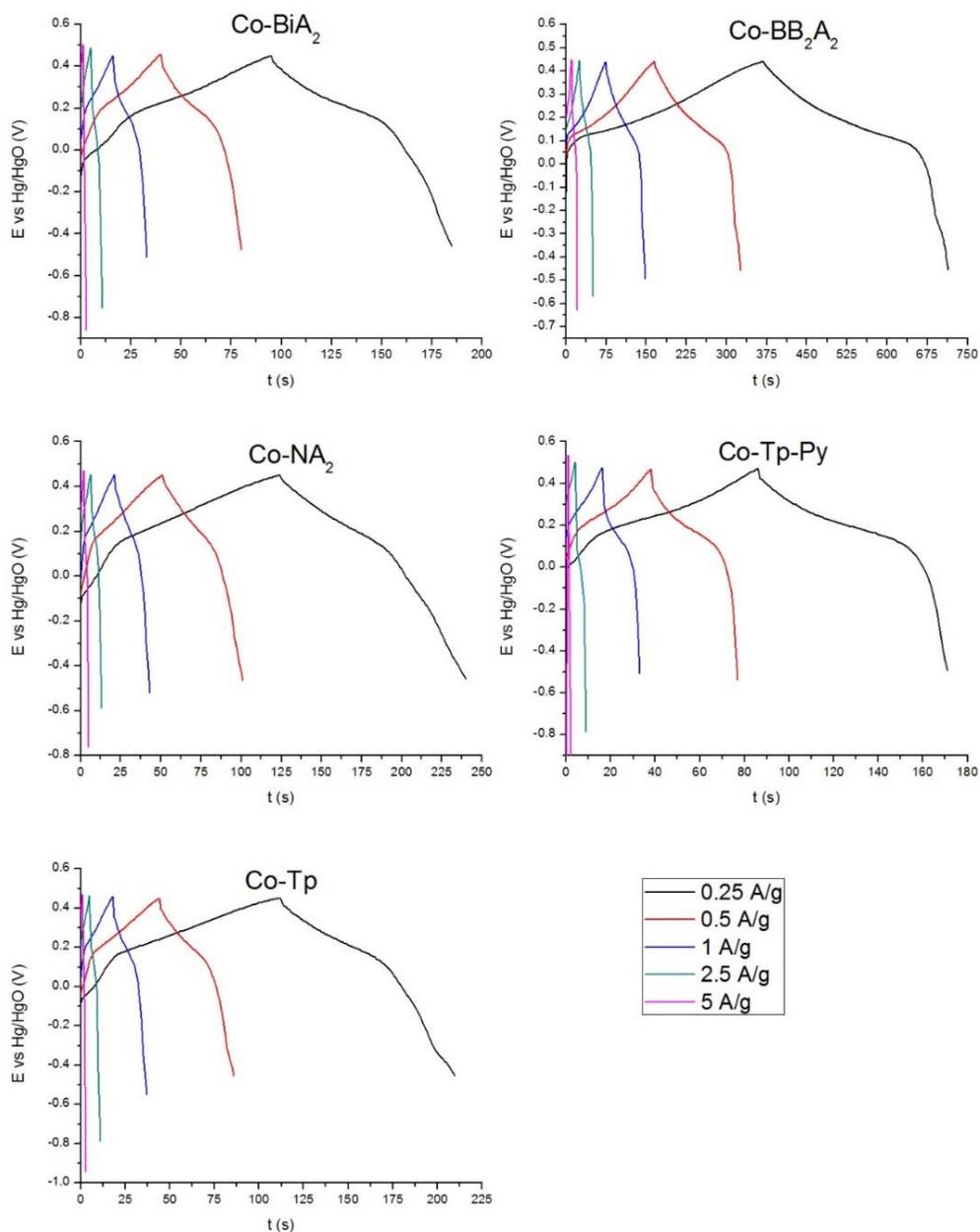


Fig. 3.13 Perfiles de Carga/descarga galvanostática en NaOH 1M.

3.2.4 Capacitancia específica a través de la carga/descarga galvanostática

Al igual que en la CV, también es posible obtener la capacitancia integral y diferencial por esta técnica de análisis. La capacitancia integral específica es posible calcularla como [19]:

$$C = I \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V(t)} dt$$

Donde:

- I= Densidad de corriente [A/g(material activo)]
- V= Potencial como función del tiempo [V]
- dt= Cambios infinitesimales del tiempo [s]

La razón para utilizar la capacitancia diferencial en esta técnica es la misma que para la CV.

Stoller et al. [24] explican las siguientes recomendaciones para obtener la capacitancia específica por este método.

Para calcular la capacitancia diferencial específica se utiliza la ecuación siguiente:

$$C = \frac{I}{\left(\frac{dE}{dt}\right)}$$

Donde:

- I= Densidad de corriente [A/g(material activo)]
- dE/dt= Pendiente de la curva en la descarga [V/s]

La capacitancia diferencial suele variar con el voltaje, especialmente para los electrodos con materiales pseudocapacitivos, por lo que es importante calcular la capacitancia usando el voltaje de operación típico. La mayoría de los supercapacitores deben operar entre el voltaje máximo y 1/2 del voltaje máximo. Por lo que se recomienda calcular la pendiente de la siguiente manera:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{E_{max} - \frac{1}{2}E_{max}}{t_{max} - t_{\frac{1}{2}max}}$$

Donde el subíndice “max” corresponde al valor superior de la ventana electroquímica.

De acuerdo con la información anterior, se calcularon las capacitancias utilizando una de las pendientes en la curva de descarga dentro del rango de valores entre el potencial máximo y el valor medio de este (aprox. entre 0.45V-0V vs Hg/HgO) (Figura 3.14).

Se puede observar en la Fig. 3.14 que la MOF nombrada como Co-BB₂A₂ presenta la mayor capacitancia específica, en comparación a los otros 4 materiales. Lo anterior está en concordancia con los valores de capacitancia obtenidos a través de la voltametría cíclica.

Los compuestos Co-Tp, Co-Tp-Py, Co-NA₂ y Co-BiA₂ tienen valores de capacitancia entre 50 F/g y 7 F/g, mientras que el compuesto Co-BB₂A₂ tiene valores de capacitancia entre 300 F/g y 150 F/g.

Es importante recalcar que a pesar de tener un tiempo de carga/descarga de 20 segundos a 5 A/g, el material Co-BB₂A₂ conserva una capacitancia de 150 F/g. Por lo tanto, esta MOF es una posible candidata a utilizarse en supercapacitores comerciales para diferentes aplicaciones. Además, es de esperarse que si se utiliza una solución más concentrada, la capacitancia específica aumentaría.

El decrecimiento de la capacitancia al aumentar la densidad de corriente I es explicable a través del mismo fenómeno que el decrecimiento de la capacitancia al aumentar la velocidad de barrido en la CV.

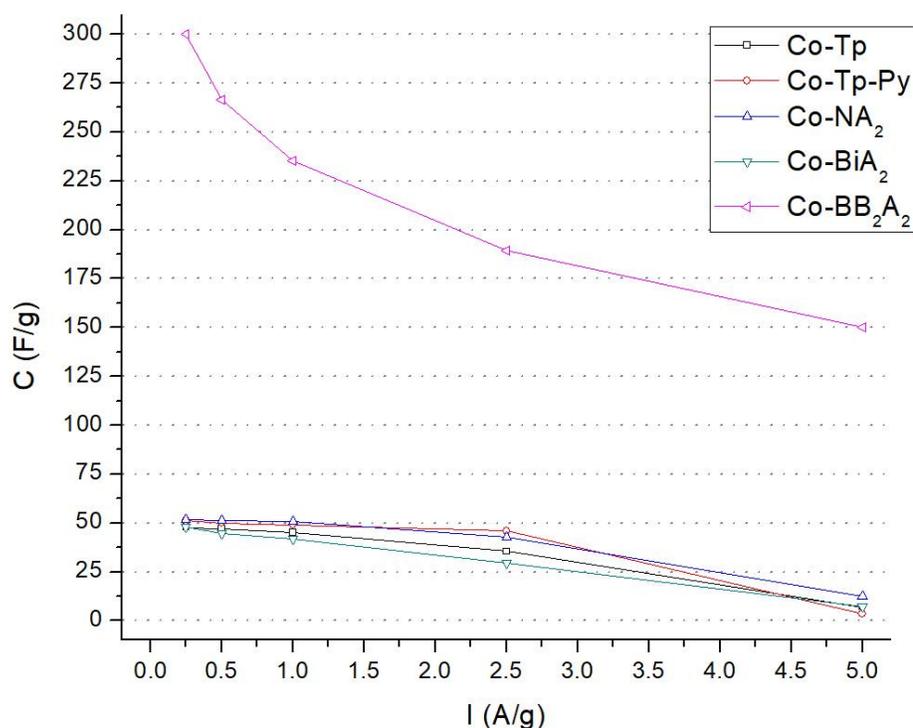


Fig. 3.14 Capacitancia en función de la carga/descarga galvanostática.

Las diferencias de los resultados entre la capacitancia de la CV y de la cronopotenciometría son resultado del fundamento de cada técnica. La CV está basada en una fuerza impulsora constante o en un cambio de voltaje constante respecto al tiempo (velocidad de barrido) al cargarse o descargarse. En contraste, la carga/descarga

galvanostática usa una corriente o flujo de electrones constantes en la carga/descarga. Por lo tanto, las escalas de tiempo de la movilidad de los electrones y la movilidad de los iones difieren causando discrepancias entre los resultados [25].

3.2.5 Discusión de los resultados de la capacitancia de la MOF Co-BB₂A₂

Al comparar los resultados de capacitancia específica de este material con la capacitancia de los materiales comerciales para EDLC (Tabla 1.1), se observa que el material Co-BB₂A₂ presenta mejores resultados. De igual manera, al comparar su capacitancia con la de los materiales utilizados como electrodos en los PsC (Tabla 1.2), se visualiza que es mayor a los materiales PEDOT, V₂O₅, Fe₃O₄, mientras que está dentro del rango de capacitancia de los demás materiales de esta tabla. Si se desea analizar estos resultados con la de otras MOFs previamente reportadas (Tabla 1.3), se observa que esta MOF tiene mayores capacitancias a varios de estos.

Es importante recalcar que la capacitancia se podría aumentar al aumentar la concentración de la solución electrolítica. Además, esta MOF presenta propiedades que harían suponer que se trata de un material completamente capacitivo, a diferencia de algunos óxidos de metales de transición y otras MOFs.

Una posible explicación a los buenos resultados de este material sería la electronegatividad de los átomos presentes en los ligandos. Se sabe que la formación de la red metal-orgánica es debida a la constitución del enlace **C-O-Co**, de uno o de los dos oxígenos presentes en el grupo el carboxilo. De igual manera, la síntesis de Co-BB₂A₂ sería debido a la formación del enlace **B-O-Co**.

Las electronegatividades en C-O-Co son 2.5, 3.5 y 1.9 para el C, O y Co, respectivamente. Para B-O-Co son 2, 3.5 y 1.9 para B, O y Co, respectivamente, (escala de Pauling). Según lo anterior, el enlace B-O-Co generaría un entorno más rico de electrones alrededor de los átomos de cobalto, pues en un mapa de potencial electrostático se visualizaría que el oxígeno y el cobalto tendrían una mayor densidad electrónica que en el enlace C-O-Co. Esto es debido a que el oxígeno es capaz de atraer más fácilmente a los electrones del boro que a los electrones del carbono, gracias a que el boro es menos electronegativo que el carbono.

Para comprobar lo anterior, se utilizó el software *chem3D*, se hizo el modelado de las moléculas de Tp y BB₂A₂ (Figura 3.15) para luego calcular las cargas parciales de los átomos (Hückel). En Tp, las cargas parciales de los oxígenos 9 y 11 son de -0.6709, mientras que para los oxígenos 10 y 12 son de -0.18382. En BB₂A₂, todos los oxígenos tienen una carga parcial de -0.3973. Con lo cual, al momento de formarse el enlace de coordinación, el cobalto tendría mayor carga parcial en BB₂A₂ que con los ligandos que no tienen boro. Lo anterior es posible ya que los oxígenos que están unidos al hidrógeno son los oxígenos que siempre están involucrados en la formación de la red metal-orgánica.

La mayor densidad electrónica en el cobalto ayudaría a hacer posible la pérdida de electrones más fácilmente y, por lo tanto, a tener mayores densidades de corriente según el mecanismo de reacción propuesto.

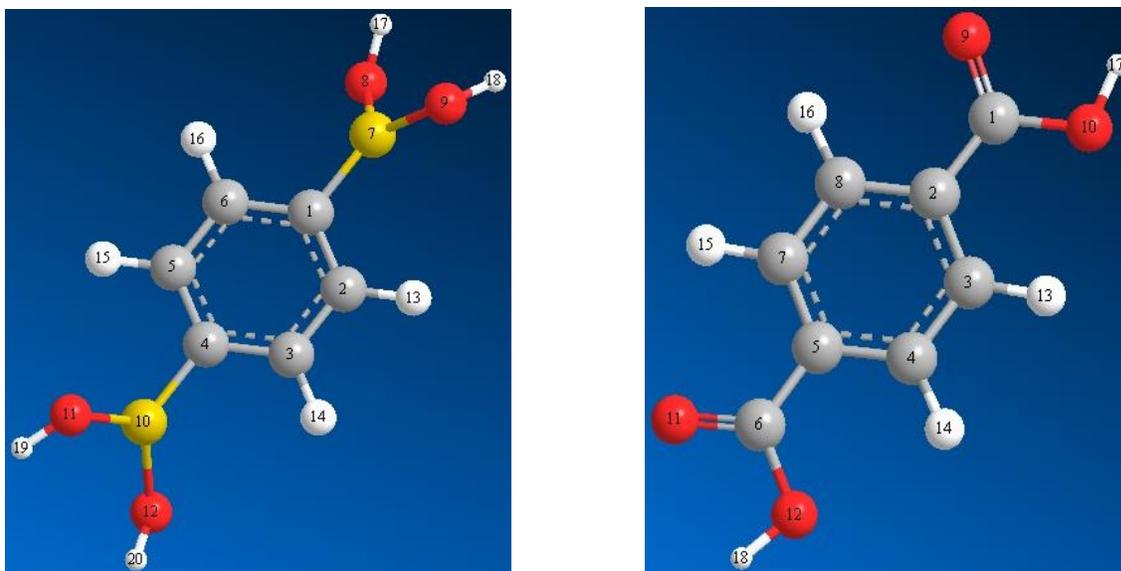


Fig. 3.15 Simulación de BB_2A_2 (izquierda) y de Tp (derecha). Gris=carbono, blanco=hidrógeno, rojo=oxígeno, amarilla= boro.

Cabe mencionar que con base en los resultados y a investigaciones previas, probablemente cada centro de cobalto estaría enlazado a varias moléculas de ligando al igual que a algunas moléculas de H_2O o grupos funcionales OH . De cualquier manera, se espera que los átomos de cobalto en $Co-BB_2A_2$ tengan mayor densidad electrónica que en los otros 4 MOFs.

Referencias

1. Lemus-Santana, A. A. *et al.* (2009) 'Unique coordination of pyrazine in T[Ni(CN)₄]₂pyz with T=Mn, Zn, Cd', *Journal of Solid State Chemistry*, 182(4), pp. 757–766. doi: 10.1016/j.jssc.2008.12.028.
2. Lemus-Santana, A. A. *et al.* (2011) 'Synthesis and characterization of T[Ni(CN)₄]₂pyz with T=Fe, Ni; Pyz=pyrazine: Formation of TpyzNi bridges', *Journal of Solid State Chemistry*, 184(8), pp. 2124–2130. doi: 10.1016/j.jssc.2011.06.011.
3. Vazquez-Samperio, J. *et al.* (2020) 'Fast kinetic redox process in layered cobaltous terephthalate MOF-type for aqueous hybrid devices. Magnetic properties as sensor of Co–Co interactions', *Electrochimica Acta*. doi: 10.1016/j.electacta.2020.136253.
4. Stuart, B. H. (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 1A edn. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.
5. Yaghi, O. M. *et al.* (2003) 'Reticular synthesis and the design of new materials', *Nature*, 423(6941), pp. 705–714. doi: 10.1038/nature01650.
6. Klein, D. (2012) *Organic Chemistry*. 1A edn. New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC.
7. Romanos, J. *et al.* (2013) 'Infrared study of boron-carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon', *Carbon*, 54, pp. 208–214. doi: 10.1016/j.carbon.2012.11.031.
8. Co[^]te, A. P. *et al.* (2005) 'Porous , Crystalline , Covalent Organic Frameworks', *SCIENCE*, 310(November), pp. 1166–1171.
9. McDonald, T. M., Bloch, E. D. and Long, J. R. (2015) 'Rapidly Assessing the Activation Conditions and Porosity of Metal-Organic Frameworks using Thermogravimetric Analysis', *Chemical communications*, 51.
10. Saha, D. *et al.* (2011) 'Synthesis, characterization and hydrogen adsorption on metal-organic frameworks Al, Cr, Fe and Ga-BTB', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 171(2), pp. 517–525. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.019.
11. Shooto, N. D. *et al.* (2016) 'Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution', *Asian Journal of Chemistry*, 28(2), pp. 277–281. doi: 10.14233/ajchem.2016.19202.
12. Sargazi, G. *et al.* (2014) 'Rapid Synthesis of Cobalt Metal Organic Framework', *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24(4), pp. 786–790. doi: 10.1007/s10904-014-0042-z.
13. Santra, A. *et al.* (2017) 'Nanoporous Cu(I) Metal–Organic Framework: Selective Adsorption of Benzene and Luminescence Sensing of Nitroaromatics', *ChemistrySelect*, 2(10), pp. 3200–3206. doi: 10.1002/slct.201700416.
14. Condon, J. B. (2006) *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*. 1A edn. Amsterdam: Elsevier.
15. Simon, P., Gogotsi, Y. and Dunn, B. (2014) 'Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? Patrice', *Science*, 343(March), pp. 1210–1211. doi: 10.1126/science.1249625.
16. Liu, X. *et al.* (2016) 'Cobalt-Based Layered Metal-Organic Framework as an Ultrahigh Capacity Supercapacitor Electrode Material', *ACS Applied Materials and Interfaces*, pp. 4585–4591. doi: 10.1021/acsami.5b10781.

17. Jayalekshmi, S., Puthirath, A. and Andreas, H. (2014) *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*. 1A edn. Edited by A. Balakrishnan and K. R. V. Subramanian. Boca Raton: CRC Press.
18. Zheng, Y. *et al.* (2019) 'Ultrathin two-dimensional cobalt-organic frameworks nanosheets for electrochemical energy storage', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 373(April), pp. 1319–1328. doi: 10.1016/j.cej.2019.05.145.
19. Mathis, T. S. *et al.* (2019) 'Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems', *Advanced Energy Materials*, 9(39), pp. 1–13. doi: 10.1002/aenm.201902007.
20. Kampouris, D. K. *et al.* (2015) 'A new approach for the improved interpretation of capacitance measurements for materials utilised in energy storage', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 5(17), pp. 12782–12791. doi: 10.1039/c4ra17132b.
21. Khomenko, V., Frackowiak, E. and Béguin, F. (2005) 'Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations', *Electrochimica Acta*, 50(12), pp. 2499–2506. doi: 10.1016/j.electacta.2004.10.078.
22. Kang, L. *et al.* (2014) 'Investigating metal-organic framework as a new pseudo-capacitive material for supercapacitors', *Chinese Chemical Letters*. Chinese Chemical Society, 25(6), pp. 957–961. doi: 10.1016/j.ccllet.2014.05.032.
23. Lee, D. Y. *et al.* (2013) 'Supercapacitive property of metal-organic-frameworks with different pore dimensions and morphology', *Microporous and Mesoporous Materials*, 171, pp. 53–57. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.12.039.
24. Stoller, M. D. and Ruoff, R. S. (2010) 'Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors', *Energy and Environmental Science*, 3(9), pp. 1294–1301. doi: 10.1039/c0ee00074d.
25. Zuliani, J. E. *et al.* (2015) 'Considerations for consistent characterization of electrochemical double-layer capacitor performance', *Journal of Power Sources*, pp. 136–143. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.019.

CONCLUSIONES

Con los resultados de la difracción de rayos-X se concluye la existencia de la estructura cristalina de las MOFs analizadas, siendo esto una indicación de la correcta síntesis de los materiales. De igual manera, a través de la comparación de los MOFs y los ligandos mediante la espectroscopia infrarroja se observa la desaparición de la vibración entre los átomos O-H del grupo carboxilo (entre $3500-2500\text{ cm}^{-1}$) en las redes metal-orgánicas. Esta ausencia de vibración indicaría la formación de los enlaces de coordinación entre las moléculas del ligando y los átomos de cobalto.

Los 5 materiales tendrían pocas moléculas de agua (o grupos OH) coordinados al cobalto. La variación en la concentración de los átomos de cobalto en cada MOF sería principalmente por los diferentes números de coordinación de cada cobalto presente en los MOFs. Además, los 5 materiales sintetizados tienen una estructura porosa. Por los resultados anteriores se concluye que las 5 redes metal-orgánicas fueron sintetizadas de manera correcta usando el método hidrotérmico.

Con la caracterización electroquímica se concluye que en los 5 materiales hay reacciones redox. Las reacciones redox involucrarían a los centros metálicos de cobalto de cada MOF, haciendo que la capacitancia de estos materiales sea del tipo pseudocapacitivo.

Además, con los resultados de la cronopotenciometría se sabría con mucha seguridad que los 5 MOFs almacenan energía a través de procesos pseudocapacitivos, ya que no presentan las características de los materiales tipo batería. La relativa baja pseudocapacitancia de la mayoría de estos materiales sería probablemente resultado del tipo de síntesis que se utilizó.

De especial interés es el material, no antes reportado, Co-BB₂A₂, pues presenta las características más atractivas de entre los 5 materiales. Este presenta una mayor estabilidad térmica en comparación a los otros 4 materiales, inclusive mayor que varios MOFs previamente reportados. También tiene valores relativamente altos de capacitancia específica. Estos valores de capacitancia podrían incrementarse al aumentar la concentración de los electrolitos. Todo lo anterior se debería al cambio que generaría la presencia del átomo de boro en la red metal orgánica. Por lo cual se requiere emplear más técnicas de caracterización para esta MOF y su respectivo electrodo, tal como las técnicas de XPS, IES, entre otras.