



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ÓXIDOS
DE RUTENIO SOBRE ELECTRODOS DE PASTA
DE CARBÓN A PARTIR DE ELECTROLITOS
ÁCIDOS Y BÁSICOS: CARACTERIZACIÓN DE SU
EFICIENCIA EN ALMACENAMIENTO DE CARGA.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA
ÁREA ENERGÍA – SOLAR FOTOTÉRMICA.

P R E S E N T A:

M. en I. OMAR MARTÍNEZ ALVAREZ

TUTORA:

DRA. MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ.

2010.



Centro de Investigación
en Energía



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ignacio González Martínez.

Secretario: Dra. Margarita Miranda Hernández.

1er. Vocal: Dra. Marina Elizabeth Rincón González.

2do. Vocal: Dra. Laura Galicia Luis.

3er. Vocal: Dr. Arturo Fernández Madrigal.

1er. Suplente: Dr. René Antaño López.

2do. Suplente: Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos.

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía – Universidad Nacional Autónoma de México, CIE-UNAM,
ubicado en la ciudad de Temixco, Morelos, México.

TUTORA DE TESIS:

Dra. Margarita Miranda Hernández.

FIRMA

DEDICADO A LOS GRANDES AMORES DE MI VIDA.

A mi esposa

CONY

y

A mis adorables hijos

YAEL Y FRIDA

*Quienes siempre han sido la fuente de energía , cariño y amor,
que me ha permitido salir adelante en los momentos más difíciles,
sobre todo porque, gracias a ese gran amor, me fue posible
finalizar este trabajo.*

DEDICATORIAS

A mi esposa Ma. Concepción

Porque desde que nos conocimos, has compartido conmigo los momentos más importantes en mi vida, sin tu ayuda, amor, comprensión y cariño, no me hubiera sido posible llegar a este punto. Ojala esto solo sea el punto de partida para emprender proyectos, de vida, mucho más grandes.

Desde que llegaste a mí, te convertiste en alguien muy especial y si tú, no hubieses llegado a mi vida yo estaría perdido en mi soledad. El Amor y cariño que me brindas en todo momento, es el que me permite seguir superándome tanto personal como profesionalmente.

Puede uno amar sin ser feliz; puede uno ser feliz sin amar; pero amar y ser feliz es algo prodigioso.

Honoré de Balzac (1799-1850) Escritor francés

Amo como ama el amor. No conozco otra razón para amar que amarte. ¿Qué quieres que te diga

Además de que te amo, si lo que quiero decirte es que te amo?.

Fernando Pessoa (1888-1935) Poeta portugués

A mis grandes tesoros Christian yael y Frida Sujey

Porque desde que llegaron a mi vida sus sonrisas, alegrías y la forma en que disfrutaban cada instante, así como las ocurrencias de cada uno, son el mejor regalo que la vida me pudo brindar y esto me permite seguir adelante en los momentos más difíciles.

Al Amar o alabar a un niño, no alabamos y amamos lo que es si no lo que esperamos que sea.

Johann Wolfgang von Goethe

A mis padres

Yolando Martínez González y María Álvarez Miranda

Quienes siempre me han apoyado e impulsado a lograr todas mis metas.

A mis suegros

J. Isabel Arenas Mendoza y Herminia Arrocena Galván

Por todo el apoyo incondicional y cariño que siempre me han demostrado.

A mi hermano

Noe Martínez Álvarez

Por todos los momentos que hemos vivido a lo largo de nuestras vidas.

A mis cuñados

Karla, Rosy, Polo, Juan, Galdy, Víctor.

Por su amistad y cariño que siempre me han demostrado.

A mis sobrinas

Brenda, Danna, Hanna.

Por el amor y cariño desinteresado que siempre me han dado.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones, las cuales hicieron posible la culminación de este trabajo.

Agradezco a la *Dra. Margarita Miranda Hernández* por el apoyo brindado en este proyecto de investigación.

Al jurado revisor de tesis:

Dr. Ignacio González Martínez (UAM-I).

Dra. Margarita Miranda Hernández (CIE-UNAM).

Dra. Marina E. Rincón González (CIE-UNAM).

Dr. Arturo Fernández Madrigal (CIE-UNAM).

Dra. Laura Galicia Luis (UAM-I).

Dr. René Antaño López (CIDETEQ).

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos (CIE-UNAM).

Por aceptar formar parte del jurado, por el tiempo invertido en la revisión de esta tesis. Así mismo por sus valiosos comentarios y sugerencias, las cuales permitieron mejorar la calidad de este trabajo.

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

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPPIIT) por el apoyo económico brindado, mediante el proyecto IN110506.

Nuevamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado, mediante el proyecto 50370-Y.

A la Universidad Autónoma de México (UNAM) y al Posgrado en Ingeniería por brindarme la posibilidad de seguir preparándome y avanzando en mi formación profesional.

Al Centro de Investigación en Energía, por permitirme utilizar sus instalaciones e infraestructura.

ÍNDICE.

	Página
<i>Índice.</i>	<i>i</i>
<i>Nomenclatura.</i>	<i>v</i>
<i>Resumen.</i>	<i>vii</i>
<i>Abstract.</i>	<i>x</i>
<i>Introducción.</i>	<i>1</i>
<i>Capítulo 1. Aspectos generales sobre la química del rutenio, la formación de sus óxidos, negro de carbón y capacitores.</i>	
1.1 Química del Rutenio.	8
1.2 Óxidos de Rutenio.	12
1.2.1. Óxido de rutenio preparado por deposición química de vapor.	14
1.2.2. Óxido de rutenio preparado por pirólisis.	14
1.2.3. Óxido de rutenio preparado por sol-gel.	14
1.2.4. Óxido de rutenio preparado electroquímicamente.	15
1.3 Almacenamiento de energía a partir de RuO ₂ .	16
1.3.1. Pseudocapacitancia.	16
1.3.2. Reacciones Redox.	17
1.3.3. Absorción de iones.	17
1.4 Mecanismo de carga y descarga de RuO ₂ .	19
1.4.1. Mecanismos Redox.	20
1.4.2. Carga en la región superficial de RuO ₂ .	20
1.5 Negro de carbón.	23
1.5.1. Producción de negro de carbón.	23
1.5.2. Morfología de negro de carbón.	23
1.5.3. Estructura superficial del negro de carbón.	25
1.5.4. Negro de carbón como material de electrodo.	27
1.6 Dispositivos de almacenamiento de energía.	27
1.6.1. Capacitor.	27
1.6.2. Capacitores electroquímicos.	28
1.6.3. Capacitores electroquímicos de doble capa.	29
1.6.4. Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.	31

Capítulo 2. Desarrollo experimental.

2.1. Elaboración de electrodos composito de carbón.	36
2.2. Estudio electroquímico para describir las condiciones del crecimiento de óxidos de rutenio en diferentes medios electrolíticos (10^{-2} M RuCl_3 /1.5M NH_4OH , 1M KNO_3 y 10^{-2} M RuCl_3 /1M HClO_4).	36
2.2.1. Crecimiento de óxidos de rutenio en el sistema 10^{-2} M RuCl_3 /1.5M NH_4OH , 1M KNO_3 a pH=11.	37
2.2.1.1. Determinación de la zona de dominio de electroactividad del electrolito soporte.	37
2.2.1.2. Estudio de voltamperometría para caracterizar las condiciones de potencial y/o corriente del crecimiento de óxidos de rutenio en medio básico: 10^{-2} M RuCl_3 / 1.5M NH_4OH /1M KNO_3 a pH=11, en los diferentes electrodos preparados.	37
2.2.1.3. Crecimiento de óxido de rutenio mediante voltamperometría cíclica.	38
2.2.2. Crecimiento de óxidos de rutenio en el sistema 10^{-2} M RuCl_3 / 1M HClO_4 a pH=1.	38
2.3. Evaluación de la capacidad de carga en los electrodos composito de carbón modificados con óxido de rutenio en el medio 1M HClO_4 .	38
2.3.1. Caracterización electroquímica de los electrodos composito con óxido de rutenio en el medio electrolítico 1M HClO_4 .	38
2.3.2. Evaluación de los ciclos de carga/descarga.	39

Capítulo 3. Estudio electroquímico del sistema 10^{-2} M RuCl_3 /1.5M NH_4OH , 1M KNO_3 a pH=11 sobre electrodos de pasta de carbón.

3.1. Determinación de la especie electroactiva en el sistema 10^{-2} M RuCl_3 /1.5M NH_4OH , 1M KNO_3 a pH=11.	42
3.2. Estudio voltamperométrico del sistema 10^{-2} M RuCl_3 /1.5M NH_4OH , 1M KNO_3 a pH=11 sobre los CPE's	46
3.2.1. Determinación de la zona de dominio de electroactividad del electrolito soporte.	46

3.2.2. Descripción de los procesos de reducción mediante voltamperometría cíclica.	47
3.2.3. Descripción de los procesos de oxidación mediante voltamperometría cíclica.	60
3.3. Crecimiento de óxido de rutenio en el sistema $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1.5\text{M NH}_4\text{OH}$, 1M KNO_3 a $\text{pH}=11$ sobre los CPE's.	66
3.3.1. Caracterización de la respuesta capacitiva de los óxidos de rutenio, en el sistema electrolítico 1M HClO_4 .	72
3.3.2. Evaluación de la carga y descarga de los CPE's con óxido de rutenio.	81
Capítulo 4. Estudio electroquímico del sistema $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$ Sobre electrodos de pasta de carbón.	
4.1. Determinación de la especie electroactiva en el sistema $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$.	90
4.2. Estudio voltamperométrico del sistema $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$ sobre los CPE's.	92
4.2.1. Determinación de la zona de dominio de electroactividad del electrolito soporte.	92
4.2.2. Descripción de los procesos de reducción mediante voltamperometría cíclica.	94
4.2.3. Descripción de los procesos de oxidación mediante voltamperometría cíclica.	104
4.3. Crecimiento de óxidos de rutenio en el sistema $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$ sobre los CPE's.	109
4.3.1. Caracterización de la respuesta capacitiva de los óxidos de rutenio, en el sistema electrolítico 1M HClO_4 .	112
4.3.2. Evaluación de la carga y descarga de los CPE's con óxido de rutenio.	116
Conclusiones.	121
Anexos	126
Referencias	131

Nomenclatura.

A	Área del electrodo (cm^2)
Å	Amstrong
BET	Área superficial (m^2/g)
C	Capacitancia específica (F/cm^2 ó F/g)
CB	CPE, 72% en peso de Carbón (estandar) y 28% Aceite Silicón
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa (F/cm^2)
CPE	Electrodos de pasta de carbón (siglas en ingles)
C_0^*	Concentración de la especie electroactiva (mol/cm^3)
C_ϕ	Seudocapacitancia (F/cm^2)
D	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva (cm^2/s)
d	Espesor de la doble capa (cm)
E	Potencial (Volts)
EC	Capacitor electroquímico
EDLC	Capacitores electroquímicos de doble capa
E_p	Potencial de pico (Volts)
E_{pa}	Potenciales de pico anódico (Volts)
E_{pc}	Potenciales de pico catódico (Volts)
$E_{i=0}$	Potencial de corriente nula (Volts)
E_λ	Potencial de inversión (Volts)
F	Constante de Faraday (96485 coulomb/mol)
HClO_4	Ácido Clorhídrico
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
I_a	Corriente anódica (Amper/cm^2)
I_c	Corriente catódica (Amper/cm^2)
I_p	Corriente de pico (Amper/cm^2)
I_{pa}	Corriente de pico anódico (Amper/cm^2)
I_{pc}	Corriente de pico catódico (Amper/cm^2)
NHE	Electrodo Hidrógeno
n	Número de electrones transferidos
nCB ₁	CPE, 32% en peso de carbón nanoestructurado 1 y 68% Aceite Silicón
nCB ₂	CPE, 47% en peso de carbón nanoestructurado 2 y 53% Aceite Silicón

nm	Nanómetro
Q, q	Carga (coulombs)
R	Constante de los gases (J/mol °K)
Ru°	Rutenio metálico
SCE	Electrodo saturado de Calomel ($E_{i=0} = 0.2412$ V)
T	Temperatura absoluta (°K)
t	Tiempo (segundos)
v	Velocidad de barrido (V/s o mV/s)
VC	Voltamperometría cíclica
ΔE_p	Diferencia de los potenciales de pico (Volts)
ΔG	Energía libre
Δi	Diferencia entre intensidad de corriente anódica y catódica (Amper/cm ²)
ΔE	Diferencia de potencial (Volts)
ρ	Densidad específica (g/ml, g/cm ³)

RESUMEN.

Resumen.

En años recientes se ha dedicado una gran atención al uso e investigación del óxido de rutenio como material de electrodo en el desarrollo de capacitores electroquímicos, sin embargo a pesar de los avances hasta ahora logrados, aún persisten varias problemáticas tales como la estabilidad química del material, el medio electrolítico adecuado, composición óptima del material de electrodo, la viabilidad económica de los materiales de electrodo y los dispositivos. En general no existen estudios sistemáticos que permitan asociar las propiedades fisicoquímicas de los materiales de electrodo con la capacidad de almacenamiento.

Con la finalidad de contribuir al estudio y desarrollo de materiales para su uso en capacitores electroquímicos, en este trabajo se presenta un estudio sistemático del crecimiento electroquímico de óxidos de rutenio, utilizando dos diferentes medios electrolíticos: $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1.5\text{M NH}_4\text{OH}$, 1M KNO_3 a $\text{pH}=11$ y $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$, esto se realiza considerando la siguiente hipótesis: el tipo y la actividad del óxido obtenido, depende de la composición del sistema químico del cual se forma. Por otra parte el crecimiento de los óxidos se realiza sobre electrodos de pasta, elaborados con material en polvo de negro carbón. De esta manera se estudian tres diferentes electrodos, donde el material de carbón tiene diferente tamaño de partícula (uno microestructurado y dos nanoestructurados), con la finalidad de evaluar la influencia del área superficial y tamaño de partícula en el almacenamiento de carga. La estabilidad y respuesta capacitiva de estos electrodos se evaluó en 1M HClO_4 .

Se presenta un estudio electroquímico detallado para cada uno de los sistemas electrolíticos antes mencionados, se caracteriza la especie electroactiva y se proponen las reacciones de reducción y oxidación involucradas en las etapas de formación de los óxidos de rutenio. La voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, voltamperometría de potenciales de inversión (E_λ) y cronopotenciometría son las técnicas utilizadas para describir los diferentes mecanismos asociados en la formación de los óxidos, en los diferentes materiales estudiados. Para cada sistema se establecen los intervalos de potencial específicos donde se forman los óxidos de rutenio, esto permite obtener criterios para crecerlos selectivamente, considerando el tipo de material de electrodo. De esta manera se identifican $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y

RuO₄. Es importante mencionar que el RuO₄ no se ha reportado como material para el almacenamiento de carga, en este trabajo se evalúa su estabilidad y su capacidad de carga. Se cuantificó la cantidad de masa de cada óxido formado mediante la ley de Faraday.

Posterior a la etapa de formación y crecimiento de los óxidos, se evaluó su comportamiento capacitivo en el sistema 1M HClO₄. Los valores de capacitancia obtenidos mediante voltamperometría se comparan con los valores reportados por otros autores, estos valores son similares a los presentados en la literatura 150 a 1300 F/g. Mediante esta técnica se establecen criterios de evaluación de la capacitancia, que han sido ignorados en la literatura. La técnica de cronopotenciometría permitió evaluar la capacidad de carga y la cinética del proceso de carga/descarga, además de describir procesos acoplados como la evolución de hidrógeno sobre los óxidos de rutenio, también se logro evaluar todas las contribuciones interfaciales asociadas a la acumulación de carga, debido a lo anterior, la capacitancia obtenida mediante cronopotenciometría fue mayor que la mostrada por voltamperometría.

Por otra parte, el hecho de utilizar diferentes materiales de carbón, mostró la influencia del sustrato en el crecimiento de los óxidos de rutenio, comprobando que el tipo y la actividad del oxido obtenido, depende de la composición del sistema químico del cual se forma.

ABSTRACT.

Abstract.

In the recent years a great attention has been spared for the investigation of ruthenium oxide as an electrode material in the development of electrochemical capacitors, however, despite of the advances, still persist many problems such as chemical stability of the material, suitable electrolytic medium, optimum composition of the electrode material, the economic viability of the materials and the devices. A systematic study which associates the physiochemical properties of the electrode material with the storage capacity has not been reported.

In this work, we present a systematic study of the preparation of ruthenium oxides, using two different electrolytic systems: 10^{-2} M $\text{RuCl}_3/1.5$ M NH_4OH , 1M KNO_3 at pH=11 and 10^{-2} M $\text{RuCl}_3/1$ M HClO_4 at pH=1, which will contribute in the development of this as an electrode material in electrochemical capacitors. This was based on the following hypothesis: the type and the activity of the oxide obtained depend on the chemical composition of the system from which it is formed. On the other hand, the carbon paste used in the electrodes was elaborated with carbon black powder. In this way we explore three different electrodes, where the carbon material has different particle size (a microstructured and two nanostructured), in order to evaluate the influence of surface area and particle size in the charge storage. The stability and capacitive response of these electrodes were evaluated in 1M HClO_4 .

A detailed electrochemical study for each of the above mentioned electrolytic systems is presented, the electroactive species is characterized, and the oxidation-reduction reactions involved during the different stages of the formation of oxides of ruthenium are proposed. The cyclic voltammetry at different scan rates and cronopotenciometry are the techniques used to describe the different mechanisms associated with the formation of oxides. For each system, establishing the specific potential range where the oxides of ruthenium are formed, allows to obtain the criteria for selective growth, considering the type of electrode material

We present a detailed electrochemical study for each of the above electrolyte systems, the electroactive species is characterized and the reduction and oxidation reactions involved in the different stages of the formation of oxides of ruthenium are proposed. The cyclic voltammetry at different scan rates and cronopotenciometry are the techniques used to describe the different mechanisms associated with the formation of oxides in the different materials

studied. For each system, by establishing the specific potential range where the oxides of ruthenium are formed allows for the definition of the criteria required to grow them selectively on the basis of the electrode material. In this way we identified $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and RuO_4 . It is important to mention that RuO_4 has not been reported as a material for charge storage, in this work we evaluate its stability and charge capacity. The amount of mass of each oxide was quantified by Faraday's law.

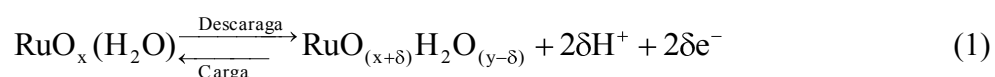
After the growth and formation of oxides, their capacitive behavior was evaluated in 1M HClO_4 system. The capacitance values obtained by voltammetry are compared with the values reported by other authors; the values obtained are similar to those presented in the literature from 150 to 1300 F/g. This technique establishes criteria for evaluating the capacitance, which have been ignored in the literature. Chronopotentiometry technique allowed us to evaluate the charge capacity and kinetics of the process of charge/discharge, in addition to describing the associated processes such as the evolution of hydrogen on ruthenium oxides, it also allowed to evaluate all the interfacial contributions associated with the charge accumulation. The capacitance obtained by chronopotentiometry technique was greater than that shown by voltammetry.

On the other hand, the use of different carbon materials allowed to study the influence of substrate on the growth of the oxides of ruthenium, showing that the type and activity of the oxides obtained depends on the chemical composition of the system in which it was prepared.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de metales de transición presentan una gran capacitancia específica debido a las reacciones redox de carga/descarga que en ellos se presentan, rápido tiempo de respuesta, estabilidad mecánica y química en varios electrolitos sobre un amplio intervalo de potencial [1-7]. Uno de estos óxidos metálicos es el óxido de rutenio (RuO_2) el cual ha sido ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones debido a sus buenas propiedades catalíticas. El uso de este compuesto fue primeramente propuesto para celdas de cloro-álcali; posteriormente, su uso ha sido extendido a otras aplicaciones incluyendo evolución de O_2 ó H_2 y electrosíntesis orgánica; sin embargo, en años recientes una de las aplicaciones más trascendentes del RuO_2 es su uso como material de electrodo en dispositivos de almacenamiento de carga tales como capacitores electroquímicos [1-5,8-10].

El RuO_2 como material puro presenta una alta capacitancia del orden de 150 a 250 mF/cm^2 [11], su alto valor de pseudocapacitancia se debe a la reacción superficial entre los iones de Ru y los iones de H, estas reacciones son de origen electroquímico, es decir transferencias de carga interfaciales donde participa directamente el rutenio cambiando con facilidad sus estados de oxidación; formando compuestos hidroxilados [12-15]. Este mecanismo se representa por la reacción (1) donde el RuO_2 sufre una “hidrólisis” y cambio de estado de oxidación para convertirse en $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O})$, especie involucrada en el proceso de carga/descarga como lo reportan numerosos autores [1, 6, 13, 16-25].



La especie $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O})$ presenta una pseudocapacitancia (C_ϕ) bastante grande comparada con su contraparte RuO_2 en forma cristalina. Su C_ϕ está basada principalmente en procesos complejos de oxidación/reducción que involucran varios estados de oxidación, razón por la cual se asocia a esta especie como producto de equilibrio de varios compuestos hidroxilados estequiométricos y no estequiométricos de rutenio tales como RuO_xH_y , $\text{RuO}_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, RuO_3 y RuO_4 [16-25]. La presencia de estos compuestos ha provocado controversias, ya que algunos autores afirman que son los directamente involucrados en la capacidad de almacenamiento de carga y proponen métodos donde se favorezca la formación directa de compuestos hidroxilados evitando la etapa de activación del RuO_2 puro. Entre los métodos que principalmente se reportan (son a partir de sistemas acuosos), entre los cuales la síntesis electroquímica (electrodepósito) es una de las recomendadas [26-33].

Por otro lado, algunos autores evitan en la síntesis de RuO₂ la presencia de estos compuestos, los consideran como impurezas y los asocian como responsables de la inestabilidad en el comportamiento capacitivo y recomiendan establecer las condiciones de síntesis que garanticen la obtención eficiente del RuO₂, es decir tener un estricto control sobre las siguientes variables: naturaleza del tipo de precursor, temperatura, tiempo de calcinación, tipo de solvente, método de aplicación en el soporte [34].

Considerando las problemáticas relacionadas con (RuO₂) y sus compuestos hidroxilados en relación a cuál de ellos muestra mejor eficiencia al almacenamiento de carga, se han orientado estudios para describir el mecanismo del proceso pseudocapacitivo. Por otra parte, sí bien se tiene evidencia que estos compuestos generan la especie RuO_x(H₂O), aún persisten dudas relacionadas con la síntesis y preparación de especies hidroxiladas como únicos productos en sistemas acuosos, ya que generalmente se obtiene mezclas de varios compuesto no estequiométricos (sol-gel y precipitación química), se reportan además diferentes mecanismos para su formación, incluso más de uno para el mismo compuesto, específicamente cuando se utiliza la formación electroquímica, en la cual la técnica de pulso de corriente es la más reportada [16-25].

Es importante mencionar que a pesar de las propiedades de almacenamiento de carga que presenta el RuO₂ o sus hidróxidos, su uso como material de electrodo único resulta bastante caro, debido al alto precio tanto del metal como de sus compuestos precursores utilizados en su síntesis. Con la finalidad de aprovechar sus propiedades capacitivas y pseudocapacitivas se ha propuesto soportar el RuO₂, en pequeñas cantidades sobre diferentes matrices, entre las cuales se puede mencionar el TiO₂ y los materiales de carbón [14, 15, 35-39]. De manera particular los materiales de carbón más utilizados para soportar el óxido de rutenio (formando compositos) son nanotubos, nanofibras de carbón, carbón activado, grafitos y negros de carbón [35-39], en este contexto actualmente existen algunas problemáticas relacionadas con la dispersión, adherencia y cantidad de material activo soportado en las matrices, existe la necesidad de optimizar las metodologías de incorporación de estas partículas para garantizar la reproducibilidad y estabilidad del material capacitivo.

Debido al gran interés por soportar óxido o hidróxidos de rutenio sobre materiales de carbón para su uso como material electroactivo en capacitores electroquímicos y considerando las problemáticas descritas en los párrafos anteriores es necesario realizar un estudio que permita

establecer las condiciones adecuadas para la formación del óxido de rutenio por vía electroquímica. Es importante mencionar que el mecanismo reportado (ecuación 1.1) para la formación de $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O})$ depende del pH y composición química del sistema. De esta manera este trabajo está enfocado principalmente a la preparación y formación electroquímica de óxidos de rutenio, sobre electrodos de pasta de carbón elaborados con material en polvo de negro de carbón y aceite silicón como agente aglomerante, utilizando dos sistemas electrolíticos con diferentes pH: básico ($10^{-2}\text{M RuCl}_3/1.5\text{M NH}_4\text{OH}$, 1M KNO_3 a $\text{pH}=11$) y ácido ($10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$). Se pretende establecer la especie electroactiva en cada uno de los sistemas electrolíticos, para que a partir de ella se describan los mecanismos asociados al crecimiento del o los óxidos de rutenio. De tal manera que se puedan definir metodologías para la formación y crecimiento de estos óxidos de manera selectiva, con la finalidad de identificar la presencia e identidad de los óxidos involucrados en el almacenamiento de carga. Estas metodologías permitirán cuantificar la masa asociada a cada óxido formado sobre la superficie de los electrodos, siendo esto de suma importancia debido a que la mayoría de los trabajos no especifican la cantidad de masa utilizada e involucrada en los procesos de acumulación de carga. Como una segunda parte de este trabajo se evalúa el comportamiento capacitivo y la capacidad de almacenamiento de carga de los electrodos en el sistema 1M HClO_4 , ya que este sistema electrolítico es el más utilizado y reportado en la literatura, se considera como una referencia para los resultados que de este trabajo se obtengan.

Considerando la escasa literatura relacionada con estudios electroquímicos de electrolitos acuosos de rutenio en diferentes pHs, en este trabajo también se presenta el estudio electroquímico general de los dos sistemas descritos en el párrafo anterior, con la finalidad de contribuir al estudio electroquímico de sistemas acuosos, para describir específicamente los procesos de reducción, que actualmente son de gran interés para la síntesis inorgánicas.

Los objetivos de este trabajo son:

1. Establecer una metodología que permita el crecimiento electroquímico de óxidos de rutenio estable y de diferente composición, considerando diferentes sistemas electrolíticos: $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$ y $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1.5\text{M NH}_4\text{OH}$, 1M KNO_3 a $\text{pH}=11$, con el propósito de obtener óxidos de diferente composición, que además de ser estables beneficien la acumulación de carga.

-
-
2. Evaluar la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de negro de carbón (micro y nanoestructurado) en su eficiencia como acumuladores de carga.
 3. Caracterizar y evaluar el desempeño o capacidad de carga de los electrodos CPE con óxidos de rutenio en el sistema electrolítico 1M HClO₄.

Las metas de esta tesis son:

1. Optimizar una metodología que permita crecer de manera selectiva y hacer una preparación adecuada del óxido de rutenio, con la finalidad de utilizarlo como material de electrodo aprovechando sus propiedades pseudocapacitivas para acumular carga.
2. Establecer las condiciones de operación de estos materiales, en donde es eficiente la acumulación de carga, garantizando una adecuada estabilidad con respecto al material de electrodo.
3. Contribuir en el tema de almacenamiento de energía mediante la difusión y publicación de los resultados obtenidos en este trabajo.
4. Establecer y determinar criterios para seleccionar el mejor material de electrodo.

CAPÍTULO 1.

**ASPECTOS GENERALES SOBRE LA QUÍMICA
DEL RUTENIO, FORMACIÓN DE SUS ÓXIDOS,
NEGRO DE CARBÓN Y CAPACITORES.**

La demanda energética requerida en este siglo, ha creado la necesidad de desarrollar dispositivos (baterías, capacitores y pseudocapacitores electroquímicos) capaces de almacenar energía de manera más eficiente; las investigaciones realizadas en la actualidad se han enfocado principalmente en optimizar nuevos materiales que ayuden a satisfacer esta necesidad, entre estos materiales, los óxidos de rutenio y su aplicación en capacitores electroquímicos son una alternativa bastante viable. En este capítulo se presentan los conceptos relacionados con la química del rutenio, así como la formación y crecimiento de sus óxidos mediante los métodos más utilizados, se hace énfasis en la preparación electroquímica, debido a que ésta es la técnica utilizada en este trabajo. Se describen los mecanismos reportados para el almacenamiento de carga de estos óxidos, así como las etapas de carga/descarga. Dado que se utiliza el negro de carbón como matriz para soportar el material activo (óxidos de rutenio) se presenta una descripción de sus propiedades y por último se presentan los conceptos básicos relacionados a los dispositivos de almacenamiento de energía (capacitores).

1.1 Química del Rutenio.

En los últimos años ha incrementado el interés y el estudio de la química en medios acuosos; el agua como solvente de bajo costo es muy utilizado, así mismo las acciones catalíticas de metales de transición en el agua han desempeñado un papel importante en varias reacciones enzimáticas, incluyendo biocatálisis, biodegradación, fotosíntesis, fijación de nitrógeno y la evolución de bio-organismos [1, 2]. El uso de los metales de transición con fines catalíticos ha contribuido en gran manera a la química moderna, así como a una variedad de reacciones altamente selectivas que han sido descubiertas utilizando el grupo 8 (metales de transición) [3-5], entre los cuales se puede mencionar al Rutenio. La química de los complejos de rutenio, tiene una especial atención debido a sus propiedades de transferencia de electrones y se ha desarrollado bastante en la última década. El rutenio presenta un amplio intervalo de estados de oxidación, los cuales son accesibles química y electroquímicamente (estados de oxidación desde -2 a +8). Por lo tanto, los complejos de rutenio son utilizados como agentes redox en diferentes reacciones químicas. Debido a la estabilidad cinética del rutenio con diferentes estados de oxidación, la naturaleza reversible de sus pares redox y la relativa facilidad con la que los complejos pueden ser preparados, todos estos complejos de rutenio son objeto atractivo de estudio. Los complejos de rutenio presentan una amplia variedad de aplicaciones

en el campo de la química, claras correlaciones pueden ser observadas entre sus propiedades y la naturaleza de sus ligandos con el ión central. También han sido ampliamente utilizados debido a sus propiedades en catálisis [6] y quimioterapia [7]. Algunos otros aprovechan sus propiedades espectroscópicas, fotofísicas, fotoquímicas y comportamiento electroquímico, las cuales permiten su uso potencial en diversas áreas tales como fotosensibilizadores utilizados para la conversión fotoquímica de energía solar [8], dispositivos electrónicos [9] y como agentes fotoactivos de DNA con propósitos terapéuticos [10]. Estos complejos también son utilizados en gran variedad de transformaciones orgánicas e inorgánicas. Su versatilidad sintética, su alto rendimiento catalítico y su gran selectividad hacen que estos complejos sean bastante utilizados. Los acuocomplejos de rutenio (donde el ligando es el agua) son utilizados para la oxidación de sustratos orgánicos, múltiples formas oxidativas han sido estudiadas, incluyendo transferencia de átomos, inserción de C-H y transferencia de electrones-protones [11]. Así mismo un gran número de reacciones orgánicas han sido descritas utilizando catalizadores de rutenio con carbonyl, fosfinas terciarias y carbenos como ligandos soporte [12]. Estos ligandos permiten la generación de especies insaturadas y estabilizan las reacciones intermedias, de esta manera favorecen los procesos catalíticos. Complejos organometálicos y de coordinación con diferentes tipos de ligando también presentan propiedades específicas en óptica no lineal [13], magnetismo [14], sensores moleculares [15] ó cristales líquidos [16].

Es importante mencionar que en este trabajo se hace referencia a acuocomplejos de rutenio por lo que es necesario realizar una descripción más detallada sobre este tipo de complejos; los cuales han demostrado ser adecuados en el diseño de catalizadores redox por una gran variedad de razones. Primero, son utilizados en reacciones redox donde uno o más estados de oxidación están frecuentemente disponibles, permitiendo que ocurran múltiples transferencias de electrones. Además su naturaleza inerte permite obtener reacciones de transferencia de electrones sin complicar el intercambio de ligandos. Por lo tanto, estos complejos de rutenio mantienen su integridad en solución y son relativamente fáciles de estudiar. Finalmente los oxo-aqua ligandos presentan una rápida transferencia de electrones, permitiendo la accesibilidad de varios estados de oxidación por la ganancia o pérdida de protones.

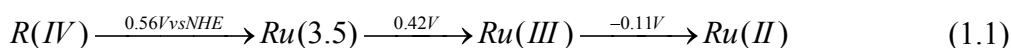
La oxidación de acuocomplejos con centros de rutenio metálico incrementan la acidez en protones Ru-O-H, aumentando la dependencia del pH en su comportamiento redox, los potenciales de los pares Ru(III/II) y Ru(IV/III) presentan este tipo de dependencia. Si

comparamos los valores de los potenciales redox para el aqua complejo y el cloro complejo, se observa que existe una diferencia significativa, mientras que para el cloro complejo la diferencia entre Ru(IV/III) y Ru(III/II) es 1.7 V, para el aqua complejo esta diferencia es solamente de 0.11 V. Estos valores muestran la estabilidad de Ru(IV) en ambientes acuosos. Esto es causado por la pérdida de protones y estabilización electrónica de los estados de oxidación, los cuales causan un traslape de Ru(IV/III) y Ru(III/II) [17]. Los acuocomplejos son oxidantes versátiles capaces de proveer una gran variedad de reacciones redox, del tipo: Transferencia de electrones de esfera externa, Transferencia de electrones por protón, transferencia de hidruro, transferencia de hidruro y adición nucleofílica (alta densidad electrónica, cede un par de electrones libres), transferencia átomo oxígeno, ataque electrofílico, inserción C-H.

Lo descrito anteriormente, muestra que las soluciones químicas con diferentes estados de oxidación de rutenio han sido estudiadas desde hace varios años, sin embargo aún en estos días dicha información no ha sido entendida completamente y existe bastante información contradictoria en la literatura, como resultado de tendencias para simplificar procesos complejos, en los cuales puede estar involucrado el rutenio en medios acuosos. Esto es más evidente en fenómenos tales como oxidación-reducción, polimerización y complejación los cuales deben ser tomados en cuenta al estudiar las especies de rutenio en solución, incluso cuando se trata de procesos aparentemente simples.

A pesar de los grandes esfuerzos para establecer una información confiable sobre los potenciales de oxidación-reducción en los diferentes estados de oxidación de rutenio, existe todavía considerable confusión y ambigüedad en la literatura con respecto a la química del rutenio. La falta de experimentos reproducibles sobre potenciales de oxidación-reducción se debe a la carencia de reacciones rápidas y reversibles, las cuales son esenciales para este tipo de medidas.

Algunos de los estados de oxidación más estudiados son Ru(IV) y Ru(III), en este sentido Wehner y Hindman determinaron que el potencial formal para el par Ru(IV)-Ru(III) en una solución de ácido perclórico oscila entre 0.55 a 1.17 V vs NHE dependiendo del potencial de corriente nula, sin embargo es probable que no estuviera en equilibrio [18]. También han propuesto algunos valores de potencial obtenidos en el mismo medio electrolítico siendo estos:



El potencial del par Ru(IV)-Ru (III) también se ha evaluado polarográficamente como 0.65V vs NHE en 1M HClO₄ [19].

También midieron el potencial de Ru(IV)-Ru(III) en ácidos hidroclicóric y bromhídric, encontrando que la disminución del potencial depende del aumento de haluros y la concentración de iones hidrógeno. Sus valores de potencial, extrapolados a la concentración cero de ácido, son 0.96V en ácido hidroclicóric y 0.82V en soluciones bromhídricas. El potencial del par Ru(III)-Ru(II) en ácido hidroclicóric es 0.084V y es independiente de la concentración de ácido entre 1.5 a 6.8M.

Con lo que respecta a la química en solución Wehner e Hindman han estudiado cloro-complejos de rutenio (IV), obteniendo espectros en 10M HCl con máximos en 460, 380 y 360 mμ. También estudiaron mezclas de aquo, hidroxí y cloro-complejos de Ru(IV). El Ru(IV) fue preparado en ácido perclórico mediante la reducción de RuO₄ en 1.10V vs NHE. Los espectros UV obtenidos en soluciones de Ru(IV) en 1M HClO₄, no evolucionan después de 120 días, mientras que en las soluciones entre 6 y 9M son inestables [20]. Por otra parte Gortsema y Cobble, mencionan que Wehner y Hindman no utilizaron una especie monomérica de Ru(IV) [21]. Atwood transformó Ru(IV) polimérico en una especie monomérica mediante técnicas de intercambio iónico y atribuyó una banda de absorción en 300 mμ, para RuO⁺⁺ en ácido perclórico [19]. Los espectros para Ru(IV) en 2M HCl y 2M H₂SO₄ presentan máximos en 240, 380, 460, 690 y 238, 300, 420, 610 mμ respectivamente. Los espectros UV de complejos de Ru(III) en soluciones ácidas dependen del método de preparación, así como de la naturaleza y la concentración de especies solubles, por consiguiente, la información referente a la naturaleza y las características de Ru(III) en soluciones ácidas sigue siendo ambiguo y contradictorio. La interpretación de datos es complicado debido a los procesos de formación de polímeros y de oxidación-reducción.

Se han investigado cloro-complejos de Ru(III) por métodos de intercambio iónico encontrado predominantemente especies catiónicas y neutrales en soluciones menores de 2M HCl y complejos aniónicos en soluciones más ácidas. Por otra parte, también pudo determinar las

constantes de equilibrio de varias formas mononucleares de Ru(III) en soluciones ácidas. Un gran número de investigadores han demostrado que el Ru(III) disponible de manera comercial contiene también trazas de Ru(IV). Halpern reportó que $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ presentan los mismos espectros de absorción cuando se disuelven en ácido hidrocórico [22]. Los espectros obtenidos son similares a los reportados por Wehner y Hindman para Ru(IV) [18]. También se han estudiado mediante técnicas de intercambio iónico las especies de Ru^{+3} , RuCl^{+2} , RuCl_2^+ determinando la carga del ión metálico para estos tres iones. Ellos reportaron máximos de absorción para RuCl^{+2} y RuCl_2^+ entre 300 y 320 m μ y Ru^{+3} en 220 m μ , también identificaron dos especies del tipo RuCl_3 con máximos de absorción en 320 y 360 m μ . La mayor parte de los métodos volumétricos para la determinación del rutenio dependen de la reducción de Ru(IV) a Ru(III). La titulación de oxidación-reducción en donde esta presente el rutenio es complicada dada la gran incertidumbre en el estado de oxidación del producto final de la titulación, siendo necesario utilizar datos más confiables para aclarar este problema.

Como se mencionó anteriormente la química del rutenio es extremadamente compleja, tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos. Su estructura electrónica externa es $4d^75s^1$, lo cual le permite obtener 8 estados de oxidación estables entre 0 y +VIII, por lo que la formación de complejos de rutenio se lleva a cabo muy fácilmente. En fase acuosa, los estados de oxidación +VI, +VII, y +VIII, dan como resultado oxo-complejos tetraédricos: iones rutenato (RuO_4^{2-}), perrutenato (RuO_4^-), así como el tetraóxido y su forma hidrolizada H_2RuO_5 , así como hidróxidos de rutenio. Algunos de los óxidos principales de rutenio son: RuO , RuO_2 , RuO_3 , RuO_4 . Dado que en este trabajo se realizó el crecimiento de óxidos de rutenio sobre CPE's a continuación se realiza una descripción de ellos.

1.2 Óxidos de Rutenio.

El uso de óxido de rutenio (RuO_2) como material de electrodo en capacitores electroquímicos fue reportado por Trasatti y Buzzanca [23], en donde el RuO_2 fue desarrollado con una excelente superficie electrocatalítica en combinación con TiO_2 en sustratos de Ti. Este óxido puede ser formado en electrodos metálicos (Pt, Ru, Au) mediante ciclados de potencial en un intervalo de 1.4V alrededor del potencial reversible de hidrógeno, en el medio de ácido sulfúrico. Inicialmente se lleva acabo la formación y reducción de una monocapa de óxido,

conforme continúa el ciclado el óxido de rutenio crece progresivamente y no se reduce a Ru metálico, como sucede en la monocapa inicial. El óxido de rutenio formado de esta manera tiene un comportamiento voltamperométrico similar al de un capacitor [24,25]. Esta fue la base para que Trasatti y Buzzanca se interesaran en el comportamiento pseudocapacitivo del material de RuO₂. Por otra parte la fracción del óxido de rutenio que es accesible a procesos faradaicos de oxidación y reducción, permite el crecimiento de la pseudocapacitancia, la cual es sustancialmente grande cuando el óxido ha sido formado electroquímicamente mediante voltamperometría [25,26], esto debido a que el óxido preferentemente presenta una conductividad denominada protón-electrón; En donde la forma no estequiométrica es, sin duda, responsable de la buena conductividad electrónica de este óxido.

El óxido de rutenio que presenta un buen comportamiento capacitivo, puede ser generado a partir de dos diferentes procedimientos: (1) el primero es a partir de un electrodo de Ru metálico sometido a voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial entre 0.05 y 1.4V vs SHE en una solución de H₂SO₄, o en sustratos rutenizados tales como Au, Pt o carbón [25-28]. Este óxido también puede ser crecido, pero menos eficazmente, bajo condiciones de polarización o corriente modulada. (2) El segundo es mediante el pintado de metales anódicamente estables como Ti con RuCl₃ y posteriormente someterlos a temperaturas entre 300 y 400°C. Este procedimiento es repetido entre diez y doce veces para obtener un buen espesor de la película conductora de óxido de rutenio [23,24,30].

En el caso del RuO₂ formado electroquímicamente se define y exhibe mucho mejor la pseudocapacitancia debida a los pares redox de Ru²⁺, Ru³⁺ y Ru⁴⁺ del óxido [25,31,32]. Por otra parte el óxido de rutenio amorfo preparado mediante el procedimiento de sol-gel, utilizando precursores de rutenio en solventes orgánicos, o preparados por métodos de depósito, fueron descritos por Jow y Zheng [31-33]. La capacitancia específica del RuO₂ amorfo es apreciablemente más grande que la del RuO₂ microcristalino preparado a altas temperaturas. Es importante mencionar que existen diferentes métodos de preparación de RuO₂, los cuales dan como resultado además de RuO₂ otros compuestos hidroxilados (tales como RuO_xH_y, RuO_x(OH)_y·zH₂O, RuO₃ y RuO₄) [34-37], por lo que es importante establecer las condiciones de síntesis que garanticen la obtención eficiente de dicho compuesto; es decir, tener un estricto control sobre las siguientes variables: naturaleza del tipo de precursor, temperatura, tiempo de calcinación, tipo de solvente, método de aplicación en el

soporte. Debido a lo mencionado anteriormente, es necesario describir algunos de los métodos de obtención y formación de este óxido.

1.2.1. Óxido de rutenio preparado por deposición química de vapor.

La deposición química de vapor (CVD) es un proceso químico utilizado para obtener películas delgadas de RuO₂ en diferentes sustratos. En un proceso típico de CVD, el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen sobre la superficie del sustrato para producir el depósito deseado [38]. Dichos depósitos se pueden realizar en diversas formas, incluyendo: monocristalino, policristalino, amorfo y epitaxial. Sin embargo, al utilizar esta técnica se producen frecuentemente subproductos volátiles, los cuales pueden ser removidos por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción.

1.2.2. Óxido de rutenio preparado por pirólisis.

Otra de las técnica utilizada para obtener RuO₂ es la pirólisis, se utilizan principalmente haluros de rutenio, siendo el más utilizado el cloruro de rutenio (RuCl₃), el cual es depositado en el sustrato por pulverización, calentando la solución que contiene el haluro para formar el RuO₂. Esta técnica fue implementada para preparar monocristales de RuO₂. El mecanismo de reacción propuesto es:



1.2.3. Óxido de rutenio preparado por sol-gel.

El método de sol-gel para la formación de RuO₂ es utilizado por varios investigadores, este método se basa principalmente en la hidrólisis de RuCl₃ en medio ácido [39-41], el RuCl₃·xH₂O es disuelto en una solución (agitada) con volúmenes iguales de agua y metanol para formar la especie organometálica. En general el proceso incluye la transición de un sistema desde el estado líquido "Sol" hacia una fase sólida "Gel" y consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado. En cada una de estas etapas hay

muchos factores físicos y químicos que se deben controlar con la finalidad de obtener RuO₂ mediante esta técnica.

1.2.4. Óxido de rutenio preparado electroquímicamente.

Hadzi-Jordanov, Kozłowska, and Conway estudiaron las etapas iniciales en la formación de los óxidos de rutenio, sobre una superficie metálica de Ru en H₂SO₄ bajo condiciones de voltamperometría cíclica [25,42]. En los primeros barridos (sucesivos) anódico y catódico el comportamiento es muy similar al Pt; posteriormente existe una zona en donde se presenta la adsorción/desorción de H₂ y un depósito de una submonocapa de OH u O₂ es observada, seguida por la formación de óxido, en donde en dicha formación está presente la evolución de O₂ junto con alguna disolución de Ru en 1.4 V vs SHE, aproximadamente un átomo de Oxígeno por átomo de Ru es depositado.

El gran interés en el comportamiento de Ru es el fenómeno asociado al crecimiento progresivo del óxido con el ciclado, el cual permite observar un espesor (en micrones) después de varios ciclos entre 0.05 y 1.4 V. A partir de 20 ó 30 ciclos, la forma de la primera respuesta voltamperométrica es característica en la formación de una monocapa de óxido. Los voltamperogramas cíclicos de RuO₂ presentan una forma rectangular la cual es característica de una capacitancia asociada a la carga y descarga, muy similar a la mostrada por un capacitor. Siendo esta respuesta el principal interés en utilizar el RuO₂ como material de electrodo en capacitores electroquímicos. Por otra parte los procesos reversibles presentes en la voltamperometría cíclica de RuO₂ formado electroquímicamente se pueden asociar con los procesos redox de tres o más estados de oxidación de Ru sin incluir al Ru⁰.

Debido al gran interés en utilizar RuO₂ como material de electrodo en capacitores electroquímicos y con la finalidad de entender de manera clara como estos dispositivos almacenan energía, a continuación se describe, el proceso pseudocapacitivo que presenta el óxido de rutenio, involucrado en dicho almacenamiento.

1.3 Almacenamiento de energía a partir de RuO₂.

1.3.1. Pseudocapacitancia.

La pseudocapacitancia es un proceso faradaico, en el cual se lleva a cabo una transferencia de electrones en la interfase (electrodo-electrolito), esto provoca cambios en los estados de oxidación tanto del electrolito como del electrodo sin llegar a una transformación completa de los materiales. Los mecanismos que dan origen e incrementan la pseudocapacitancia, son electroadsorción de iones, reacciones redox y la intercalación-desintercalación en la superficie de los electrodos u óxidos (RuO₂, IrO₂). El significado del término y fenómeno referido como pseudocapacitancia no ha sido bien entendido en los capacitores electroquímicos, por lo que es importante explicar su origen y significado.

La pseudocapacitancia involucra el paso de carga a través de la doble capa, como sucede en la carga y descarga de una batería, dicha pseudocapacitancia surge debido a la relación originada entre la carga aceptada (Q) y el cambio de potencial (ΔE), dando una derivada $\delta(\Delta Q)/\delta(\Delta E)$ o $\delta Q/\delta E$, la cual es equivalente a una capacitancia y puede ser formulada y experimentalmente medida mediante técnicas transitorias de corriente directa (dc) ó corriente alterna (ac).

La capacitancia exhibida por tales sistemas es referida como una pseudocapacitancia la cual se origina de forma absolutamente diferente a la capacitancia electrostática que presentan los capacitores de doble capa. Es sabido que los capacitores de doble capa basados en carbón consideran quizás 1-5% de su capacitancia, como pseudocapacitancia debido a la reactividad faradaica de los grupos funcionales en la superficie (dependiendo de las condiciones de preparación o pretratamiento del material de carbón).

La pseudocapacitancia se presenta por reacciones reversibles faradaicas que ocurren en el electrodo, y se denota como “pseudo” capacitancia para distinguirla de la capacitancia electrostática. La transferencia de carga que se lleva a cabo en estas reacciones es dependiente del potencial, así como ocurre en el fenómeno capacitivo. Hay dos tipos de reacciones que pueden implicar una transferencia de carga en donde estas son dependientes del potencial.

1.3.2. Reacciones Redox.

En una reacción redox que implica un oxidante (Ox) y un reductor (red), de la forma $Ox + ne^- \leftrightarrow red$ el potencial (E) esta dado por la ecuación de Nernst como lo muestra la ecuación 1.3.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\mathfrak{R}}{1 - \mathfrak{R}} \quad (1.3)$$

Donde E^0 es el potencial estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday y \mathfrak{R} es definida como $\frac{[Ox]}{[Ox] + [red]}$ (los corchetes indican la concentración de las especies), la carga Q (dada por zF), es función de la derivada del potencial (E) en la ecuación 1.3. Por otra parte la pseudocapacitancia redox en óxidos de rutenio fue estudiado en la universidad de Ottawa, Canadá. Donde demostraron la gran reversibilidad de las reacciones redox, dando a conocer que existe un traslape de dichas reacciones, así como una capacitancia significativa de la doble capa debido a la estructura porosa del óxido.

1.3.3. Absorción de iones.

El depósito de iones para formar una monocapa en el electrodo es un proceso reversible que da lugar a una transferencia de carga faradaica, y por lo tanto, da lugar a una pseudocapacitancia de manera similar, como se demostró en las reacciones redox. El proceso de absorción/desorción se puede escribir de la siguiente manera.



Donde A es la especie iónica, S es el sustrato, c es la concentración de iones depositables, $1 - \theta_A$ es el área libre disponible para la adsorción en θ_A y E es el potencial del electrodo. Si asumimos que los sitios están ocupados de manera aleatoria, la ecuación para cubrir la superficie puede ser determinada por la ecuación de adsorción de Langmuir, como se muestra en la ecuación 1.5.

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A} = Kc \exp\left(\frac{-EF}{RT}\right) \quad (1.5)$$

K es la constante de equilibrio electroquímico, A es el cambio en el recubrimiento $d\theta$ y es directamente proporcional a la carga dQ , expresada por 1.6.

$$dQ = Q_1 d\theta \quad (1.6)$$

Donde Q_1 es la carga requerida para formar o desaparecer completamente una monocapa, θ es una función de E derivando la ecuación 1.5 obtenemos una pseudocapacitancia descrita por 1.7.

$$C_\phi = \frac{Q_1 F}{RT} \frac{Kc \pm \exp\left(\frac{-EF}{RT}\right)}{\left(1 + Kc \pm \exp\left(\frac{-EF}{RT}\right)\right)^2} \quad (1.7)$$

En las secciones anteriores se presentó el significado electroquímico y físico de la pseudocapacitancia así como sus diferencias con la capacitancia de doble capa. Dos tipos de pseudocapacitancia han sido dados y son complementarias: una es mediante el equilibrio termodinámico, tratado en los trabajos de Conway y Gileadi [43]; la otra esta basada en los procesos cinéticos que exhiben pseudocapacitancia, pero bajo condiciones diferentes al equilibrio como lo muestran Gileadi y Conway [44], Gileadi y Srinivasan [45], Kozłowska, Klinger y Conway [46], donde muestran procesos con especies quimisorbidas, las cuales incluyen la condición de equilibrio como un caso especial permitiendo observar experimentalmente un comportamiento mediante voltamperometría cíclica. Las ecuaciones cinéticas son escritas para este tipo de procesos, tomando en cuenta (1) la superficie fraccional cubierta θ , (2) sitios superficiales sin ocupar $1-\theta$, (3) el efecto exponencial del potencial en el intervalo de los procesos de transferencia de carga involucrada en la formación y remoción de películas en 2 dimensiones de especies electroquimisorbidas y (4) interacción de otros efectos (factor, g).

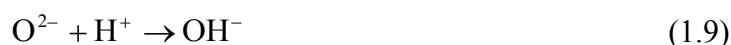
Por otra parte es importante mencionar que la pseudocapacitancia que presenta el RuO₂ en una solución de H₂SO₄ se lleva a cabo en un amplio intervalo de potencial (1.4 V). El intervalo de 1.4 V atribuido al RuO₂ es el máximo posible en una solución acuosa debido a que este potencial está limitado por la descomposición del agua. En soluciones acuosas, el intervalo de operación de cualquier capacitor electroquímico está determinado teóricamente por el potencial de descomposición del solvente (agua 1.23 V); en la práctica este intervalo puede extenderse, dependiendo del sobre potencial en donde se presente la evolución de H₂ y O₂ como función de la densidad de corriente

1.4 Mecanismo de carga y descarga de RuO₂.

El mecanismo de carga y descarga del óxido de rutenio involucra en su proceso de transferencia de carga el mecanismo conocido como protón-electrón, en donde el RuO₂ presenta una conductividad cuasi metálica permitiendo una fácil transferencia del electrón dentro y a través de la matriz del electrodo, si el RuO₂ tiene una estructura hidratada la transferencia del protón es posible dentro y a través del bulto. Presentándose procesos sucesivos de los siguientes pares:



Con



ó



con

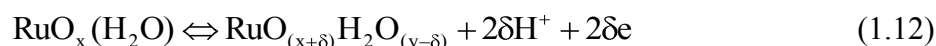


Dando lugar al Ru(OH)₂, donde la movilidad de los protones es esencial tanto en soluciones ácidas como en alcalinas. El H⁺ puede ser una especie intercalada, la cual interacciona con iones O²⁻, OH⁻ ó con cualquier molécula de agua como H₃O⁺ en pH's ácidos. Un proceso similar de migración del protón puede ocurrir en el RuO₂ formado térmicamente, pero probablemente solo cerca de la superficie [24,31,32,47], o como muestran los estudios realizados por Arikado, Iwakura y Tamura [48], y su dependencia con la temperatura utilizada en el tratamiento térmico [31,32]. En general los procesos mencionados anteriormente se

pueden llevar acabo más fácilmente en la región cercana a la superficie del material de RuO₂ que en el bulto y serán sensibles a las imperfecciones estructurales y no estequiométricas del óxido.

1.4.1. Mecanismos Redox.

Basándose en los primeros trabajos realizados por Trasatti y Buzzanca [24] y Hadzi-Jordanov [25,26] referentes a la caracterización electroquímica de RuO₂. Mitchell, Rand y Woods [28] desarrollaron trabajos relacionados con la formación de óxidos de rutenio utilizando voltamperometría cíclica. En donde ellos propusieron que la oxidación electroquímica de óxidos de rutenio en estados hidratados se lleva a cabo de la siguiente manera:



Donde la conversión de RuO a RuO₂ hidratado requiere 2e, δ en la ecuación (1.12) debe ser 1. En general se hace referencia a la forma hidratada en estos trabajos. Estos autores también realizaron una comparación del comportamiento de carga/descarga del RuO₂ generado termoquímicamente, en donde la correlación entre las cargas redox experimental y calculada permitieron llegar a la conclusión de que cada átomo de rutenio en este óxido está involucrado en una reacción redox de un electrón. Por otra parte Kozawa [47] reportó que la hidratación de RuO₂ es esencial para mantener una buena capacidad de descarga, la cual es un requerimiento razonable para que ocurra el transporte del protón. Otro resultado significativo del trabajo realizado por Mitchell [28] fue que comprobó la participación difusiva del protón, dando como resultado la reacción de RuO₂ con H⁺ como lo muestra la reacción 1.13.



1.4.2. Carga en la región superficial de RuO₂.

Un enfoque diferente del estado químico del RuO₂ preparado térmicamente fue llevado a cabo por Ardizzone, Fegonara y Trasatti [49], en una gran variedad de materiales calcinados o preparados a temperaturas entre 300 y 500°C, posteriormente evaluados mediante voltamperometría en condiciones ácidas y alcalinas. Es importante mencionar que la carga

voltamperométrica (la cual, está dada principalmente por el cambio en los estados de oxidación del Ru) depende de la velocidad de barrido. Esto fue atribuido a que existe menor accesibilidad dentro de la superficie la cual llega a ser excluida de las reacciones redox. Esto implica que la superficie disponible intercambia protones en la reacción redox, siendo más difícil durante la evaluación voltamperométrica de carga a altas velocidades. Trasatti mostró que la carga voltamperométrica es la suma de dos componentes, la carga interna y externa, las cuales presentan menor y mayor accesibilidad respectivamente. El concluyó que la difusión de H^+ esta presente en la región externa. Por otra parte Pell, Liu y Conway propusieron un modelo de tres capas, para el comportamiento de carga y descarga de RuO_2 , como se muestra en la figura 1.1, en las cuales se lleva a cabo el intercambio protón-electrón [50].

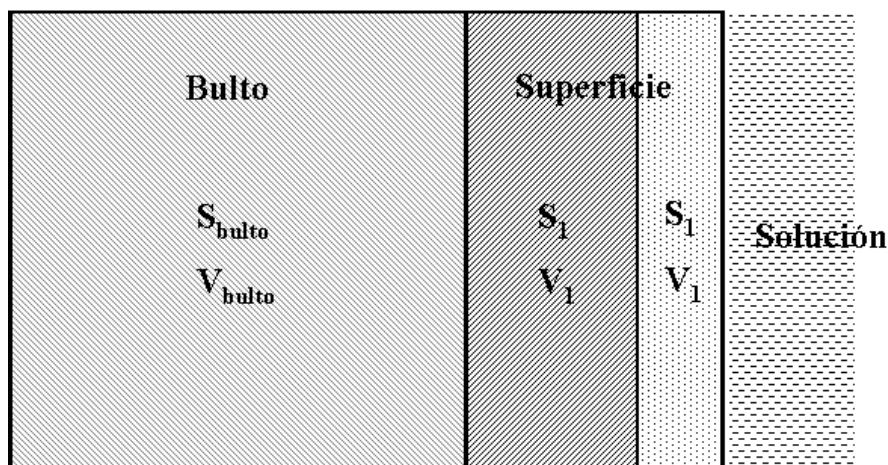


Figura 1.1. Modelo de tres capas, propuesto, para el comportamiento de carga y descarga de RuO_2 [50].

Por otra parte también Doblhofer mostró evidencias para distinguir entre los procesos de superficie y de bulto, en la región dentro y fuera del RuO_2 . También Ardizzone, Fregonara y Trasatti realizaron experimentos para demostrar la dependencia de la carga (q) con la velocidad de barrido para el RuO_2 en $HClO_4$. Estos datos mostraron una tendencia lineal y recíproca con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, esto confirmó la difusión de los protones con los estados de oxidación en la carga [49].

Se asume que el transporte del protón controlado por difusión ocurre a lo largo de las superficies hidratadas que contienen grupos OH^- en la estructura porosa del óxido. Así mismo el mecanismo de difusión del protón se lleva a cabo a través de saltos entre los grupos OH^- y O^{2-} , o en la región superficial acuosa. El RuO_2 crece homogéneamente poroso con la carga

empleada y éste también parece ser el caso del óxido crecido electroquímicamente. Se debe notar que el RuO_2 poroso presenta mayor accesibilidad para la transferencia del protón y los cambios de estado de oxidación (redox), de forma análoga a la dispersión en la carga de la doble capa en los capacitores debido a la caída progresiva de voltaje en los poros.

Otro resultado interesante en el trabajo de Trasatti fue que observó una dependencia diferente en la carga voltamperométrica de RuO_2 cuando ésta es evaluada en KOH que en HClO_4 . Esto fue atribuido al alto estado de oxidación, de Ru(II) a Ru (VII) accesible en medio alcalino, comparado con Ru(II) a Ru(VI) en ácido.

De acuerdo a lo anterior parece ser que el aspecto controversial en los procesos electroquímicos del RuO_2 puede ser resuelto en términos de las siguientes conclusiones:

1. El RuO_2 formado termoquímicamente presenta actividad redox, cuando esta hidratado o cuando existen átomos de Ru en la superficie.
2. El RuO_2 formado electroquímicamente es generado como un óxido hidratado el cual presenta una fracción de átomos de Ru (o cationes) con actividad redox, además contiene al menos un electrón por átomo (ión). El balance de carga es el resultado de la transferencia del protón y la difusión del óxido hidratado.
3. Las reacciones redox presentan la interacción de los sitios de Ru con varios estados de oxidación. Dicha interacción tiene el efecto de extender la energía requerida para la oxidación progresiva de especies de Ru sobre un intervalo de potencial entre 1-1.1 V ó más. El efecto es análogo para el protón, siendo esta pequeña y amplia interacción de efectos entre los grupos OH y la superficie, lo que permite observar un cuasi-rectángulo en voltamperometría cíclica para el RuO_2 , el cual es característico de un capacitor.
4. Tomando en cuenta el RuO_2 , existe también un apreciable almacenamiento de carga en la doble capa. Comparado con la carga de los procesos faradaicos, la carga de la doble capa es sólo una fracción de la carga total almacenada por gramo de óxido hidratado, siendo ésta sustancialmente grande en el caso del RuO_2 formado termoquímicamente [24,49].
5. Uno de los procesos redox dominante en electroquímica, principalmente en estudios de voltamperometría involucra el par $\text{RuO}-\text{Ru}_2\text{O}_3$ (o $\text{RuO}\cdot\text{OH}$). Esto puede explicar por que los potenciales de 0.5 a 0.75 V, son cercanos al potencial de corriente nula del

óxido de rutenio supuestamente generado como RuO_2 o $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El trabajo de Trasatti reconoce que esto es posible, a pesar de que en la estructura de RuO_2 , existen altos estados de oxidación (VII) en soluciones alcalinas, lo cual es comparado con Ru(VI) reportado por Doblhofer [51]. Estos estados de oxidación son asociados con la evolución anódica de O_2 del agua en donde los iones de rutenio actúan como mediadores [52].

6. La región interna y externa del RuO_2 se puede apreciar en experimentos de voltamperometría sobre un intervalo de velocidades de barrido, las regiones son cinéticamente acopladas a través de la lenta difusión del protón involucrado en el mecanismo.

1.5 Negro de carbón.

1.5.1. Producción de negro de carbón.

El negro de carbón es un material compuesto principalmente de carbón en la forma de partículas cuasi esféricas que se fusionan dentro de los agregados. Se obtiene por combustión parcial o descomposición térmica de hidrocarburos. Actualmente, casi todos los negros de carbón se fabrican mediante un proceso de horno: una materia prima de alto contenido aromático se quema parcialmente mediante atomización en llama caliente por gas natural y aire precalentado. Este proceso permite un control eficaz de las propiedades físicas y químicas de los agregados de negro de carbón, como son superficie específica, tamaño y estructura.

1.5.2. Morfología de negro de carbón.

Si el negro de carbón se observa mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), es posible ver que éste se compone de partículas (que van desde 10 a 100 nm) que se fusionan para formar agregados. Todavía no está claro al día de hoy, si las partículas se forman primero y se funde más tarde, o si el total crece a partir de un núcleo inicial de forma similar. En cuanto a su forma, está se presenta con una microestructura cuasi grafitica. El proceso de fabricación deja varias formas de grupos oxigenados en las capas de negro de carbón: principalmente complejos fenólicos, quinólicos y carboxílicos, absorbidos químicamente [53]. Durante el proceso de nucleación, se forman de tres a cuatro capas de cuerpos cristalinos que

se combinan para formar partículas primarias que continúan creciendo hasta formar agregados. Los aglomerados son una densa colección de agregados que se han formado debido a las pequeñas distancias existentes entre ellos y a las fuerzas Van der Waals presentes (fig. 1.2). La dispersión del negro de carbón en un polímero base requerirá la rotura de estos enlaces. Un agregado es indivisible y representa la “unidad base” del negro de carbón, el cual se caracteriza por su tamaño de partícula primaria.

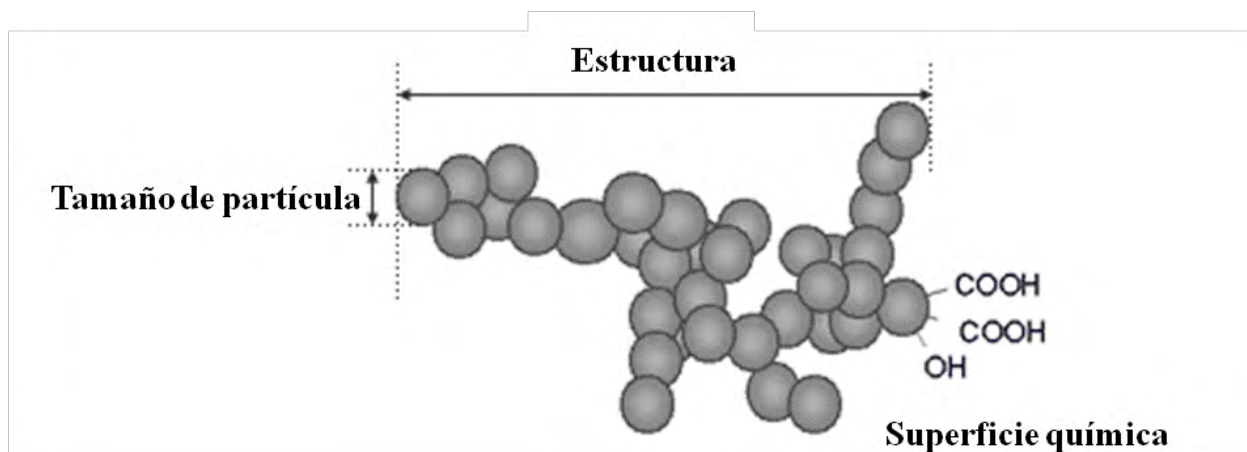


Figura 1.2. Estructura, Tamaño de partícula y superficie química del negro de carbón.

Desde que el negro de carbón comenzó a ser utilizado, muchos investigadores han tratado de caracterizar el material, con la finalidad de comprender cuáles son los orígenes de sus propiedades. La importancia de las técnicas de caracterización, se debe a que estas, muestran las características fundamentales del negro de carbón (Superficie específica, tamaño de partícula, estructura, superficie química, etc.). Algunas de estas características se mencionan a continuación:

La superficie específica representa la zona de negro de carbón por gramo de material que se expone al entorno y por tanto capaz de interactuar. Normalmente se mide utilizando isothermas de adsorción. Diferentes moléculas se utilizan para determinar el área de superficie específica, el método de adsorción de yodo fue uno de los primeros análisis utilizados para especificar la superficie del negro de carbón. Sin embargo, este método sólo proporciona una estimación de la superficie real, debido a que el I_2 es un oxidante que puede interactuar, tanto química como físicamente con superficies de carbón [54]. El método aceptado y utilizado para la medición de superficies es el llamado método BET (Brunauer-Emmet-Teller) [55], basado en la adsorción de nitrógeno (ASTM D6556-04). Sin embargo, estudios recientes muestran que el

índice de adsorción de nitrógeno podría verse afectado por la distribución de energía en la superficie del negro de carbón, siendo posible obtener índices de nitrógeno similares en materiales de carbón con diferentes áreas superficiales específicas, esto debido a la presencia de un mayor número de sitios energéticos en uno de ellos. Este efecto se observa claramente después de la grafitización en donde la superficie resultante ha reducido el número de sitios con alta energía [56], por lo tanto, disminuye el índice de nitrógeno. Hay que recordar que el número de sitios de este efecto energético afectan la actividad de superficie y por consiguiente el rendimiento final en el negro de carbón.

Otro parámetro utilizado para caracterizar al negro de carbón es su estructura. Este parámetro caracteriza el espacio vacío entre los agregados. La estructura es definida por la absorción de aceite DBP (ml/100 g): la cantidad de DBP (dibutil-aftalato) absorbida por 100 g de negro de carbón a un valor de torsión fijo, de acuerdo a ASTM D-2414. Describe el grado en el cual las partículas de negro de carbón se han unido para formar agregados: un negro de baja estructura (bajo DBP) está constituido por pocas partículas primarias fusionadas de forma compacta mientras que un negro de alta estructura (alto DBP) está constituido por muchas partículas primarias con un considerable número de cadenas y ramificaciones. Cabe mencionar que esta prueba también se lleva a cabo después de la compresión (CDBP) (ASTM D3493-06e1). Esta acción provoca la ruptura del aglomerado y se ha encontrado que los resultados presentan una mayor correlación con las propiedades de negro de carbón.

1.5.3. Estructura superficial del negro de carbón.

En este punto vale la pena mirar más de cerca a la superficie de negro de carbón, la cual se compone principalmente de átomos de carbón (96-99%), pero lo que realmente lo hace especial es la estructura en la que estos átomos de carbón se presentan. La presencia de diferentes estructuras han sido conocidas desde 1956, estos trabajos describen la presencia de cristales en la superficie, fueron observados por difracción de rayos X [57]. Estos primeros estudios también fueron capaces de establecer el tamaño de los cristales utilizando la ecuación de Scherrer. Se encontró que en la estructura cristalina dependía principalmente de dos parámetros importantes, la longitud del fragmento en la dirección interplanar (L_a) y la longitud en la dirección c (apilamiento) (L_c). L_a se presenta en el intervalo de 1-3 nm, mientras que L_c es del orden de 1.5 nm. Sin embargo estos valores probablemente subestiman

el tamaño de las hojas hechas por el negro de carbón. Su estructura básica está constituida de planos de grafeno, arreglados de manera concéntrica alrededor de un centro hueco. Otros estudios sugieren que la estructura del negro de carbón no es tan perfecta, no son preferentemente curvas sobre el centro de la partícula [58].

En los últimos años medidas de espectroscopia Raman se han utilizado para confirmar la estructura que presente en el negro de carbón. Utilizando esta técnica, se han podido distinguir dos estructuras de carbón en su superficie. Una corresponde a una estructura muy similar a la de grafito, aunque ligeramente diferente en el eje Z, lo que significa que sólo hibridaciones SP^2 están presentes. La segunda zona, corresponde a carbón amorfo, Aunque la estructura exacta de éste, es casi imposible de describir, se cree que se compone de una parte deshidrogenada de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Otras técnicas, como el microscopio de barrido de transmisión (STM), son capaces de distinguir entre la presencia de Carbón con hibridación SP^2 o SP^3 . El uso de esta técnica ayudó a proponer el modelo por superposición de capas de grafito [59].

Otro parámetro importante a tener en cuenta en relación con la superficie es su rugosidad, la cual ha sido estudiada por la adsorción de gases, y también utilizando dispersión de pequeños ángulos de rayos X (SAXS). Mientras que la adsorción de gases, muestra en diferentes estudios que el coeficiente fractal (parámetro que indica la rugosidad de superficie) se mantiene estable [60], los experimentos de SAXS muestran un aumento en la dimensión fractal con el aumento de la actividad de superficie [61]. Otra de las técnicas utiliza neutrones de pequeño ángulo de dispersión (SANS) para obtener más información sobre el número de partículas en un agregado y su geometría. La característica relevante de esta técnica es su capacidad de sondear las estructuras, así como su buena penetración la hacen ser adecuada para el estudio de muestras a granel. Uno de los estudios más significativos de la microestructura y la morfología utilizando SANS fue realizado por Hjelm [62]. Con estos estudios se confirmó que las partículas que se organizan en agregados con un número de agregación promedio de 4 a 6. La forma principal de la partícula es representada por un elipsoide alargada, formada por una capa de grafito y carbono amorfo. En este contexto también es importante mencionar que la superficie química (Varios grupos funcionales existentes en la superficie del negro de carbón) influye en la dispersión y afinidad con otros materiales, dependiendo fuertemente del tipo y cantidad de estos grupos.

1.5.4. Negro de carbón como material de electrodo.

Los materiales de carbón presentan una amplia variedad de propiedades que los hace insustituibles en campos de aplicación muy diferentes, son ampliamente utilizados en diferentes formas, entre estas se pueden mencionar a los electrodos de pasta carbón (CPE's, utilizados en este trabajo), los CPE's están constituidos de una mezcla de material en polvo de carbón y un agente aglomerante. Estos electrodos son fáciles de elaborar y ofrecen una superficie fácilmente renovable para intercambio de electrones, son ampliamente utilizados en diferentes aplicaciones principalmente en electroquímica (voltamperometria, coulombimetria, amperometria y potenciometria).

En general, el uso de los CPE's resulta sumamente atractivo debido a que las pastas de carbón son fáciles de obtener a un costo mínimo y son especialmente adecuados para la preparación de un material de electrodo modificado con mezclas de otros compuestos, dando así electrodos con propiedades específicas, los cuales pueden ser utilizados ya sea en medios inorgánicos y orgánicos. Una de las desventajas de los CPE's, es que las propiedades físicas, químicas y electroquímicas dependen principalmente de la preparación de la pasta, siendo de suma importancia mantener un estricto control de ellas, con la finalidad de obtener electrodos reproducibles, es importante mencionar que en estudios anteriores (tesis de maestría) se implemento una metodología para la elaboración de CPE's.

1.6 Dispositivos de almacenamiento de energía.

1.6.1. Capacitor.

Un capacitor esta compuesto por dos conductores (o placas) separados por un aislante o dieléctrico (fig. 1.3). Al aplicar al capacitor una diferencia de potencial (batería), las placas se cargan con igual magnitud, pero con cargas opuestas. Las cargas quedan almacenadas por un mecanismo electrostático ya que se atraen mutuamente. La capacitancia de un capacitor es la capacidad de almacenar carga y energía eléctrica. La capacitancia (C) y energía del capacitor (E_c) quedan definidas por las siguientes ecuaciones.

$$C = \frac{Q}{E} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1.14)$$

$$E_c = \frac{1}{2} QE = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 AE^2}{d} \quad (1.15)$$

Donde “C” es la capacitancia en Farads, “Q” es la carga en coulombs y “E” es la diferencia de potencial en Volts, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, “d” la distancia que separa las placas (del orden de μm) y “A” el área de las placas. A mayor área de las placas y menor distancia entre ellas, mayor será la capacitancia y la energía almacenada en el capacitor. Los valores comunes para un capacitor son del orden de pF, nF y μF .

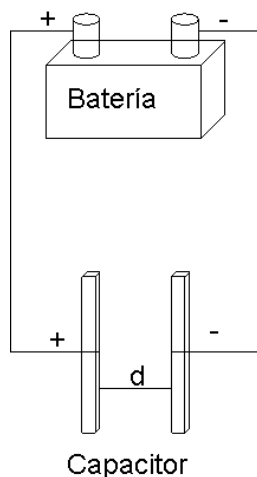


Figura 1.3 Esquema de un Capacitor.

1.6.2. Capacitores electroquímicos.

Un capacitor electroquímico (CE) es un dispositivo de almacenamiento de energía y carga eléctrica, que consta de dos electrodos que se sumergen en un electrolito y un separador entre los dos electrodos [63]. Los electrodos pueden ser fabricados con materiales que presentan una gran área superficial y una porosidad uniforme con diámetros de poro del orden de 2-50 nanómetros (mesoporos) [64]. Carbon mesoporoso, nanotubos de carbón, óxidos de metales de transición y polímeros conductores son los materiales que comúnmente conforman los electrodos de un CE. Los electrolitos utilizados pueden ser acuosos y no acuosos [64]. Los CE's almacenan hasta 200 veces más carga y energía que un capacitor convencional [65]: Así

mismo presentan una energía y potencia específica intermedia entre los capacitores dieléctricos (convencionales) y las baterías. Es decir, almacenan más energía que un capacitor convencional, pero la liberan más lentamente. En cambio almacenan menos energía que una batería pero la liberan más rápidamente [66]. Se espera que junto con las baterías y celdas de combustible los CE's puedan formar sistemas híbridos que satisfagan las necesidades energéticas de manera sustentable.

Los capacitores electroquímicos se pueden clasificar en dos categorías según el mecanismo que presentan para almacenar la carga [64,67]. Los capacitores electroquímicos con doble capa eléctrica y los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.

1.6.3. Capacitores electroquímicos de doble capa.

En un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica, la carga queda almacenada por un mecanismo electrostático. Al aplicar una diferencia de potencial al CE, uno de sus electrodos se carga positivamente y el otro negativamente. Esto provoca una difusión de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. En la interfase electrodo-electrolito se forma la doble capa eléctrica (fig. 1.4), donde los iones del electrolito son atraídos por las cargas opuestas de los electrodos. En este proceso no hay transferencia de electrones en dicha interfase, por lo tanto no hay transformaciones químicas, no es un proceso faradaico. Los electrones de la banda de conducción de los materiales que conforman los electrodos son los involucrados en la generación de la doble capa eléctrica.

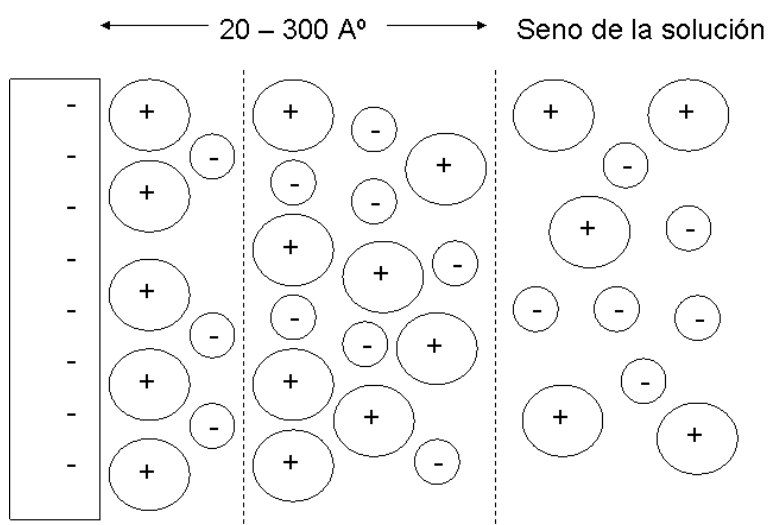


Figura 1.4 Esquema de la doble capa eléctrica.

La formación de la doble capa eléctrica implica solamente un reordenamiento de los iones del electrolito (fig. 1.5), un proceso que ocurre en un tiempo cercano a los 10^{-8} s y que es mucho más rápido que muchas reacciones redox (10^{-2} - 10^{-4} s) [66]. Lo anterior, confiere a los CE's de doble capa eléctrica, propiedades como: una rápida respuesta a los cambios de potencial, lo que se traduce en una mayor velocidad de carga y descarga y, al ser un mecanismo ausente de reacciones químicas no hay degradación de los materiales (idealmente, ya que siempre hay presencia, aunque mínima, de reacciones redox), con lo cual se aumenta el número de ciclos de carga-descarga (su tiempo de vida).

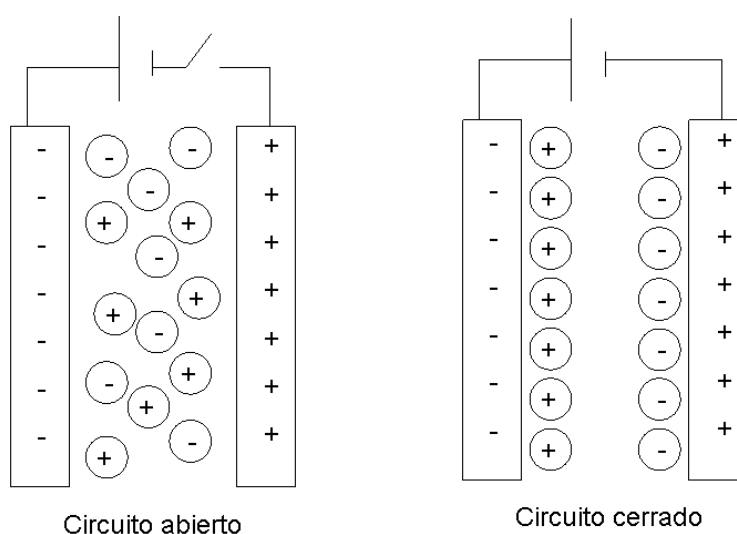


Figura 1.5 Mecanismo de almacenamiento de carga.

La capacitancia y energía del capacitor se expresa por la ecuación 1.16 y 1.17 respectivamente.

$$C = \frac{Q}{E} = \frac{\epsilon S}{d} \quad (1.16)$$

$$E_c = \frac{1}{2}QE = \frac{1}{2} \frac{\epsilon SE^2}{d} \quad (1.17)$$

Donde “Q” es la carga (Coulombs) y “E” es la diferencia de potencial (Volts), “S” es el área superficial del electrodo y “d” el espesor de la doble capa eléctrica. Debido a que la distancia que separa las cargas en un CE de doble capa eléctrica es del orden de angstroms (\AA), la capacitancia, que es inversamente proporcional a la distancia que separa las cargas, aumenta

alrededor de 10,000 veces comparada con un capacitor convencional. En general, los electrodos para un CE deben tener una gran área superficial, una buena distribución de poros (mesoporos) que se adapten al tamaño de los iones solvatados para facilitar el acceso de los iones a la superficie del electrodo, una buena conductividad y la ausencia de reacciones secundarias [68-70].

1.6.4. Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.

Los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, también llamados pseudocapacitores o capacitores redox [67], almacenan la carga en la superficie del electrodo mediante un procesos de transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito (fig. 1.6), que puede provocar cambios en los estados de oxidación tanto del electrolito como del electrodo, pero sin llegar a una transformación completa de los materiales como sucede en una batería. La pseudocapacitancia es un proceso faradaico, que en principio depende del área superficial del electrodo. Existen tres mecanismos que dan origen a la pseudocapacitancia; la adsorción de iones, reacciones redox entre el electrolito y electrodo y la intercalación-desintercalación [66].

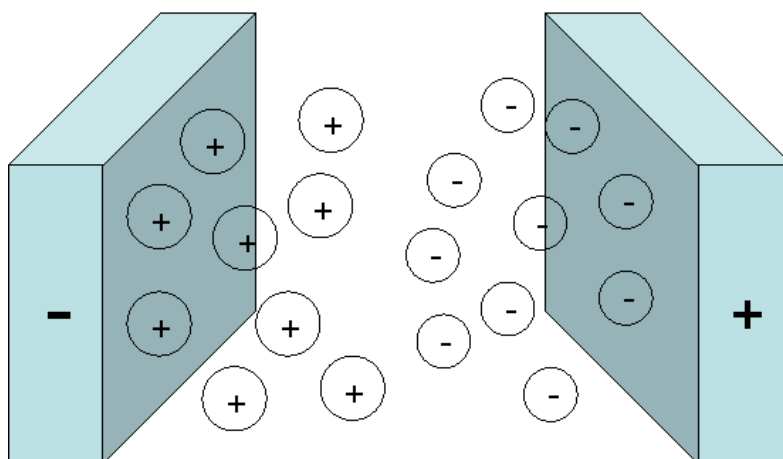


Figura 1.6 Esquema de un pseudocapacitor.

La adsorción de iones tiene origen en la superficie del electrodo y depende del rango de potencial aplicado. La ecuación general del proceso se describe a continuación.



Donde

C^+ = Cation adsorbido

M = superficie del material activo

La adsorción requiere que la energía libre de Gibbs sea menor a cualquier otra energía libre correspondiente a otro proceso, por ejemplo: la formación de hidrógeno (cuando el catión es H^+), la energía de hidratación o la energía de un proceso redox, etc. El sistema se debe encontrar en equilibrio termodinámico para obtener un comportamiento pseudocapacitivo ideal. Esto implica que la velocidad de adsorción (K_1) y la velocidad de desorción (K_2) deben ser iguales y mayores a la velocidad de cualquier otro proceso (K_3).

Las reacciones redox que tienen lugar en sistemas pseudocapacitivos deben generarse solamente en la interfase electrodo-electrolito. Esto conlleva a una dificultad para controlar la reacción redox ya que de lo contrario el sistema sufriría una transformación química completa. De igual forma la energía libre de Gibbs debe ser menor a la de cualquier otro proceso que pueda presentarse en el sistema y la velocidad mayor a la velocidad de cualquier otro proceso.

Por último, las reacciones de intercalación-des-intercalación también pueden generar pseudocapacitancia. Estas reacciones involucran principalmente la intercalación-des-intercalación del ión Li^+ . A diferencia de la adsorción, en éste proceso los cationes se insertan entre las capas estructurales de los materiales que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. La difusión de los cationes, hacia y desde las capas, disminuirá la velocidad de carga y descarga de los CE's.

Los tres mecanismos de pseudocapacitancia implican cambios en los estados de oxidación en el electrodo y electrolito, por lo que pueden almacenar de 2 a 3 electrones por átomo, o incluso más, dependiendo de los estados de oxidación de los átomos accesibles en la superficie del electrodo. Esto incrementa la capacitancia de 10 a 100 veces el valor obtenido con los capacitores de doble capa eléctrica [71], ya que en estos CE's se almacena un electrón por átomo accesible en la superficie del electrodo. Sin embargo, la velocidad de carga y descarga es menor en un pseudocapacitor debido a la naturaleza de sus mecanismos.

En la sección anterior se mencionó que la doble capa eléctrica solamente requiere de un reordenamiento de los iones del electrolito, un proceso que tarda cerca de 10^{-8} s, éste proceso ocurre a una velocidad mayor que muchas reacciones redox (10^{-2} - 10^{-4} s) [66], procesos de adsorción y procesos de intercalación-desintercalación, lo que implica que un capacitor redox, carga y descarga a una menor velocidad que la de un CE de doble capa. Entre un 5 y 10% de la capacitancia de un pseudocapacitor se debe a la presencia de la doble capa. En cambio un CE de doble capa eléctrica exhibe una pseudocapacitancia entre 1 y 5% debido a las reacciones redox que ocurren en los electrodos [71].

Al igual que los CE de doble capa los electrolitos utilizados en pseudocapacitores son tanto acuosos como no acuosos. Los óxidos de metales de transición [72], óxidos de metales nobles, óxidos de semimetales [73] y polímeros conductores [74] se utilizan como electrodos en capacitores redox. Entre los óxidos más prometedores se encuentra el $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, el cual ha presentado la mayor capacitancia [75].

Actualmente los electrodos para capacitores electroquímicos (pseudocapacitancia y doble capa eléctrica) son fabricados con nanopartículas porosas [76], ya que los materiales cambian sus propiedades a escala nanométrica y por su morfología. Los poros incrementan el área superficial de la partícula, lo que favorece una mayor capacitancia del material. Los diámetros de poro normalmente miden de 2 a 50 nm (mesoporos). Así mismo las investigaciones sobre CE's van encaminadas a utilizar capacitores tanto simétricos como asimétricos, los primeros utilizan un electrodo negativo y positivo del mismo material, los CE's asimétricos (también llamados híbridos) cada electrodo es de un material diferente [77,78]. Esto permite incrementar la ventana de potencial lo que a su vez incrementaría la energía almacenada en el CE, según la ecuación 1.15. La preparación de óxidos mixtos con el fin de incrementar la capacitancia es otra de las tendencias actuales a nivel internacional.

CAPÍTULO 2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Elaboración de electrodos compuesto de carbón.

Se elaboraron electrodos compuesto de carbón, utilizando como agente aglomerante aceite silicón. Los electrodos se elaboran mezclando íntimamente una cantidad determinada del material con la cantidad adecuada de aglomerante, la cual es muy importante establecer, ya que de ella depende la consistencia del compuesto y la reproducibilidad de la respuesta electroquímica del material en estudio. Así mismo se utilizaron diferentes materiales de carbón: estándar ($CB=6.6 \text{ m}^2/\text{g}$) y nanoestructurado (con diferente área superficial: $nCB_1=246 \text{ m}^2/\text{g}$ y $nCB_2=595 \text{ m}^2/\text{g}$), de tal manera que se evaluaron tres electrodos.

Para establecer la composición óptima (relación negro de Carbón/aglomerante) de los electrodos compuesto, se propuso continuar con la metodología desarrollada en estudios previos (maestría). Esta consiste en un sistema de prueba óxido/reducción, de comportamiento conocido de tal manera que indique la resistividad del compuesto y garantice la reproducibilidad de respuesta de los electrodos. Dicho sistema es una solución acuosa de $10^{-2}\text{M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 1\text{M KCl}$. En la caracterización de las matrices se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos. La técnica electroquímica de caracterización fue la voltamperometría cíclica.

2.2. Estudio electroquímico para describir las condiciones del crecimiento de óxidos de rutenio en diferentes medios electrolíticos ($10^{-2}\text{M RuCl}_3/1.5\text{M NH}_4\text{OH}$, 1M KNO_3 y $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$).

La caracterización electroquímica en todos los casos, se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó el electrodo saturado de Calomel (SCE) los potenciales en este trabajo son reportados con respecto a este electrodo, el electrodo auxiliar fue una barra de grafito de área mayor al electrodo de trabajo. Como electrodo de trabajo se utilizaron los diferentes electrodos elaborados con diferente material en polvo de negro de carbón y aceite silicón como agente aglomerante, de tal manera que se evaluaron tres electrodos los cuales se representan con la siguiente nomenclatura y composición:

CB 72:28 %, nCB₁ 32:68 y nCB₂ 47:53 % en peso. La pasta de carbón fue soportada sobre un disco de acero inoxidable utilizado como medio conductor (0.62 cm²), el cual se encuentra embebido en un soporte de teflón. Con la finalidad de asegurar las mismas condiciones interfaciales y buena reproducibilidad en la respuesta electroquímica, en cada ensayo se utilizó una pasta nueva.

El estudio se realizó en diferentes sistemas electrolíticos (10⁻²M RuCl₃/1.5M NH₄OH, 1M KNO₃ y 10⁻²M RuCl₃/1M HClO₄), los cuales se prepararon con agua desionizada (ultrapure Milli-Q), y las sales utilizadas fueron de grado analítico. Se mantuvo una atmósfera de Nitrógeno previa y durante todos los ensayos. Así mismo los estudios de formación de los diferentes óxidos en los electrodos elaborados, se llevó a cabo mediante las etapas que se describen a continuación:

2.2.1. Crecimiento de óxidos de rutenio en el sistema 10⁻²M RuCl₃/1.5M NH₄OH, 1M KNO₃ a pH=11.

2.2.1.1. Determinación de la zona de dominio de electroactividad del electrolito soporte.

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se identificó el comportamiento del electrolito soporte (1.5M NH₄OH, 1M KNO₃ a pH=11), y se establecieron los límites de potencial de reducción y oxidación del medio electrolítico.

2.2.1.2. Estudio de voltamperometría para caracterizar las condiciones de potencial y/o corriente del crecimiento de óxidos de rutenio en medio básico: 10⁻²M RuCl₃/ 1.5M NH₄OH / 1M KNO₃ a pH=11, en los diferentes electrodos preparados.

Mediante un estudio voltamperométrico de potenciales de inversión (E_λ), tanto en dirección negativa como positiva, en el sistema electrolito 10⁻²M RuCl₃ / 1.5M NH₄OH, 1M KNO₃ a pH=11, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, se establecieron los límites de potencial de

trabajo tanto negativo como positivo. Así mismo se establecieron las condiciones de potencial y corriente para crecer electroquímicamente óxido de rutenio en los electrodos elaborados.

2.2.1.3. Crecimiento de óxido de rutenio mediante voltamperometría cíclica.

El crecimiento de óxido de rutenio se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica, en el intervalo de potencial de 0.4 a 1.3V vs SCE, durante 25 ciclos sucesivos, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, ya que dicho intervalo de potencial asegura la formación de óxidos de rutenio. Por otra parte con la finalidad de asegurar la formación de estos óxidos, también se realizaron pulsos a diferentes valores de potencial en función del tiempo, los cuales se seleccionaron dentro del intervalo en donde crecen los diferentes óxidos de rutenio. El programa de perturbación utilizado en este estudio consistió en aplicar un pulso doble de potencial, imponiendo en el pulso directo un potencial de 0.4V durante 20s, después del cual se invierte el potencial a valores entre 0.85 a 1.3 V vs SCE durante 20s.

2.2.2. Crecimiento de óxidos de rutenio en el sistema $10^{-2}M RuCl_3 / 1M HClO_4$.

El estudio se realizó de manera sistemática como se describió en las actividades de la sección anterior 2.2.1.

2.3. Evaluación de la capacidad de carga en los electrodos compuesto de carbón modificados con óxido de rutenio en el medio de $1M HClO_4$.

2.3.1. Caracterización electroquímica de los electrodos compuesto con óxido de rutenio en el medio electrolítico $1M HClO_4$.

Mediante la técnica de voltamperometría se determinó el intervalo de potencial de trabajo tanto catódico como anódico (donde se presentó el comportamiento capacitivo). Así mismo se determinaron las condiciones de corriente y potencial de almacenamiento de carga en estos materiales.

2.3.2. Evaluación de los ciclos de carga/descarga.

Los ciclos de carga y descarga se llevaron a cabo mediante pulsos de corriente (Cronopotenciometría) en el medio electrolítico 1M HClO₄. Aplicando un pulso doble de corriente en los electrodos CPE's con óxido de rutenio crecido electroquímicamente, durante 100s por 50 ciclos consecutivos. La magnitud de la corriente se seleccionó considerando la respuesta voltamperométrica de cada electrodo.

CAPÍTULO 3.

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA
 $10^{-2}M RuCl_3/1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ A $pH=11$
SOBRE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBÓN.**

3.1. Determinación de la especie electroactiva en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$.

El estudio de las disoluciones acuosas de rutenio no es sencillo debido a que el rutenio es un elemento químicamente muy activo, cambiando con facilidad sus estados de oxidación (8 estados de oxidación). Dependiendo del entorno químico y composición del sistema electrolítico, se ha reportado la formación de complejos simples y/o mixtos, acuocomplejos de hidróxido-cloruro, fluoruros, amino complejos de diferente estequiometría, hasta especies oligoméricas [1,2]. Así mismo se ha reportado que la formación de este tipo de especies es lenta debido al intercambio de ligandos [1,2].

De esta manera el estudio se inicia determinando la especie electroactiva presente en el sistema electrolítico de estudio, para lo cual se realizó un estudio espectrofotométrico de absorción UV-visible de la disolución antes mencionada, durante 13 días a partir de haber sido preparada dicha solución. En la figura 3.1 se presentan los espectros de absorción, obtenidos durante un periodo de trece días (i al xiii), en el sistema electrolítico $10^{-2}M RuCl_3/1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$. Así mismo se presenta una comparación de los espectros de absorbancia del agua y el electrolito soporte (ambos marcados en la figura). Se observa que el espectro del agua no contribuye a la absorbancia. Por otra parte la respuesta correspondiente al electrolito soporte presenta una señal (I') en el intervalo entre 285 y 315 nm, dicha señal se presenta de manera saturada en la escala de absorbancia. Mientras que en el sistema con rutenio, se observan en los dos primeros días tres máximos I', II' (395 nm) y III' (500 nm), los cuales al ir transcurriendo el tiempo se desplazan a menores longitudes de onda (i a xiii) y la medida de absorbancia disminuye, además el máximo III' desaparece. Por otra parte el máximo II' presenta un desdoble en la señal alrededor de 365 nm. y el máximo I' se define claramente en 300 nm. Es importante mencionar que la presencia de estos dos máximos se mantiene a partir del sexto día lo cual indica que ya se ha formado la especie más estable.

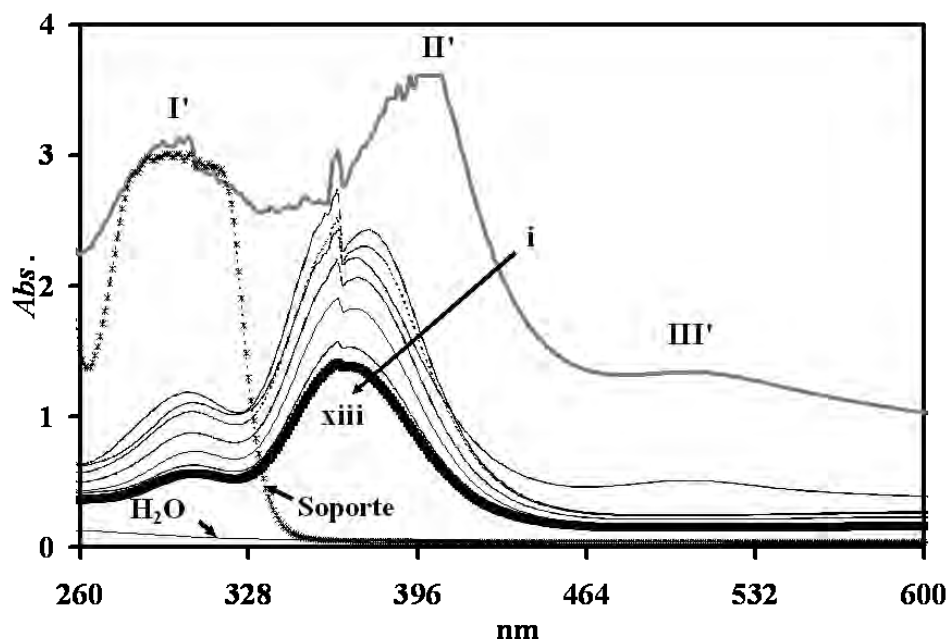


Figura 3.1. Espectros de absorción, obtenidos durante un periodo de 13 días (i al xiii) en el sistema electrolítico $1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$ y comparación de los espectros de absorbancia del agua y el electrolito soporte (ambos marcados en la figura).

La respuesta correspondiente al primer día, (fig. 3.2a) se ha reportado por K. M. Yocom y colaboradores en [3] y la respuesta reportada se muestra en la figura. 3.2b, se observa que son muy similares, aunque se presenta un desplazamiento en las longitudes de onda, es importante mencionar que existe una gran cantidad de factores que originan variaciones en los valores de λ_{max} y ϵ_M , entre los que se incluye el pH, concentración de la sal y el disolvente, los cuales alteran la carga de las moléculas provocando desplazamientos en los espectros de UV. Posiblemente el valor de pH reportado en el trabajo de K. M. Yocom provoque este desplazamiento y dicha respuesta corresponde al complejo $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$, por lo que se puede decir que es la especie que se forma inmediatamente después de preparar la solución de rutenio.

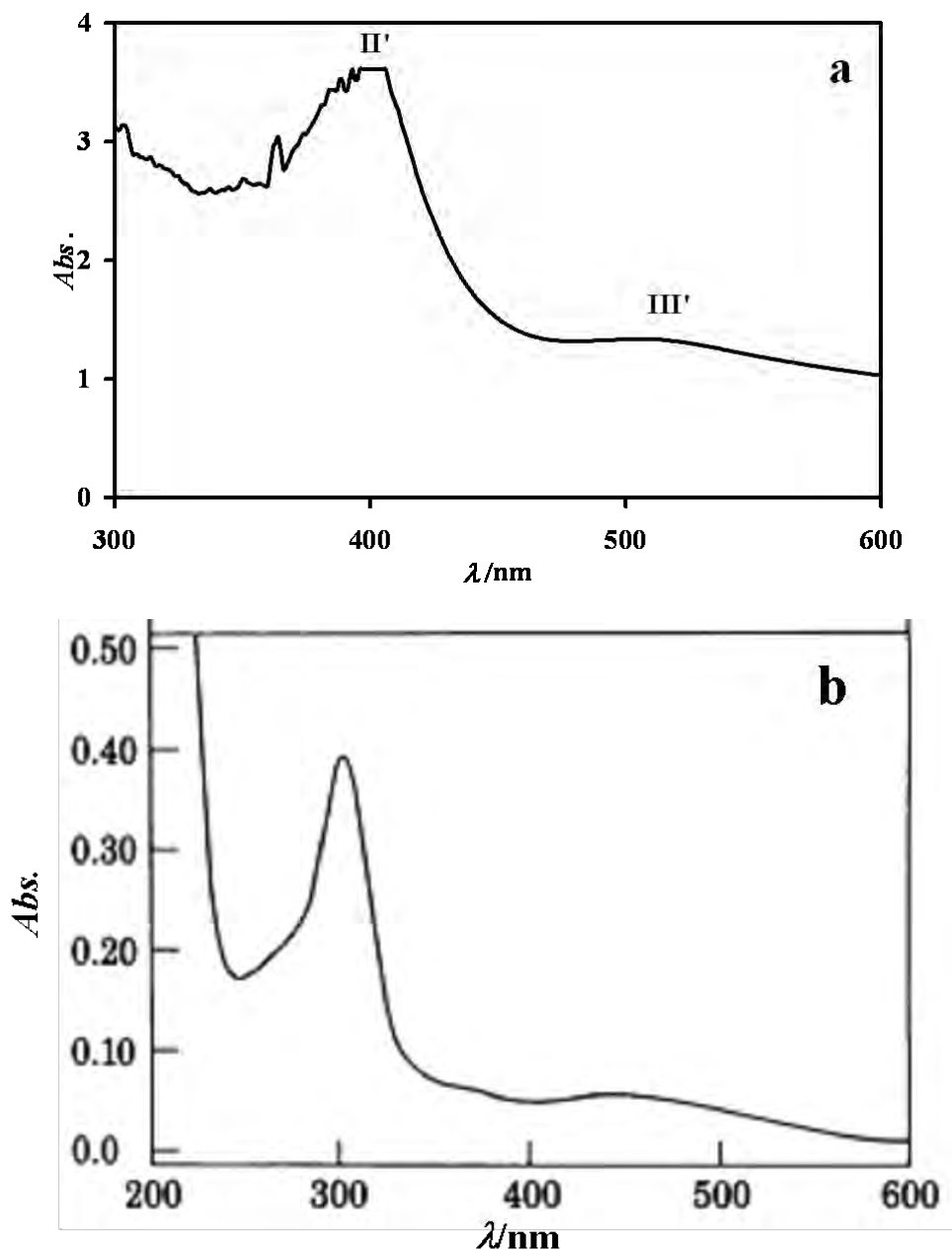


Figura 3.2. Comparación del espectro de absorción correspondiente al primer día (a), en el sistema electrolítico $1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$, con el reportado en la literatura (b) [3].

Considerando la medida de absorbancia correspondiente a los últimos días de medición donde se ha estabilizado la especie química (fig. 3.3a) y comparándola con la obtenida en el trabajo de A. A. Diamantis y colaboradores [4] (fig. 3.3b). Los espectros de absorbancia son similares a los obtenidos en este trabajo, el desplazamiento de λ_{max} se comentó anteriormente, por lo que esta respuesta corresponde al acuocomplejo $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ y se considera la especie estable después de 6 días de preparadas las disoluciones, por lo que es recomendable

utilizarlas pasado este tiempo. Considerando lo discutido en las figuras 3.2 y 3.3, así como las constantes de formación y de equilibrio reportados en [5-11], se proponen las reacciones 3.1 y 3.2, que representan la formación del clorocomplejo y del acuocomplejo.

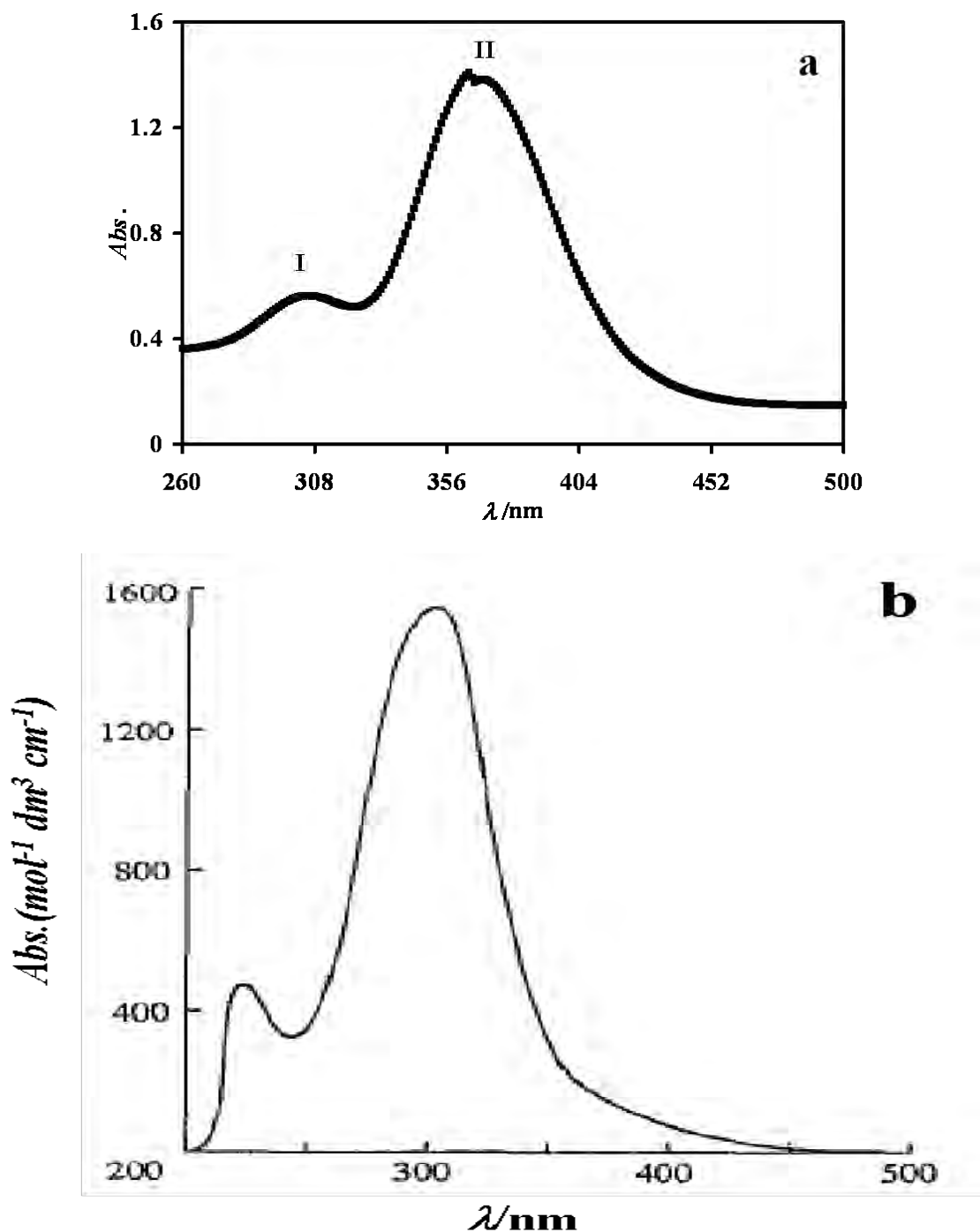
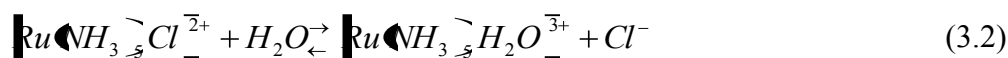
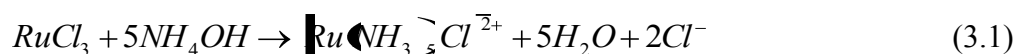


Figura 3.3. Comparación del espectro de absorción correspondiente al último día (a), en el sistema electrolítico $1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$, con el reportado en la literatura (b) [4].



3.2. Estudio voltamperométrico del sistema $10^{-2}M RuCl_3 / 1.5M NH_4OH, 1M KNO_3$ a $pH=11$ sobre los CPE's.

3.2.1. Determinación de la zona de dominio de electroactividad del electrolito soporte.

En la figura 3.4 se muestra a manera de ejemplo, la comparación de la respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo CB obtenida en el sistema electrolítico $1.5M NH_4OH, 1M KNO_3$ a $pH=11$ con y sin la sal de rutenio, a una velocidad de barrido de $20 mV/s$, en el intervalo -1.0 a $1.5V$ vs SCE, además se presenta la respuesta voltamperométrica sin la contribución del electrolito soporte (a). El barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema. La respuesta obtenida para el electrolito soporte (b) presenta una zona de potencial definida en el intervalo de -1.0 a $1.0V$ vs SCE donde no se manifiestan procesos de reducción u oxidación, únicamente en el límite de potencial positivo ($E > 1.0V$) se observa que la respuesta de corriente aumenta rápidamente, esto es debido a la reacción de oxidación del medio electrolítico. Para el caso de la respuesta voltamperométrica en presencia de rutenio (c), se presentan diferentes procesos de reducción y oxidación característicos del sistema. Es importante observar que en la zona de potencial mayor de $1.1V$ se describe un proceso de oxidación, que puede tener la contribución del electrolito soporte. En esta misma figura se presenta la corrección por efecto del electrolito soporte (a) con lo que se demuestra que este proceso es propio del sistema en estudio. Considerando la respuesta mostrada anteriormente se establece como intervalo de trabajo -1.0 a $1.3V$ vs SCE. Es importante mencionar que los electrodos nCB_1 y nCB_2 presentan un comportamiento similar al mostrado en la figura 3.4 y por lo tanto se considera el mismo intervalo de trabajo.

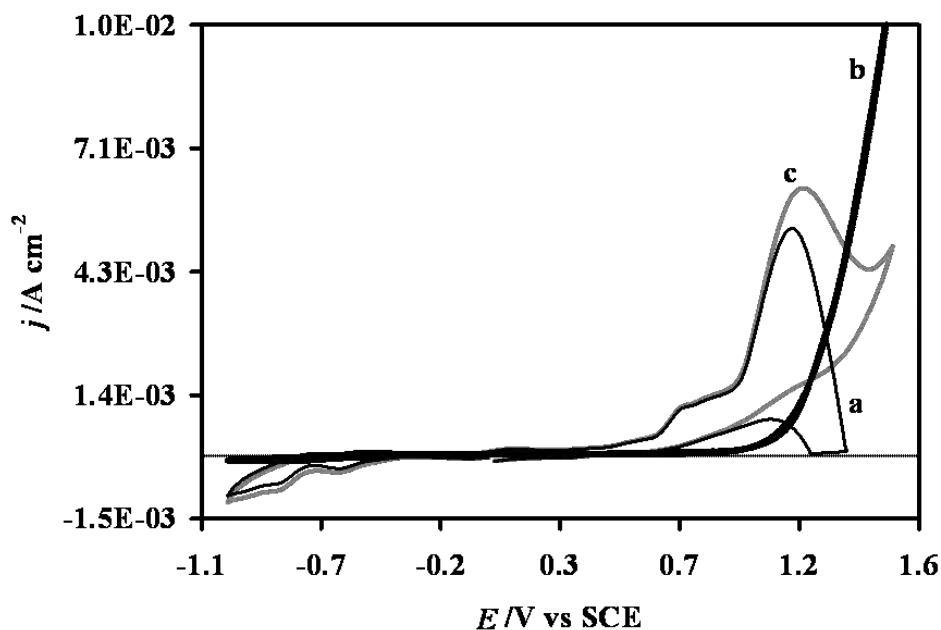


Figura 3.4. Comparación de la respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo CB obtenida en el sistema $1.5M$ NH_4OH , $1M$ KNO_3 a $pH=11$ con (c) y sin la sal de rutenio (b), así como su correspondiente corrección por efecto del electrolito soporte (a). El barrido de potencial se inicio en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema a una velocidad de barrido de 20 mV/s .

3.2.2. Descripción de los procesos de reducción mediante voltamperometría cíclica.

Estudios electroquímicos realizados en disoluciones acuosas de rutenio, elaboradas en diferente medio electrolítico y pH , han reportado la presencia y generación de óxido de rutenio (RuO_2) obtenido de manera catódica [12-16]. Así mismo, debido a sus propiedades electrocatalíticas el RuO_2 es utilizado en diversas aplicaciones, entre las cuales se destaca su uso como material de electrodo en el desarrollo y diseño de dispositivos para el almacenamiento de energía (capacitores electroquímicos) [17,18]. Considerando lo descrito anteriormente, y con la finalidad de mostrar si estos óxidos de rutenio se pueden generar en los CPE's a partir del medio amoniacal, a continuación se presenta un estudio sistemático de los procesos de reducción en los diferentes electrodos elaborados.

La figura 3.5 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los CPE's en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1.5M$ NH_4OH , $1M$ KNO_3 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s , iniciando el barrido en dirección negativa con respecto al potencial de reposo de cada sistema.

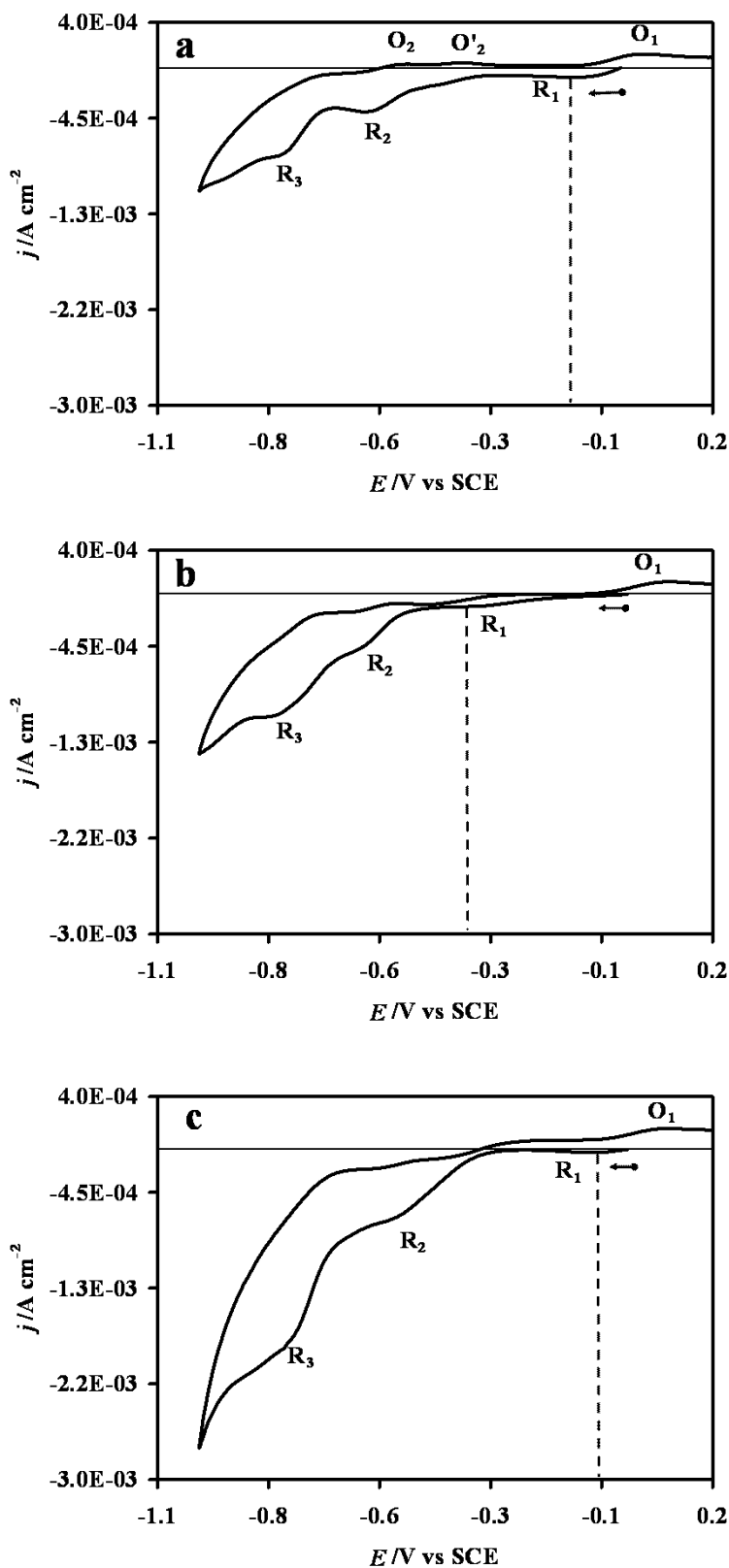


Figura 3.5. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los diferentes electrodos de pasta CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1.5M$ NH_4OH , $1M$ KNO_3 a $pH=11$ a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$, iniciando el barrido en dirección negativa a partir del potencial de reposo de cada sistema.

Comparando las respuestas, se observa en todos los casos, la presencia de tres diferentes procesos de reducción, definidos en las figuras como R_1 , R_2 y R_3 . Para la respuesta del electrodo CB (fig. 3.5a) se presenta más de un proceso de oxidación (O_1, O_2 y O'_2) a diferencia de los electrodos nCB_1 y nCB_2 (fig. 3.5b, c) que muestran solo uno (O_1). A pesar que en los electrodos se presentan los mismos procesos de reducción, es importante hacer notar algunas diferencias. Una de ellas es la intensidad de corriente que presentan todos los procesos en cada electrodo y que el potencial donde se describe el proceso R_1 depende del tipo de sustrato (ver fig. 3.5). Estas diferencias que presentan las respuestas voltamperométricas muestran el efecto que tiene la composición del material de electrodo sobre los procesos de reducción.

Con la finalidad de describir la relación entre los procesos descritos anteriormente se realizó un estudio de voltamperometría cíclica de potenciales de inversión (E_λ) iniciando el barrido en dirección negativa con respecto al potencial de reposo del sistema ($E_{i=0}$) donde el límite de potencial negativo (E_λ) se varió con incrementos de 50 mV. En la figura 3.6 se presentan a manera de ejemplo, las respuestas voltamperométricas correspondientes al electrodo CB. La figura 3.6a muestra que cuando $-0.35 \leq E_\lambda \leq -0.1$ V vs. SCE, se describe la formación del proceso R_1 ($E = -0.15$ V vs. SCE), al invertir la dirección del barrido se observa la presencia del proceso de oxidación O_1 ($E = 0.03$ V vs. SCE), que indica que O_1 y R_1 están asociados. Cuando el límite de potencial E_λ está en el intervalo de $-0.7 \leq E_\lambda \leq -0.4$ V vs. SCE (fig. 3.6b), se presenta el proceso R_1 antes mencionado y se define un nuevo proceso de reducción R_2 ($E = -0.62$ V vs. SCE). Al invertir la dirección de barrido se describe el proceso de oxidación O_2 ($E = -0.51$ V vs. SCE) lo que indica que O_2 y R_2 están asociados en esta etapa, continuando con el barrido para terminar el ciclo se muestra el proceso de oxidación O_1 ya descrito. Cuando se aplica $-1.0 \leq E_\lambda \leq -0.75$ V vs SCE (fig. 3.6c), se presentan los dos procesos de reducción anteriormente descritos y un nuevo proceso R_3 ($E = -0.85$ V vs. SCE), al invertir la dirección del barrido se presenta el proceso de oxidación O_2 y seguido de un nuevo proceso O'_2 ($E = -0.38$ V vs. SCE). En estas respuestas, se observa que O_2 disminuye ligeramente su magnitud de corriente y que O'_2 se hace más importante conforme E_λ toma valores más negativos (fig. 3.4c). Este comportamiento puede indicar que las condiciones interfaciales favorecen la presencia de O'_2 el cual se forma a expensas de O_2 . Con la descripción anterior se muestra la relación que existe entre los diferentes procesos de reducción y con la finalidad de establecer el efecto del sustrato en cada uno de estos procesos a continuación se presenta una comparación de cada proceso en los diferentes sustratos estudiados.

En la figura 3.7 se muestra una comparación de las respuestas voltamperométricas de los electrodos CB, nCB₁ y nCB₂ considerando el intervalo de potencial donde se describe cada proceso de reducción. Para el caso del procesos O₁/R₁ (fig. 3.7a) se observa que R₁ se presenta en diferentes valores de potencial, así mismo el proceso de oxidación O₁ presenta también desplazamientos de potencial nCB₁ (E = 0.07V) y nCB₂ (E = 0.08V) y CB (E = 0.03V), es importante observar que la magnitud de la corriente es similar en todos los casos para este proceso y considerando los valores de potencial, se muestra que el electrodo nCB₁ tiene menor actividad para este proceso y que nCB₂ es el más activo. Para el caso del proceso R₂ (fig. 3.7b) se observan también desplazamiento de potencial CB (E = -0.62V), nCB₁ (E = -0.65V) y nCB₂ (E = -0.58V). Finalmente el proceso R₃ aparece en el mismo potencial independientemente del electrodo utilizado (E = -0.85V, fig. 3.7c), además las corrientes registradas para estos dos procesos dependen del tipo de electrodo y guardan una relación inversa con el tamaño de partícula y una relación directa con el área superficial BET, CB (390 nm, 6.6 m²/g), nCB₁ (16 nm, 246 m²/g) y nCB₂ (8 nm, 595m²/g). Esta descripción muestra el efecto del tipo de sustrato en los procesos de reducción del rutenio en el sistema amoniacal.

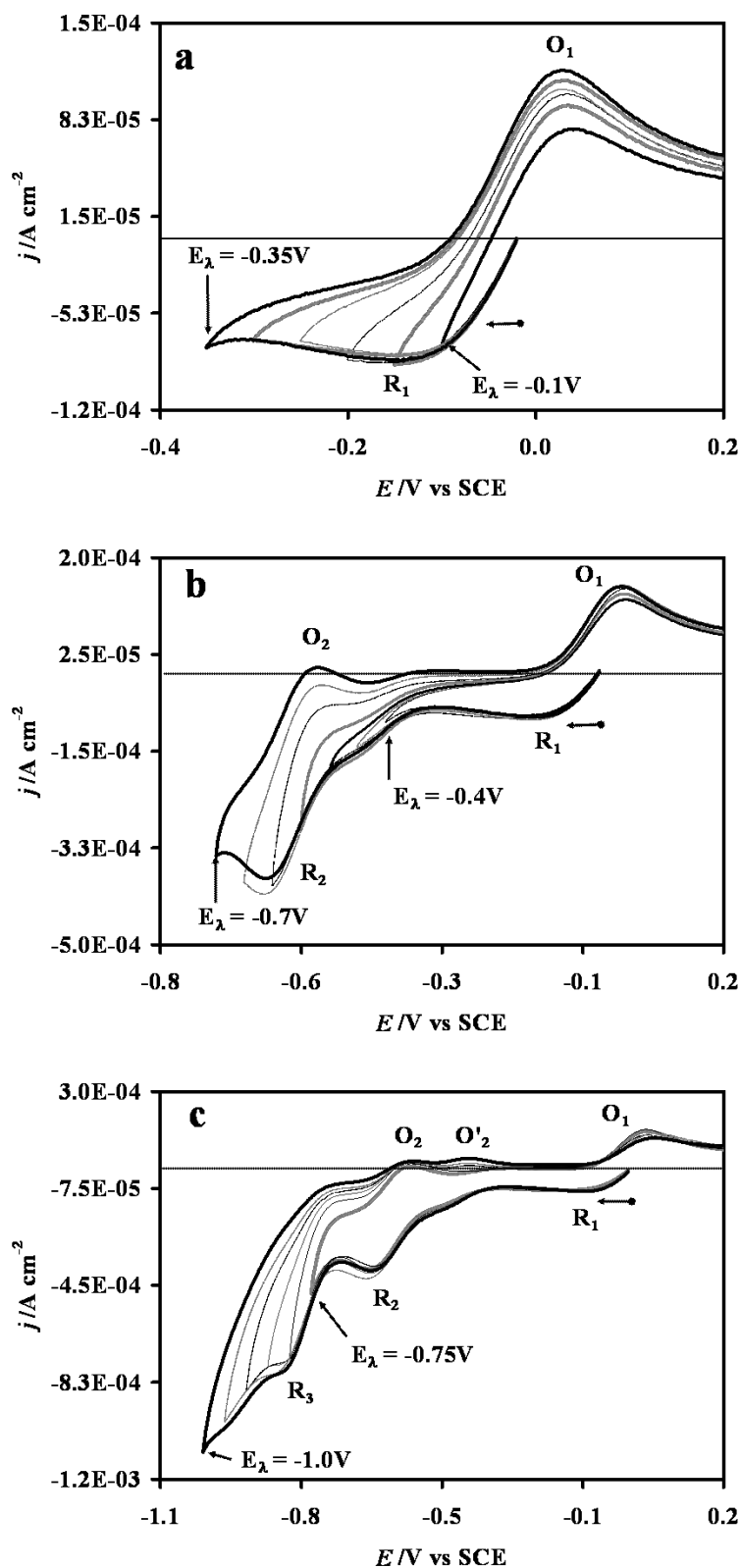


Figura 3.6. Respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo CB, donde se aplican diferentes límites de potencial (E_λ) con incrementos de $50\ mV$. Iniciando el barrido en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula.

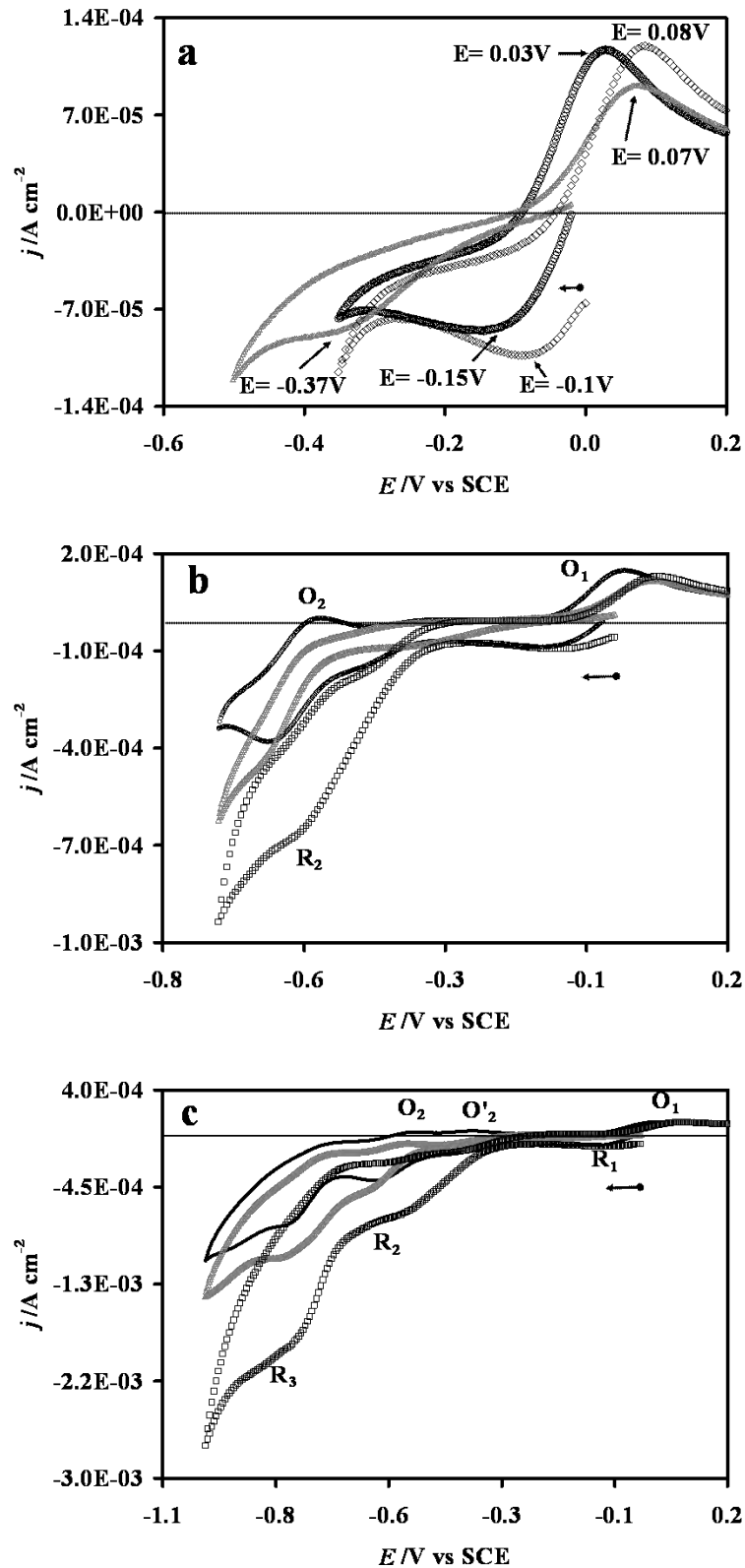


Figura 3.7. Comparación de las respuestas voltamperométricas de los electrodos CB (línea negra), nCB_1 (línea gris) y nCB_2 (línea o), considerando el intervalo de potencial donde se describe cada proceso de reducción.

Con la finalidad de describir la naturaleza difusiva de los procesos de reducción se realizó un estudio a diferentes velocidades de barrido (5 a 200 mV/s), sobre los diferentes CPE's. Es importante recordar que el barrido de potencial se inició siempre a partir del potencial de corriente nula de cada sistema en dirección negativa y que en cada ensayo se utilizó una nueva pasta. El estudio se realizó considerando los intervalos de potencial donde se describe cada proceso de reducción y oxidación (a manera de ejemplo para el electrodo CB ver fig. 3.8) y la fig. 3.9 presenta una comparación las respuesta correspondientes a las diferentes velocidades de barrido obtenidas en cada uno de los diferentes CPEs estudiados, en el intervalo de potencial de 0.2 a -1.0 V vs. SCE.

En la figura 3.8 (electrodo CB) se observa que los procesos R_1 , R_2 , R_3 y O_1 muestran una dependencia de la corriente con la velocidad de barrido (v), mientras que O_2 y O'_2 son casi independientes v . Por otra parte en la figura 3.9 (comparación de los diferentes electrodos) se observa que la corriente en R_1 , R_2 , R_3 y O_1 aumenta conforme la velocidad de barrido se incrementa en cada tipo de electrodo.

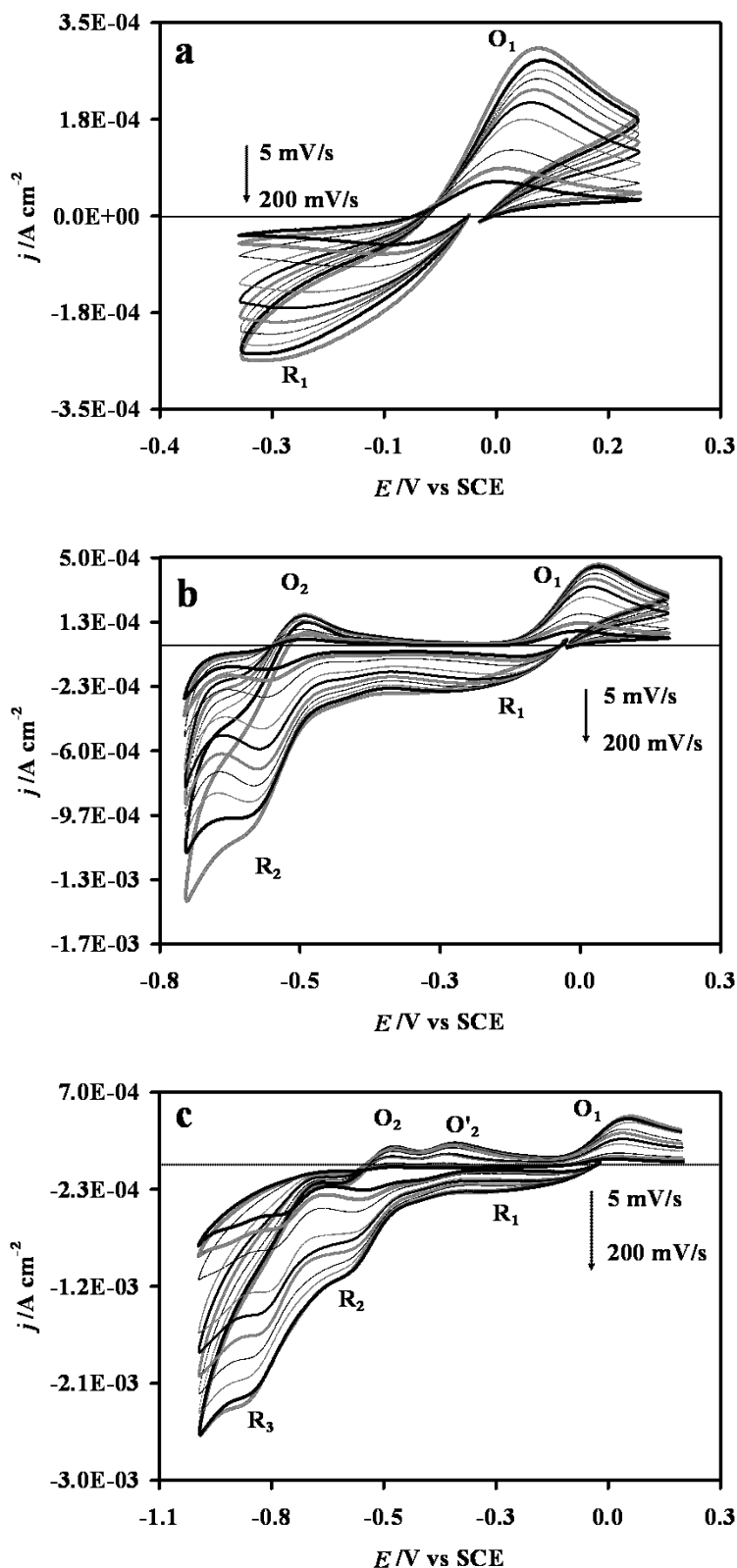


Figura 3.8 Respuestas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido, correspondiente al electrodo CB, al aplicar diferentes intervalos de potencial -0.3 a $0.2V$ (a), -0.7 a $0.2V$ (b) y -1 a $0.2V$ vs SCE (c), el barrido de potencial se inició en dirección negativa a partir del potencial de corriente nula.

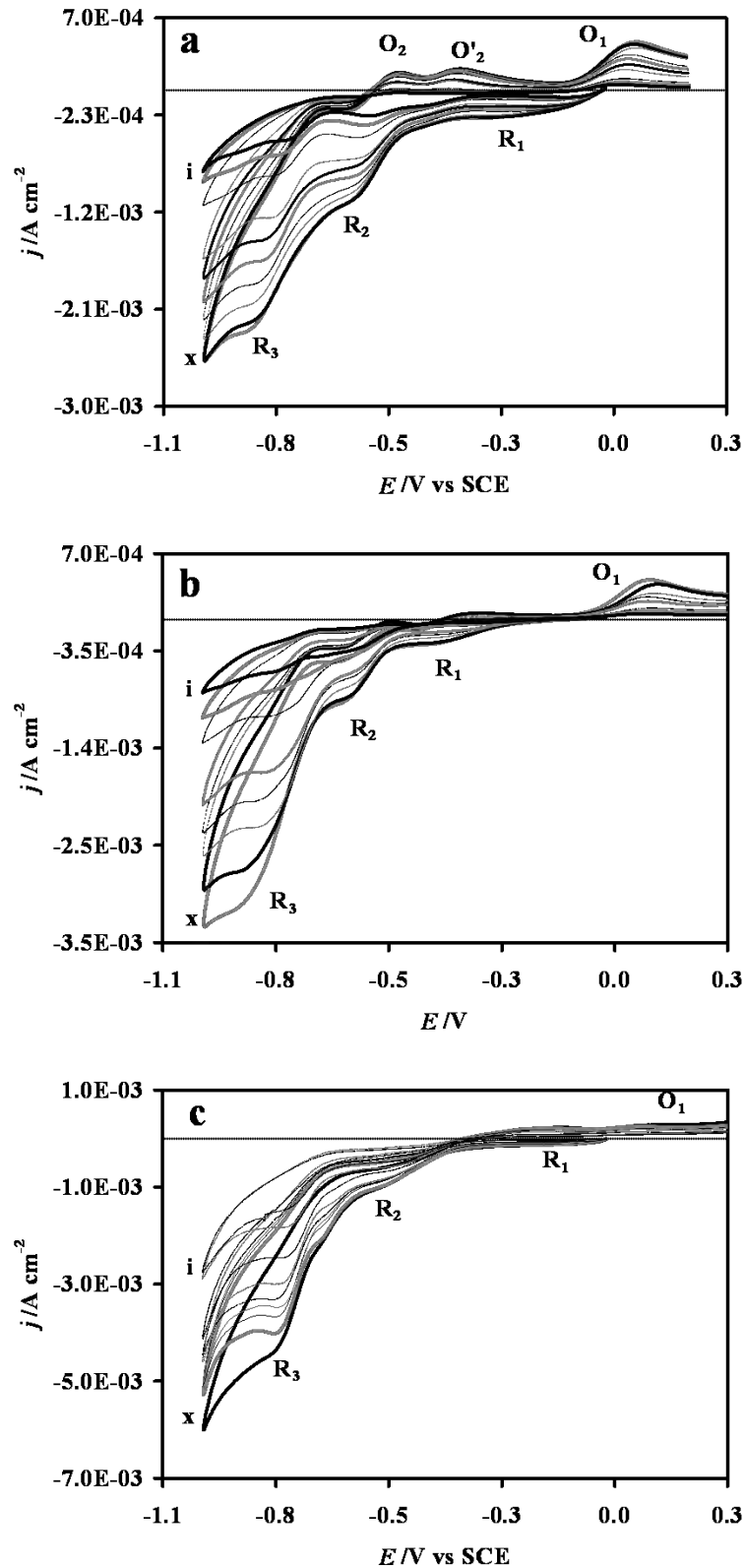


Figura 3.9. Respuesta voltamperométrica a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c), al aplicar el mínimo límite de potencial negativo ($-1.0V$ vs SCE).

Haciendo uso de la ecuación de Randles-Sevcik [19-21].

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0^* D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.1)$$

En donde I_p es la corriente de pico, n es el número de electrones transferidos, C_0^* es la concentración de la especie electroactiva, D es el coeficiente de difusión de las especies electroactivas, ν es la velocidad de barrido. Esta ecuación indica una relación lineal entre la corriente de pico (I_p) y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($\nu^{1/2}$) para procesos controlados por difusión. En la figura 3.10 se muestra el gráfico de I_p vs $\nu^{1/2}$ para cada uno de los electrodos y se observa que los procesos R_1 , R_2 , R_3 , O_1 , presentan la relación establecida por la ecuación 3.1 que indica que estos procesos están controlados por la difusión de las especies químicas involucradas [19-21]. Por otra parte para el caso del proceso O_1/R_1 en el electrodo nCB_2 así como para los procesos O_2 y O_2' en el electrodo CB la relación I_p vs. $\nu^{1/2}$ es casi constante, lo cual indica que posiblemente estos procesos no dependen de la difusión de la especie involucrada y que únicamente dependen de las condiciones interfaciales establecidas al imponer la perturbación de barrido de potencial.

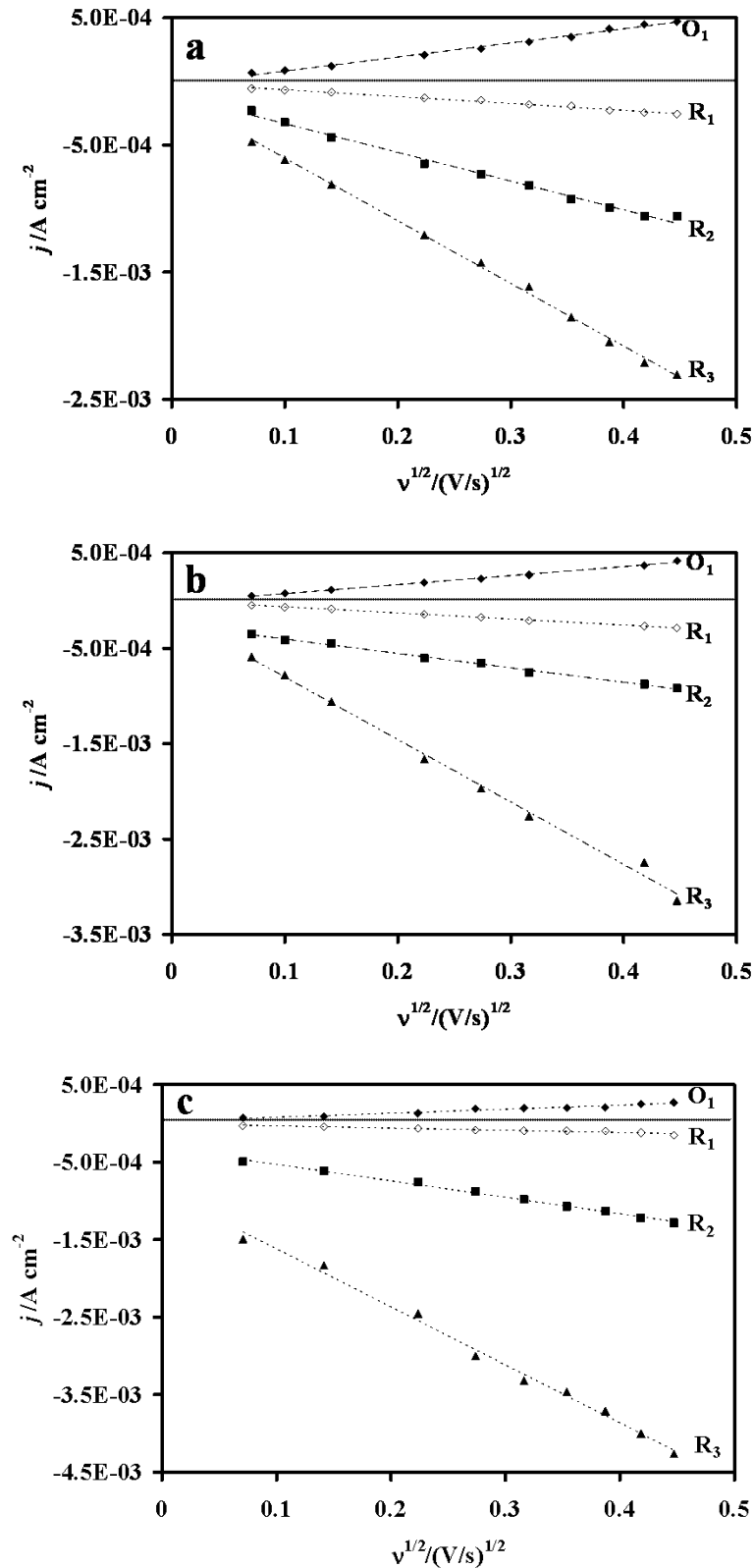
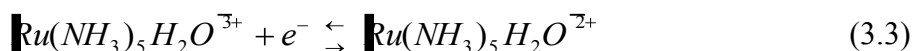


Figura 3.10. Relación de las corrientes de pico (I_p) con $v^{1/2}$ correspondiente a los procesos O_1 , R_1 - R_3 presentes en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$.

Considerando que la especie electroactiva estable de Ru(III), en el sistema amoniacal de este trabajo es $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, considerando los resultados del estudio de E_λ y del efecto de la velocidad de barrido se proponen las siguientes reacciones asociadas a cada uno de los procesos de reducción [2-11,22,23]:

Para el caso de los procesos O_1/R_1 que involucra la reacción de reducción Ru (III) a Ru (II) se tiene que:



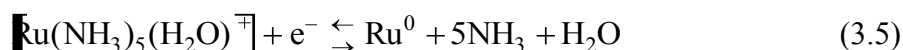
Donde O_1 es $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ y R_1 es $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$

Para el caso de O_2/R_2 que involucra la reacción de reducción Ru (II) a Ru (I) se tiene que:



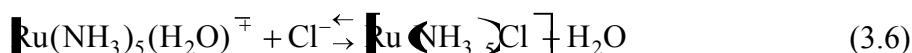
Donde O_2 es $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ y R_2 es $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{+}$

Finalmente para el caso de R_3/O_2 que involucra la reacción de reducción Ru (I) a Ru (0) se tiene que:



Donde O_2 es $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ y R_3 es Ru^0

Es importante recordar que existe un proceso O'_2 el cual se forma a expensas de O_2 , por lo que para dichos procesos se propone el siguiente equilibrio:



La reacción 3.6 se ha reportado en [4, 6, 8, 9] para la deshidratación del acuacomplejo.

En este apartado se mostró que la respuesta voltamperométrica obtenida con el electrolito soporte permitió establecer como intervalo de trabajo -1.0 a $1.3V$ vs SCE en todos los electrodos estudiados. Los estudios de potenciales de inversión y de diferentes velocidades de barrido, describieron que el proceso de reducción de la especie de rutenio (III) se lleva a cabo en tres etapas, además se estableció la relación que existe entre estas y la naturaleza difusiva de algunas especies. Considerando que la especie electroactiva estable en este sistema es el acuocomplejo $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ y con lo reportado en la literatura se estableció la identidad química de las especies involucradas en cada etapa de reducción desde Rutenio (III) hasta formar $Ru(0)$, donde la formación de Rutenio metálico se presenta en un intervalo de potencial muy pequeño (-0.8 a -0.85 Vvs. SCE), seguido de una caída súbita de corriente la cual se asocia a la reducción del medio electrolítico para formar hidrógeno molecular ($E_{\lambda} > -0.85$ V vs. SCE). Por otra parte los procesos de reducción obtenidos en los diferentes electrodos estudiados, mostraron diferencias (intensidad de corriente y potencial) en las respuestas voltamperométricas, esto se debe a que cada interfase es diferente, para tamaños de partícula pequeños la distancia es menor, dando como resultado una intensidad de corriente mayor.

Considerando lo reportado en la literatura acerca de la formación de óxidos de rutenio con capacidad de acumular carga, en este trabajo se identificó a diferentes especies químicas acomplejadas, las cuales están involucradas en el proceso de reducción quedando en claro que no se presenta en este sistema $10^{-2}M RuCl_3 / 1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ la posibilidad de formar catódicamente algún tipo de óxido. Sin embargo, con la finalidad de mostrar si las especies químicas descritas anteriormente en el estudio voltamperométrico tienen la capacidad de acumular carga se realizaron barridos de potencial en el intervalo de -0.85 a -0.3 V vs. SCE ciclos sucesivos en el sistema amoniacal. Posteriormente se caracterizó su posible respuesta capacitiva en $1M HClO_4$ -0.3 a $0.8V$ vs. SCE. Así en la figura 3.11 se muestra a manera de ejemplo la comparación de la respuesta obtenida para el electrodo CB con dicho tratamiento y una superficie sin tratamiento. Se observa que las respuestas son muy similares y con esto se demuestra que las especies químicas descritas en el estudio de los procesos de reducción en el sistema $10^{-2}M RuCl_3 / 1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ no tienen la capacidad de acumular carga, así mismo se muestra que estas especies son solubles y no se presentan en la superficie del electrodo.

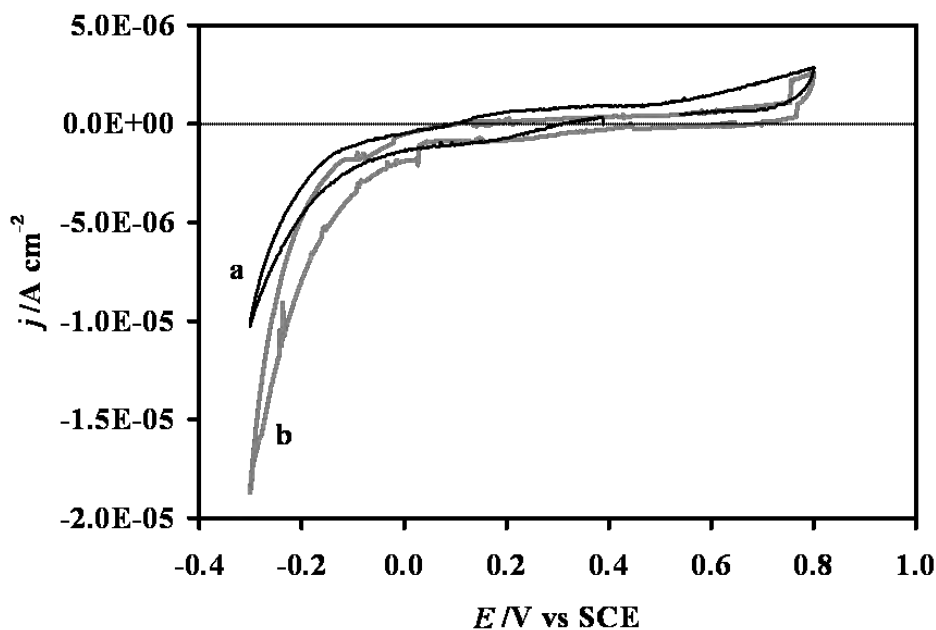


Figura 3.11. Comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida en el sistema $1M HClO_4$, a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$ en el intervalo de -0.3 a $0.8V$ vs SCE en el electrodo CB sin tratamiento (a) y una superficie con tratamiento (b).

3.2.3. Descripción de los procesos de oxidación mediante voltamperometría cíclica.

Estudios electroquímicos en disoluciones acuosas de rutenio, también han reportado la generación de óxido de rutenio (RuO_2) y otros óxidos no-estequiométricos ($RuO_x (H_2O)$) obtenidos de manera anódica [12, 24, 25]. Con la finalidad de mostrar si estos óxidos u otros de rutenio se pueden generar en los CPE's en el medio amoniacal, a continuación se presenta un estudio sistemático de voltamperometría cíclica de potenciales de inversión (E_λ), sobre los diferentes electrodos elaborados, a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$, iniciando el barrido en dirección positiva con respecto al potencial de reposo del sistema ($E_{i=0}$) donde el límite de potencial positivo (E_λ) se varió con incrementos de $100\ mV$.

En la figura 3.12 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas en el intervalo $0.1 \leq E_\lambda \leq 0.5$ para el electrodo CB (fig. 3.12a) y la comparación de las respuestas correspondientes en el mismo intervalo de potencial para los electrodos CB, nCB₁ y nCB₂ (fig. 3.12b). En la figura 3.12a se observa que al aplicar valores de E_λ más positivos se describe la formación de un proceso de oxidación O_1 y al invertir la dirección del barrido para completar el ciclo se presenta R_1 . Lo que indica que O_1/R_1 están asociados. Por otra parte

comparando la respuesta voltamperométrica correspondiente al barrido de potencial en dirección negativa (fig. 3.7a) se observa que O_1/R_1 se presentan en valores de potencial muy similares a los de la figura 3.12a, entonces es claro que independientemente de la dirección del barrido que se aplique se presentan ya sea O_1/R_1 , lo que indica que en el baño electrolítico $10^{-2}M RuCl_3 / 1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$, las especies químicas iniciales del sistema son el par redox: $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+} / [Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ donde la reacción 3.3 representa la reacción redox del par. Por otra parte, comparando las respuestas obtenidas en los diferentes electrodos (fig. 3.12b) en el mismo intervalo de E_{λ} , se observa que O_1/R_1 se presentan en todos los casos, lo que confirma la presencia del par redox de las especies electroactivas presentes inicialmente en el sistema, como se mencionó en el párrafo anterior. Es importante mencionar que el valor de potencial donde aparece O_1 presenta un desplazamiento en función del tipo de electrodo, siendo el CB el que presenta más actividad debido a que el valor de potencial es el menos positivo, es decir que requiere menor energía para realizarse, seguido de nCB_2 y menos favorecido en nCB_1 . Para el proceso R_1 considerando los valores de potencial, el electrodo nCB_2 es el que presenta más actividad seguida de CB y menos favorecida para nCB_1 . Este comportamiento también se observa (conservando las mismas tendencias) en la figura 3.7a, es claro que el proceso redox $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+} / [Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ es función del tipo de sustrato.

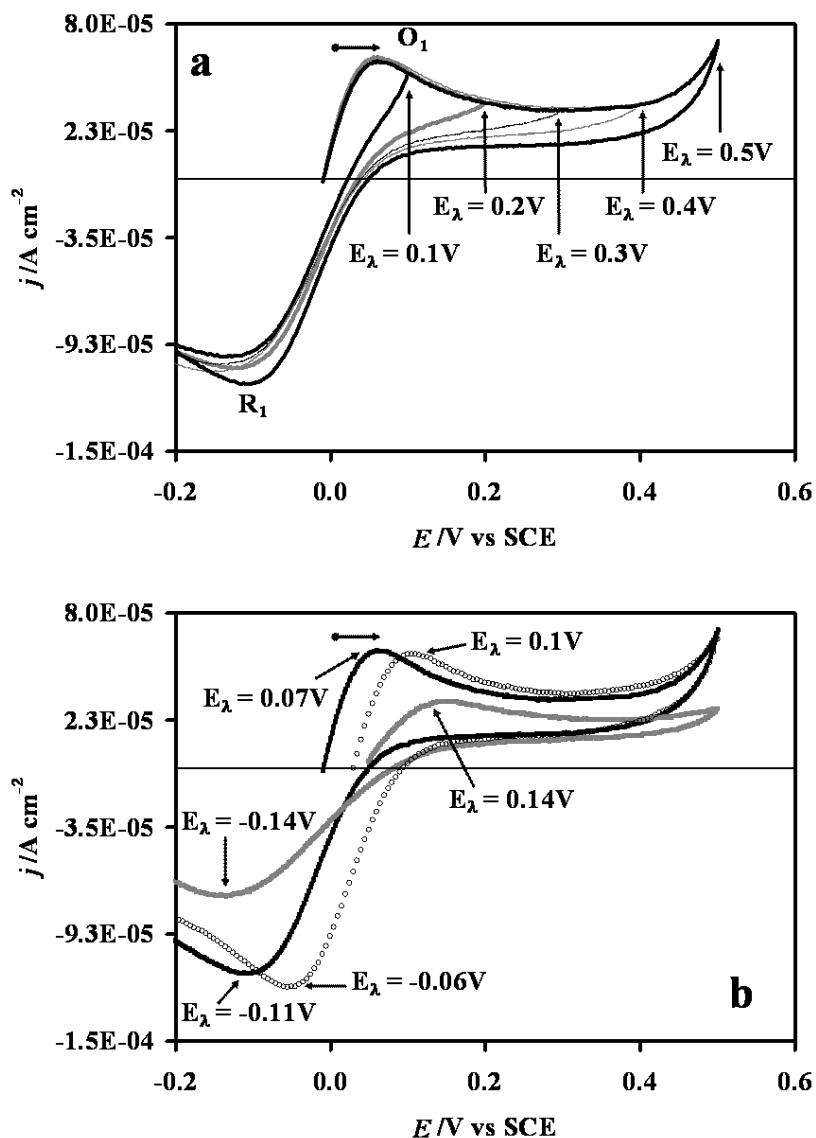


Figura 3.12. (a) Respuestas voltamperométricas obtenidas en el intervalo $0.1 \leq E_\lambda \leq 0.5$ para el electrodo CB y (b) la comparación de las respuestas correspondientes en el mismo intervalo de potencial para: CB (línea negra), nCB_1 (línea gris) y nCB_2 (línea o).

En la figura 3.13 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas en el intervalo $0.7 \leq E_\lambda \leq 0.9V$ para el electrodo CB (fig. 3.13a) y la comparación de las respuestas correspondientes en el mismo intervalo de potencial para los electrodos CB, nCB_1 y nCB_2 (fig. 3.13b). En la figura 3.13a se observa el proceso O_1 antes mencionado y se define un nuevo proceso de oxidación Ox_2 ($E = 0.75V$) conforme E_λ es más positivo. Al invertir la dirección del barrido se describe el proceso de reducción Rx_2 ($E = 0.26V$), el cual puede asociarse a Ox_2 , continuando con el barrido para terminar el ciclo se muestra el proceso de reducción R_1 ya descrito. La comparación de las respuestas obtenidas con los otros dos

electrodos para $E_\lambda = 0.9 V$ (fig. 3.13b) muestra claramente para Ox_2 diferente forma en la respuesta I-E así como desplazamientos de potencial CB ($E = 0.75V$), nCB_1 ($E = 0.78V$) y nCB_2 ($E = 0.74V$), mientras que para el proceso Rx_2 este aparece en el mismo potencial independientemente del tipo de electrodo ($E = 0.26V$). Estas diferencias que presentan las respuestas voltamperométricas muestran el efecto que tiene la composición del material de electrodo sobre los procesos de oxidación.

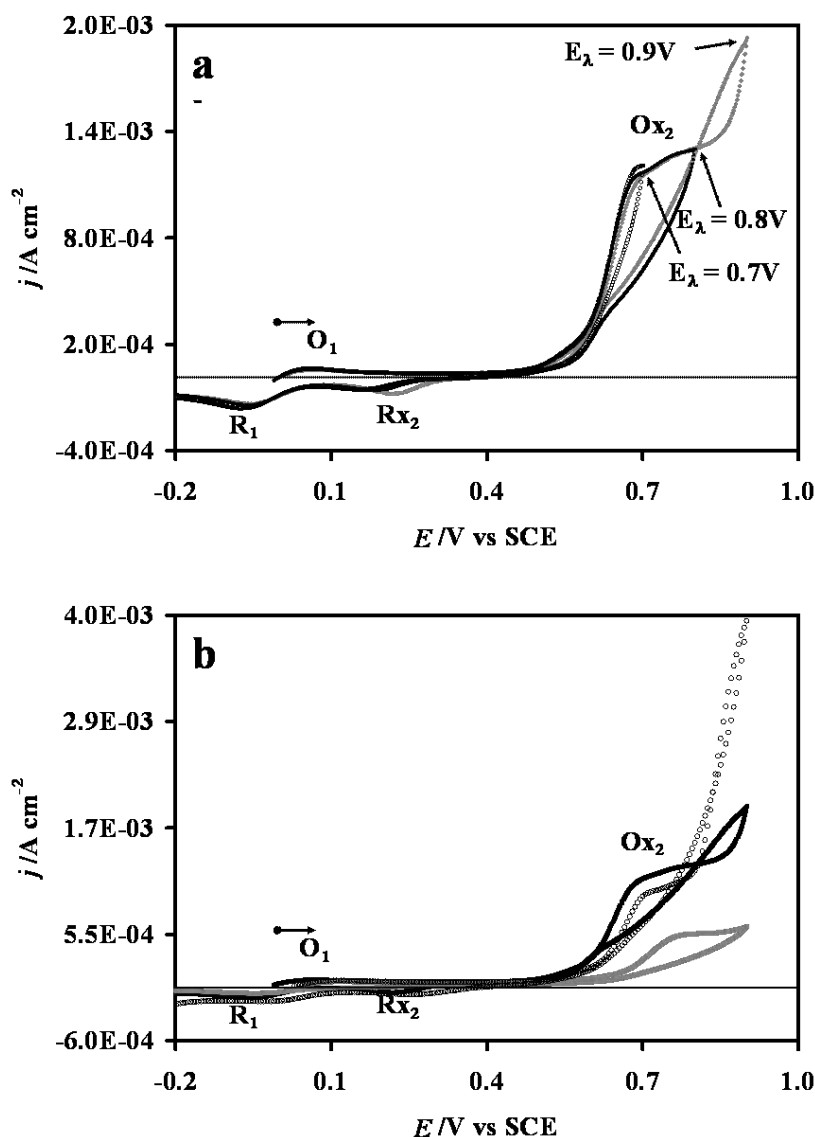


Figura 3.13. (a) Respuestas voltamperométricas obtenidas en el intervalo $0.7 \leq E_\lambda \leq 0.9V$ para el electrodo CB y (b) la comparación de las respuestas correspondientes en el mismo intervalo de potencial para: CB (línea negra), nCB_1 (línea gris) y nCB_2 (línea o).

En la figura 3.14 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas en el intervalo de $1.0 \leq E_\lambda \leq 1.3$ V vs SCE, para el electrodo CB (fig. 3.14a) y la comparación de las respuestas correspondientes a los electrodos CB, nCB_1 y nCB_2 considerando el límite de potencial 1.3V. (fig. 3.14b).

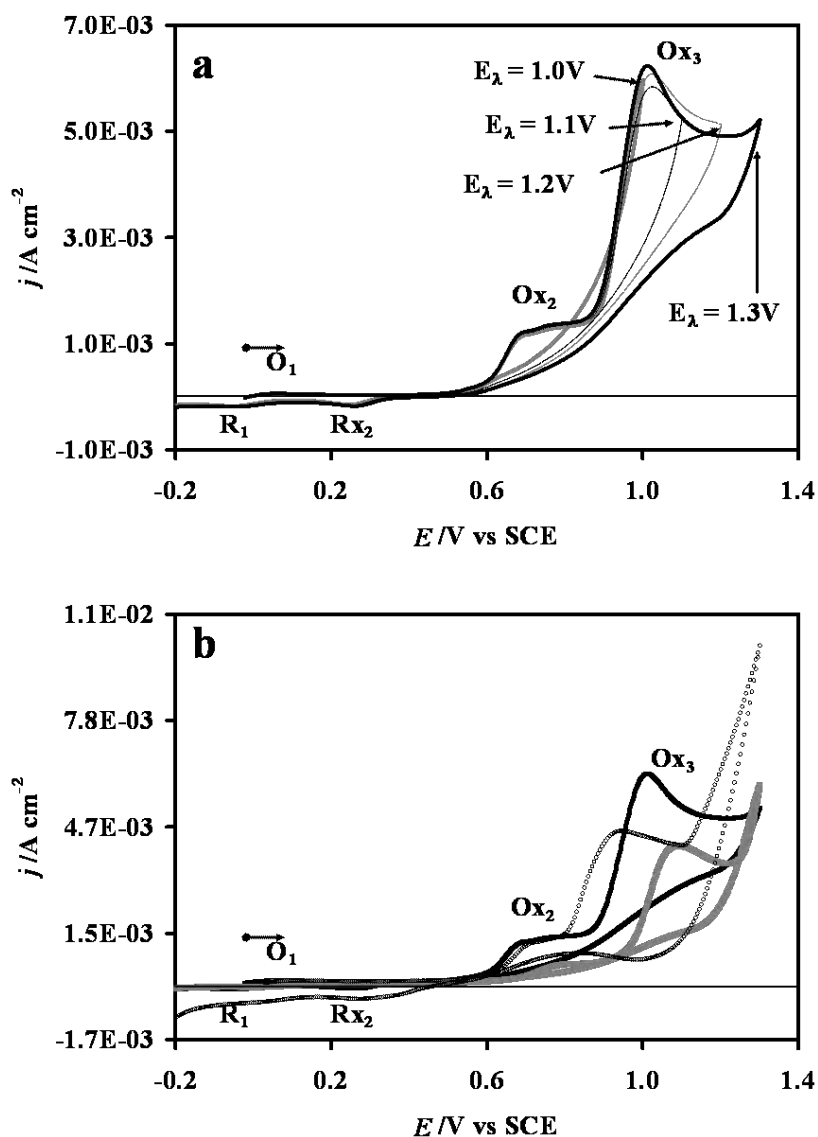
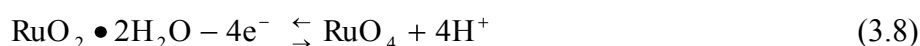
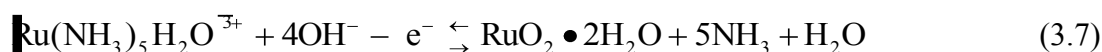


Figura 3.14. (a) Respuestas voltamperométricas obtenidas en el intervalo $1.0 \leq E_\lambda \leq 1.3$ V para el electrodo CB y (b) la comparación de las respuestas correspondientes en el mismo intervalo de potencial para: CB (línea negra), nCB_1 (línea gris) y nCB_2 (línea o).

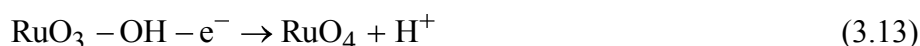
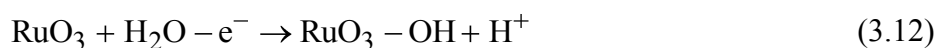
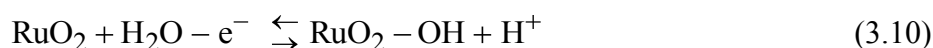
En la figura 3.14a se observan los dos procesos de oxidación anteriormente descritos y un nuevo proceso Ox_3 ($E = 1.03$ V), al invertir la dirección del barrido se presentan los procesos de reducción Rx_2 y R_1 ya mencionados. Por otra parte en la figura 3.14b se observa que el

proceso Ox_3 presenta desplazamientos de potencial CB ($E = 1.03V$), nCB_1 ($E = 1.1V$) y nCB_2 ($E = 0.94V$) donde dichos valores reflejan como inicia la formación de este proceso, el cual sigue la tendencia $nCB_2 > CB > nCB_1$, además describen diferente intensidad de corriente y forma en la respuesta corriente/potencial con lo que se muestra que el proceso Ox_3 depende del tipo de electrodo utilizado.

Considerando los valores de potencial donde se presentan los procesos de oxidación Ox_2 y Ox_3 de este estudio y comparando las reacciones de equilibrio reportadas en la literatura [12, 23, 25-30] Ox_2 se puede asociar a $RuO_2 \cdot 2H_2O$ y Ox_3 involucra a la especie RuO_4 , los cuales se forman a partir de la especie electroactiva como muestran las reacciones 3.7 y 3.8 [25, 26, 28-30]:



La formación de RuO_4 a partir de $RuO_2 \cdot 2H_2O$ ha sido reportada desde hace algunos años por Kötzt [31] y más recientemente en [29, 32] donde se proponen las siguientes etapas:



Donde se propone la especie intermediaria de Ru(VI) representada por las reacciones 3.11 y 3.12, la cual se ha sugerido en muchos trabajos como la especie más probable para la

oxidación de $RuO_2 \cdot 2H_2O$ [12, 27, 28, 30, 33] sin embargo la especie de Ru(VI) es termodinámicamente inestable [26] por lo tanto es posible formar RuO_4 en la superficie de los electrodos.

El $RuO_2 \cdot 2H_2O$ ha sido reportado como material útil en el almacenamiento de carga para capacitores electroquímicos el cual se ha preparado ya sea electroquímicamente o mediante métodos químicos [12, 27, 33-35]. Considerando el estudio voltamperométrico (figs. 3.13 y 3.14) el crecimiento de $RuO_2 \cdot 2H_2O$ se lleva a cabo en potenciales definidos lo que permitiría crecerlo de manera selectiva y a continuación se presenta el estudio de su crecimiento sobre los diferentes CPE's.

3.3. Crecimiento de óxido de rutenio en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$ sobre los CPE's.

La formación de los óxidos de rutenio se llevó a cabo mediante la siguiente estrategia de trabajo: Los CPE's fueron sometidos a 25 ciclos sucesivos mediante voltamperometría cíclica, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$, considerando los intervalos de potencial de 0.4 a 0.85 V para crecer $RuO_2 \cdot 2H_2O$ y el intervalo 0.4 a 1.3V vs SCE, para el caso de RuO_4 , esto es de acuerdo con las reacciones 3.7 y 3.8 donde este óxido se forma a expensas del óxido $RuO_2 \cdot 2H_2O$.

En la figura 3.15a-c se presenta la respuesta voltamperométrica del crecimiento de $RuO_2 \cdot 2H_2O$ en el intervalo de 0.4 a 0.85V sobre cada uno de los electrodos. Así mismo la figura 3.16a-c muestra la respuesta de crecimiento para RuO_4 en el intervalo de 0.4 a 1.3V, en ambas figuras se destaca la respuesta correspondiente al último ciclo (línea negra).

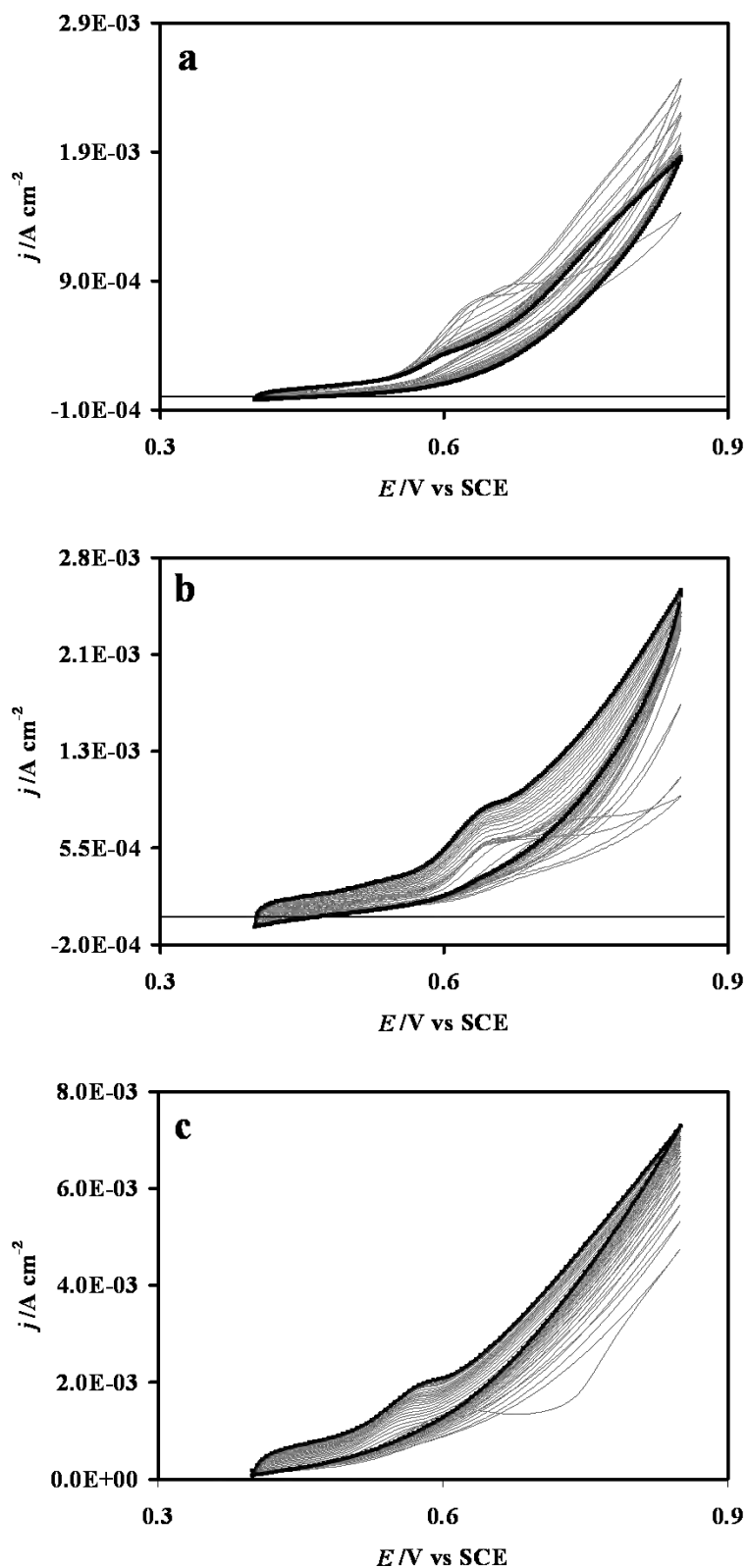


Figura 3.15 Respuesta voltamperométrica correspondiente al crecimiento de $RuO_2 \cdot 2H_2O$ en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) al aplicar 25 ciclos sucesivos a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$ en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3 / 1.5M$ NH_4OH , $1M$ KNO_3 a $pH=11$, considerando el intervalo de potencial de 0.4 a $0.85V$, destacando el último ciclo (línea negra).

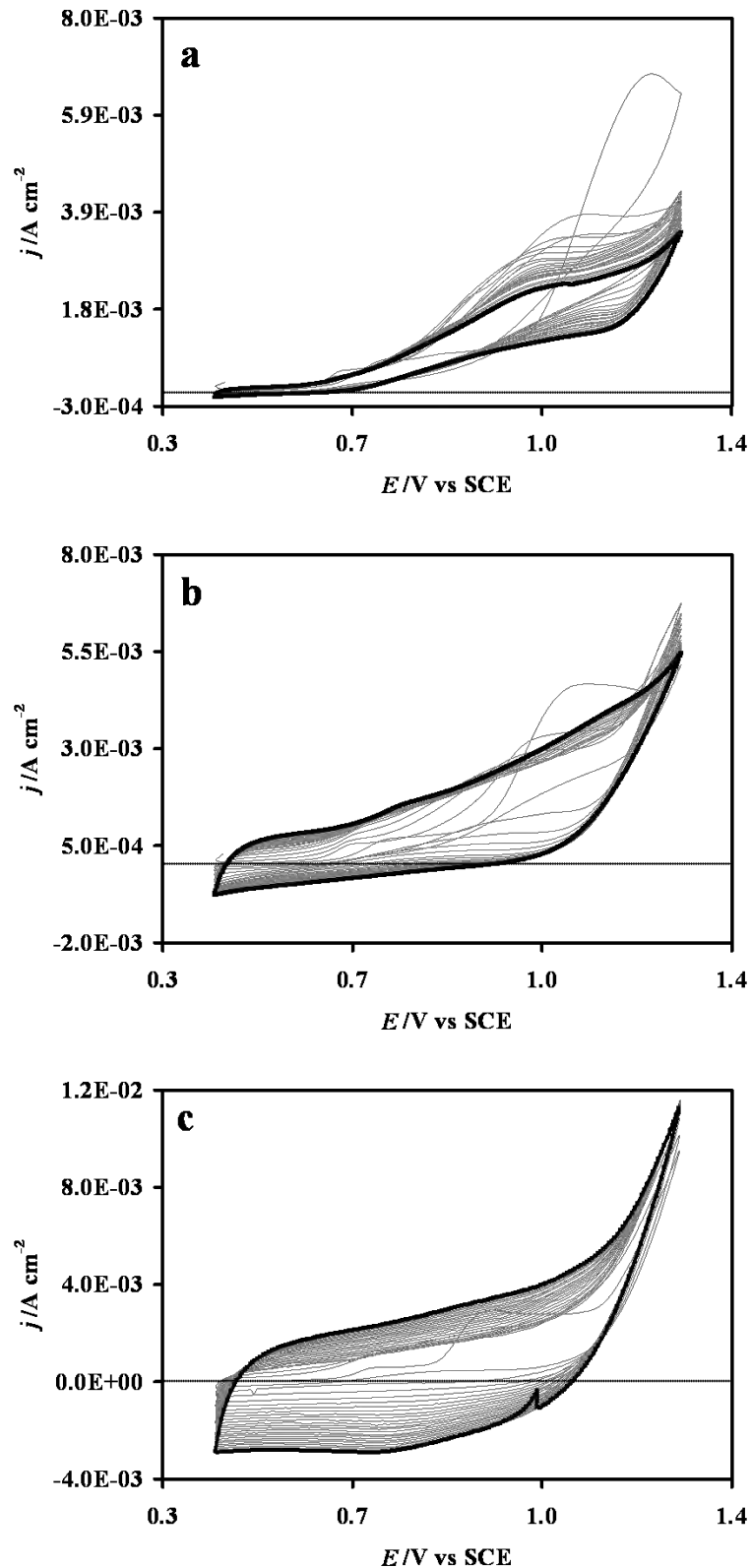


Figura 3.16. Respuesta voltamperométrica correspondiente al crecimiento de RuO_4 en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) al aplicar 25 ciclos sucesivos a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$ en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3 / 1.5M$ NH_4OH , $1M$ KNO_3 a $pH=11$, considerando el intervalo de potencial de 0.4 a $1.3V$, destacando el último ciclo (línea negra).

Se ha reportado en la formación de óxido de rutenio a partir de rutenio metálico, mediante voltamperometría cíclica, un aumento progresivo en su respuesta de corriente con el número de ciclos aplicados, lo cual indica una mayor cantidad de óxido formado en el electrodo [36]. Un comportamiento contrario se observa en las respuestas del electrodo CB (fig. 3.15a y 3.16a) donde la corriente disminuye paulatinamente en los últimos ciclos, lo cual puede asociarse a una posible disolución del óxido. Comparando las respuestas de la figura 3.15 se observa que para CB la magnitud de corriente es menor que para los otros electrodos, los cuales muestran un aumento de la corriente conforme aumenta el número de ciclos, lo que indica que $RuO_2 \cdot 2H_2O$ crece preferentemente en los materiales nanoestructurados, es decir se espera mayor cantidad de masa de este óxido en nCB_1 y nCB_2 como se mostrará posteriormente (tabla 3.1). Considerando la figura 3.16 correspondiente al crecimiento de RuO_4 es evidente la diferencia entre las respuestas obtenidas. CB muestra la respuesta para la formación del RuO_4 , es decir similar a la obtenida en la figura 3.14a, por lo que se puede intuir que sobre esta superficie se crece preferentemente el RuO_4 que $RuO_2 \cdot 2H_2O$ de acuerdo con las reacciones 3.7 y 3.8 (tabla 3.1). Para los electrodos nCB_1 y nCB_2 la respuesta muestra la presencia de ambos óxidos donde nCB_2 presenta la mayor densidad de corriente, tanto en la formación de $RuO_2 \cdot 2H_2O$ y RuO_4 es decir se espera en este electrodo la mayor cantidad de masa de estos óxidos con respecto a los otros, hecho que se mostrará más adelante con la evaluación de la cantidad de carga asociada (tabla 3.1). Finalmente para este mismo electrodo, la forma de la respuesta I-E sugiere la posible contribución de un proceso de oxidación, el cual se lleva a cabo en el intervalo de potencial muy cerca del límite de 1.3 V como se observa en la figura 3.16c donde la densidad de corriente aumenta súbitamente.

En las figuras 3.15 y 3.16 se mostró la respuesta del crecimiento de los diferentes óxidos de rutenio mediante voltamperometría y con la finalidad de proponer otra metodología para la formación de los óxidos de rutenio, se aplicaron pulsos de potencial (cronoamperometría) a diferentes valores durante un tiempo de 20 s. los cuales se seleccionaron en el intervalo entre 0.85 a 1.3 V vs SCE, intervalo en donde crecen los diferentes óxidos. El programa de perturbación utilizado en este estudio consistió en aplicar un pulso doble de potencial, imponiendo en el pulso directo un potencial de 0.4 V durante 20 s, después del cual se invierte el potencial a valores entre 0.85 a 1.3 V vs SCE durante 20 s, el hecho de aplicar el potencial en 0.4 V tiene la finalidad de acumular interfacialmente todas las especies de rutenio presentes en la solución y posteriormente con el pulso inverso oxidar estas especies en la interfase. En la figura 3.17 se presentan a manera de ejemplo las respuestas transitorias de

corriente obtenidas en el pulso inverso al aplicar el programa de perturbación descrito anteriormente para el electrodo CB. Se observa un aumento súbito de corriente a tiempos muy cortos esto debido a la carga de la doble capa, posteriormente la corriente decae y aumenta hasta mantenerse constante en un intervalo de tiempo considerable, este comportamiento es para valores de potencial aplicado de 0.85 a 1.0 V. Para pulsos de mayor magnitud se observa claramente la formación de un máximo de corriente. Estas diferencias en la respuesta transitoria de corriente nos indican la formación de los diferentes óxidos, con lo que se demuestra que es posible crecerlos mediante la aplicación de pulsos de potencial, es importante mencionar que en este trabajo se decidió realizar la formación y crecimiento de estos óxidos mediante Voltamperometría cíclica debido a que mediante esta técnica los óxidos de rutenio presentan una mejor textura y reproducibilidad.

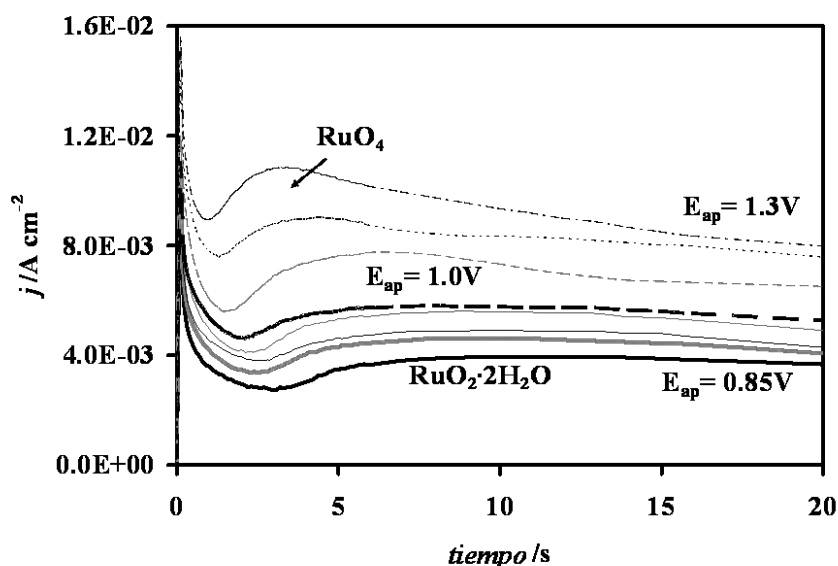


Figura 3.17. Transitorios de corriente obtenidos en el pulso inverso, al aplicar valores de potencial entre 0.85V y 1.3V vs SCE durante 20s, sobre el electrodo CB.

Con la finalidad de comprobar la presencia de los óxidos de rutenio, se llevó a cabo un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), es importante mencionar que dichos estudios se llevaron a cabo en carbón vítreo. En la figura 3.18 se presentan las micrografías de SEM, obtenidas a 5.00 KV con una magnificación de 3.00 KX, correspondientes a los electrodos de carbón vítreo sin óxido de rutenio (fig. 3.19a) y con óxido (fig. 3.19b). En la figura 3.19a se observa una superficie lisa y sin ningún tipo de morfología, mientras que la

superficie con óxido de rutenio presenta un cambio significativo en su morfología, lo cual indica la presencia de óxido sobre la superficie.

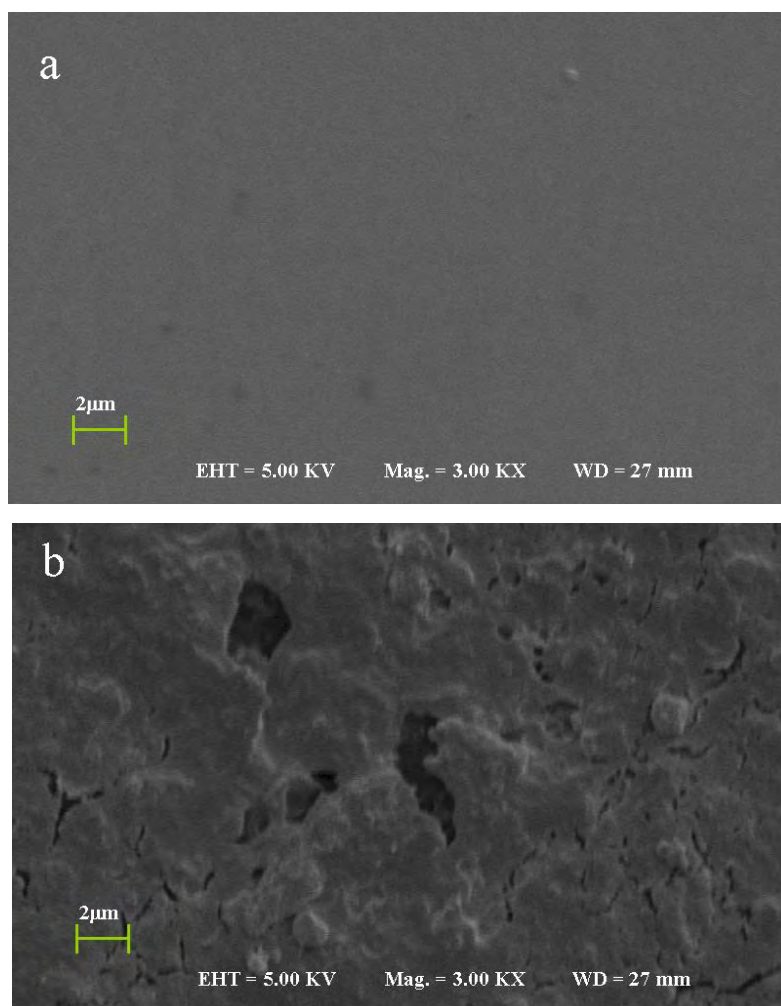


Figura 3.18. Micrografías de SEM, obtenidas a 5.00 KV con una magnificación de 3.00 KX, correspondientes a los electrodos sin óxido (a) y con óxido de rutenio crecido con 25 ciclos sucesivos en el intervalo de potencial de 0.4 a 1.3V vs SCE a 20 mV/s (b).

Una vez comprobada la presencia de óxido de rutenio, se determinó mediante la ley de Faraday, la cantidad de la carga (Q) asociada a cada óxido formado sobre los electrodos, esto fue evaluando el área bajo la curva de las respuestas de voltamperometría obtenidas en los 25 ciclos sucesivos de crecimiento (fig. 3.15 y 3.16), es importante recordar que en las respuestas obtenidas en la figura 3.16 la cantidad de carga evaluada corresponde a la de ambos óxidos. Con la finalidad de obtener la carga asociada al segundo óxido, se propuso quitar la contribución del primer óxido de la carga total, de esta manera, la tabla 3.1 muestra la cantidad de carga y masa de óxido de rutenio formado sobre los diferentes electrodos. Es

importante mencionar que en el anexo 1 se presentan los cálculos para determinar tanto la carga como la masa en cada uno de los óxidos de rutenio.

Tabla 3.1. Carga y masa correspondiente a los diferentes óxidos de rutenio, crecidos en los electrodos, después de aplicar 25 ciclos sucesivos de voltamperometría en el sistema de trabajo.

Electrodo	$Q_{RuO_2 \cdot 2H_2O}$ (mC/cm ²)	masa $RuO_2 \cdot 2H_2O$ (mg)	Q_{Total} (mC/cm ²)	Q_{RuO_4} (mC/cm ²)	masa RuO_4 (mg)
CB	134	0.058	790	656	0.14
nCB ₁	141	0.062	1425	1284	0.27
nCB ₂	316	0.137	3225	2909	0.62

Otra manera de comprobar que los óxidos están presentes en la superficie de los CPE's es evaluando su respuesta I-E, en un sistema de referencia como es 1M HClO₄, la cual debe mostrar un comportamiento capacitivo dado que al menos RuO₂·2H₂O se ha reportado como material que acumula carga, por lo que a continuación se presenta la caracterización de la respuesta capacitiva de los óxidos de rutenio en los diferentes CPE's.

3.3.1. Caracterización de la respuesta capacitiva de los óxido de rutenio en el sistema electrolítico 1M HClO₄.

La respuesta capacitiva de los CPE's con crecimiento de óxido de rutenio, se evaluó mediante voltamperometría cíclica en el intervalo de -0.3 a 0.8 V vs SCE, a una velocidad de 20 mV/s, en el medio de 1M HClO₄. La comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a 25 ciclos de barrido sucesivos sobre la misma superficie, se muestran en las figuras 3.19 y 3.20 para RuO₂·2H₂O y RuO₄ respectivamente. Se observa en ambas figuras que los electrodos con óxido de rutenio (ii y iii) muestran una densidad de corriente mayor que los electrodos sin óxido (i). Para RuO₂·2H₂O (fig. 3.19) se observa en el límite de potencial de -0.3 V vs. SCE en los primeros ciclos una caída de corriente la cual disminuye conforme aumenta el ciclado, este comportamiento se debe al inicio del proceso de reducción del agua para formar hidrógeno molecular, sobre el óxido de rutenio. El hecho que la corriente disminuya con el ciclado indica que el proceso de acumulación de carga no se ve afectado por esta reacción. Este tipo de comportamiento se discutirá mas adelante.

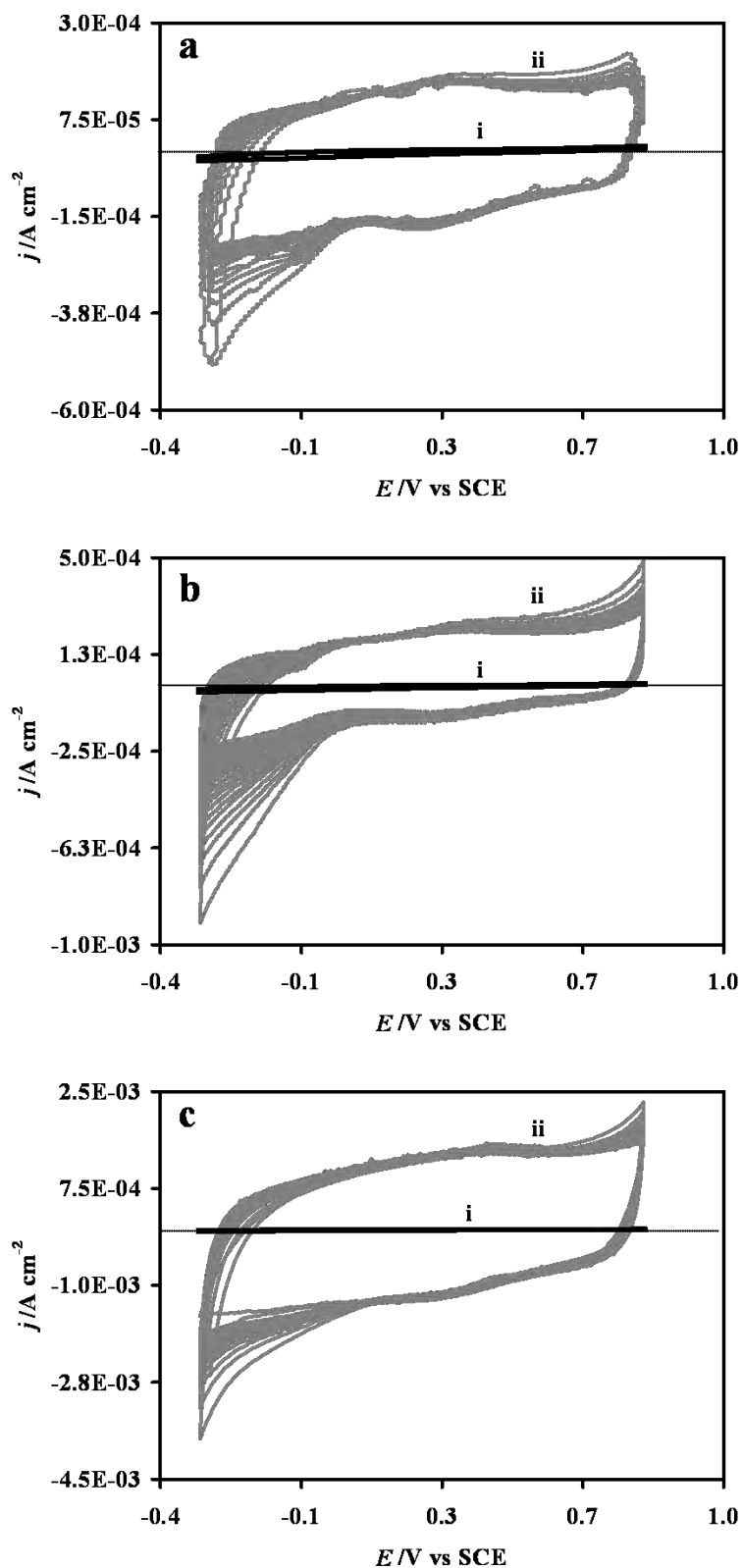


Figura 3.19. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a 25 ciclos sucesivos, obtenidos en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c), sin óxido (i) y con óxido $RuO_2 \cdot 2H_2O$ previamente crecido en el intervalo de 0.4 a 0.85 V vs SCE (ii).

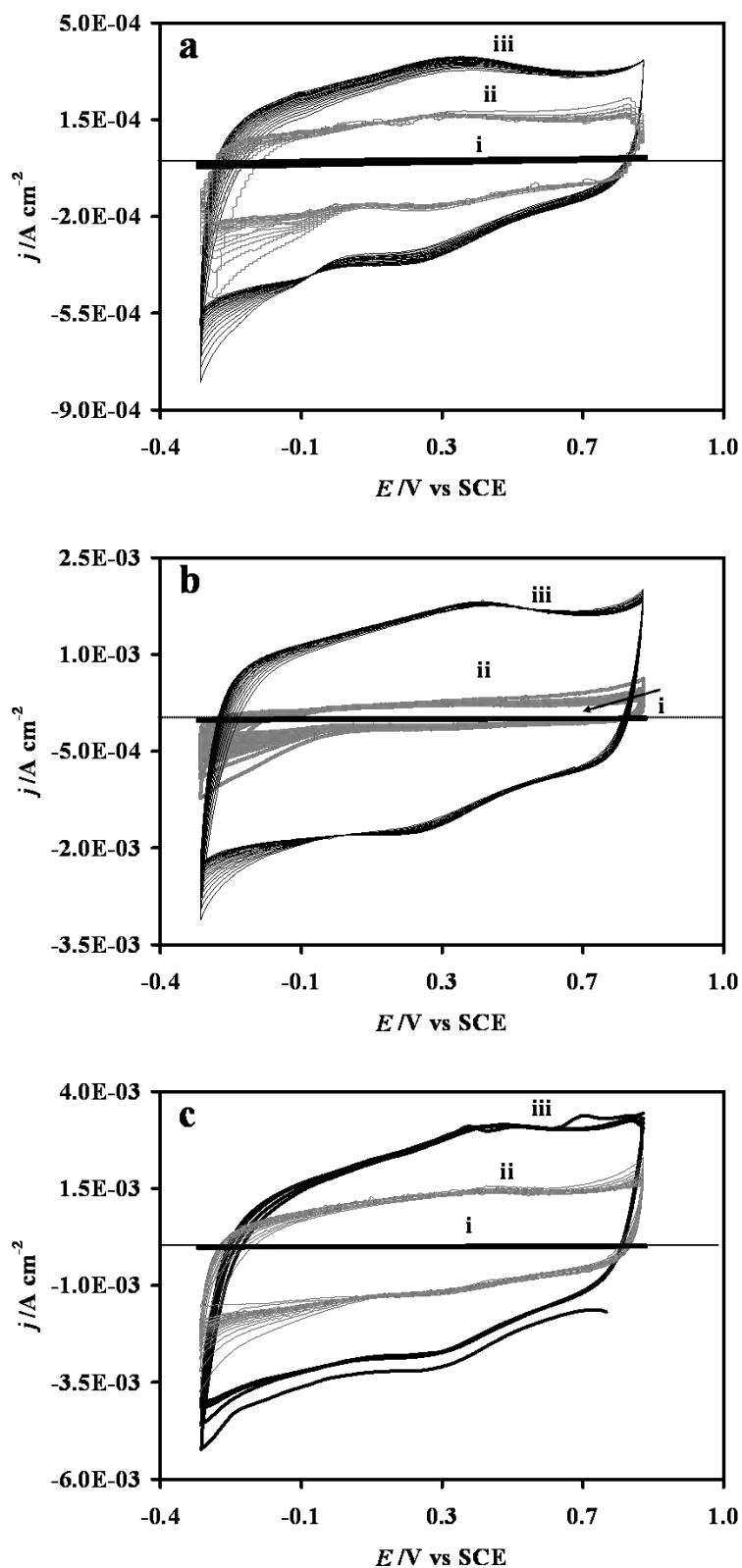


Figura 3.20. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a 25 ciclos sucesivos, obtenidos en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c), sin óxido (i) y con óxido $RuO_2 \cdot 2H_2O$ previamente crecido en el intervalo de 0.4 a 0.85 V (ii) y de RuO_4 en el intervalo de 0.4 a 1.3 V vs SCE (iii).

Considerando la figura 3.20 llama la atención que la respuesta de corriente capacitiva sea mayor cuando esta presente el RuO_4 (iii) que la correspondiente respuesta para $RuO_2 \cdot 2H_2O$ (ii) esto indica que el óxido de rutenio (RuO_4) también contribuye al comportamiento capacitivo. Por otra parte las reacciones 3.7 y 3.8 indican que el RuO_4 crece a partir del $RuO_2 \cdot 2H_2O$, así mismo la figura 3.14 muestra que ambos óxidos están presentes. De tal manera que la densidad de corriente total (j_T) en la curva (iii) de la figura 3.20 tiene las contribuciones de cada uno de los óxidos esto es: $j_T = j_{RuO_2 \cdot 2H_2O} + j_{RuO_4}$, donde $j_{RuO_2 \cdot 2H_2O}$ se conoce de la figura 3.19 por lo tanto.

$$j_{RuO_4} = j_T - j_{RuO_2 \cdot 2H_2O} \quad (3.14)$$

La figura 3.21 muestra una comparación de j_{RuO_4} , la corriente total j_T y $j_{RuO_2 \cdot 2H_2O}$ para cada electrodo. Es importante mencionar que estas corrientes corresponden al último ciclo de las figuras 3.19 y 3.20. Para el caso de los electrodos CB y nCB₂ (fig. 3.21a, c) las densidades de corriente capacitivas de ambos óxidos son de magnitud similar. Para el electrodo nCB₁ (fig. 3.21b) la magnitud es mayor para RuO_4 que el $RuO_2 \cdot 2H_2O$. Con esto se muestra que el RuO_4 presenta propiedades capacitivas y por otra parte el tipo de sustrato influye en la respuesta capacitiva de cada óxido, prueba de esto es la magnitud de densidad de corriente hasta de un orden de magnitud en cada material como lo muestra la figura 3.21.

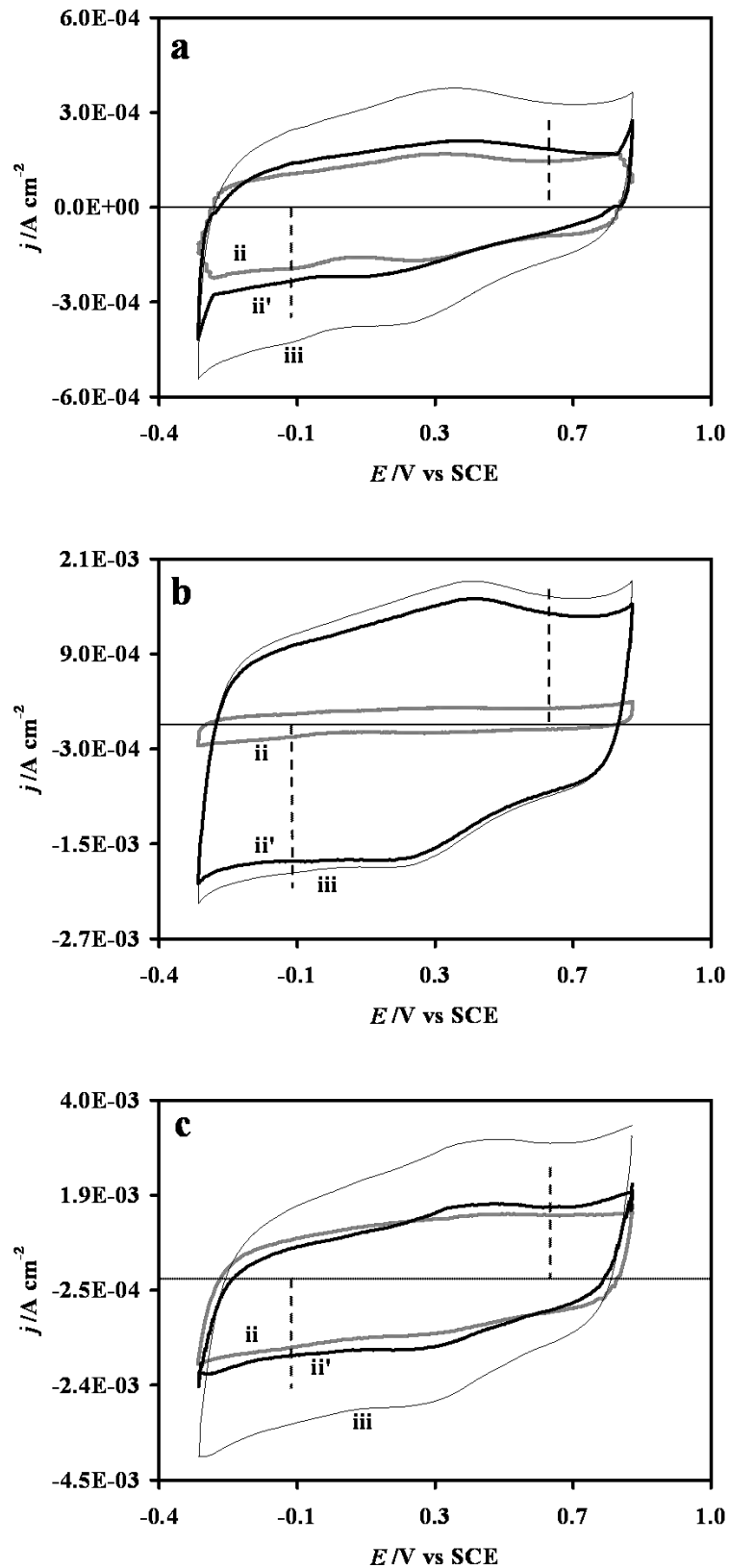


Figura 3.21. Comparación de las respuestas voltamperometricas correspondientes al último ciclo en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c), donde $RuO_2 \cdot 2H_2O$ (ii), RuO_4 (ii') y $RuO_2 \cdot 2H_2O$ y RuO_4 (iii).

Respuestas similares como las presentadas en la figura 3.21 se han reportado desde hace varios años por J.P. Zheng [17] y más recientemente por varios autores [30, 37-42] para RuO_2 a manera de ejemplo se muestra la figura 3.22 obtenida de [17] donde reportan valores de capacitancia evaluados del gráfico corriente /potencial para el $RuO_2 \cdot xH_2O$ (527 F/g).

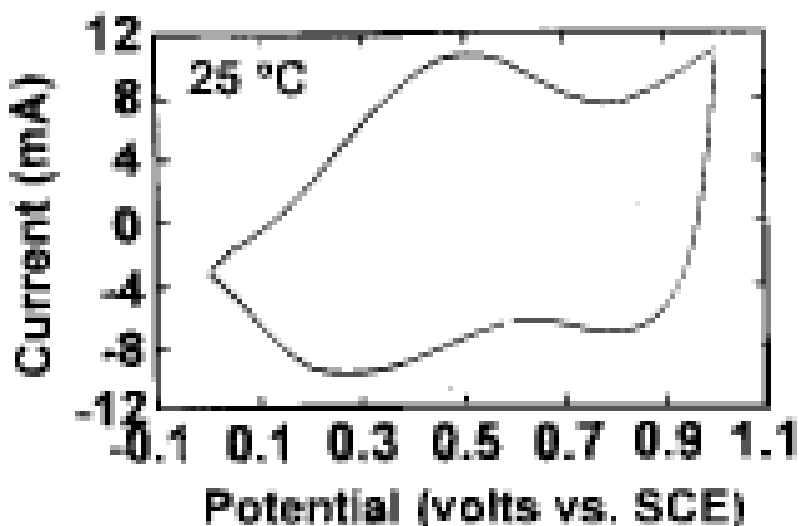


Figura 3.22. Respuesta voltamperometrica reportada desde hace varios años por J.P. Zheng [17].

En nuestro caso, con la finalidad de comparar con lo ya reportado también se realizó esta evaluación tomando valores de corriente a un potencial fijo como se muestra en la figura 3.21 (líneas), los valores obtenidos para cada electrodo se reportan en la tabla 3.2 donde se consideró la masa de cada óxido formado en la superficie del CPE reportada en la tabla 3.1, donde el valor de capacitancia para el electrodo nCB_2 columna correspondiente a la carga del $RuO_2 \cdot 2H_2O$ es el que más se asemeja al valor reportado en la literatura. En la respuesta de voltamperometría las corrientes de carga (negativas) y las de descarga (positivas) deben ser simétricas debido a que el mecanismo de carga/descarga se realiza preferentemente por acumulación de carga en la interface, razón por la cual la respuesta es simétrica, lo que indica que el proceso es reversible J. P Zheng [17]. En la figura 3.22 la respuesta no es simétrica sin embargo la capacitancia (C) es evaluada de las respuestas voltamperométricas mediante $C=i/s$, donde i (corriente) y s (velocidad de barrido) y casos similares son ampliamente reportados en la literatura [30, 37-42]. Por otra parte las respuestas de la figura 3.21 y 3.22 muestran una influencia importante de pseudocapacitancia por lo tanto estrictamente no es válido evaluar la capacitancia de este tipo de respuesta, dado que en principio no son simétricas y además predomina el proceso pseudocapacitivo.

Tabla 3.2. Capacitancia de carga/descarga correspondiente a cada óxido formado en la superficie del CPE's evaluadas de la respuesta voltamperométrica.

Electrodo	Carga			Descarga		
	$C_{RuO_2 \cdot 2H_2O}$ (F/g)	C_{RuO_4} (F/g)	C_{Total} (F/g)	$C_{RuO_2 \cdot 2H_2O}$ (F/g)	C_{RuO_4} (F/g)	C_{Total} (F/g)
CB	155.91	81.17	237.08	114.80	58.12	172.92
nCB ₁	139.07	283.05	422.12	161.03	233.10	394.13
nCB ₂	540.81	131.75	672.56	464.50	117.11	581.61

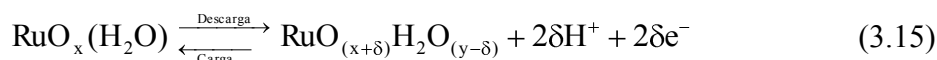
Considerando que en nuestro caso se tiene la contribución de dos óxidos a la capacitancia total, en la tabla 3.2 se reportan las capacitancias para cada uno de ellos tanto de carga como de descarga. Si bien sabemos que se tiene un aporte pseudocapacitivo, es importante hacer una discusión de esta tabla. Los valores de capacitancia total (carga y descarga) dependen del tipo de sustrato, esto es que a mayor área BET y menor tamaño de partícula mayor valor y estos valores son comparables con los reportados. Se destaca la contribución a la capacitancia total del RuO_4 , así mismo la magnitud de su capacitancia es comparable al $RuO_2 \cdot 2H_2O$, lo cual es muy importante debido a que no se ha reportado este óxido en estudios de almacenamiento de carga. Los valores de capacitancia total (carga y descarga) para un proceso reversible deben ser iguales y la eficiencia del 100%. En la tabla 3.2 estos valores son muy diferentes, debido al aporte pseudocapacitivo, sin embargo, se evaluó la eficiencia ($C_{descarga}/C_{carga} * 100$) de los materiales considerando el valor de capacitancia de carga/descarga de cada óxido. En la tabla 3.3 se observa que los materiales evaluados presentan una buena eficiencia.

Tabla 3.3. Eficiencia correspondiente a cada óxido formado en la superficie del CPE's, evaluada a partir de las capacitancias obtenidas por voltamperometría.

Electrodo	Eficiencia		
	% _{$RuO_2 \cdot 2H_2O$}	% _{RuO_4}	% _{Total}
CB	73.63	71.6	72.93
nCB ₁	*	82.35	93.36
nCB ₂	85.88	88.88	86.47

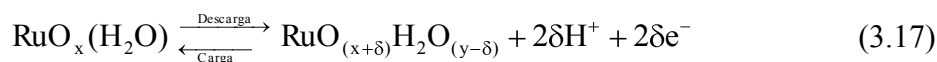
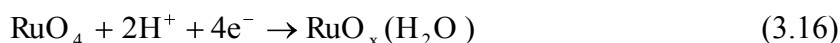
* En este caso el valor de eficiencia es mayor al 100%, ver valor de descarga en la tabla 3.2.

Con respecto al comportamiento pseudocapacitivo de los materiales, en todas las respuestas voltamperométricas (figs. 3.19-3.21), se definen dos hombros de corriente ubicados en 0.3 y 0.35 V vs. SCE, los cuales se han reportado ampliamente [15, 25, 30, 37-45] como la respuesta característica de pseudocapacitancia que se asocia con el mecanismo de carga/descarga de óxidos de rutenio y la interacción con el H^+ del medio electrolítico el cual se representa por la siguiente reacción:



La reacción 3.15 muestra la ruta carga /descarga conocida como protón/electrón para $RuO_2 \cdot 2H_2O$, donde la difusión de H^+ del electrolito es indispensable.

Se realizó un estudio a diferentes velocidades de barrido de 20 a 300 mV/s y en la figura 3.23a-c se muestran los resultados correspondientes para cada electrodo con la presencia de los dos óxidos. Se observa en todos los casos, que la densidad de corriente aumenta con la velocidad de barrido. Así mismo la forma de la respuesta no cambia, lo que indica que el proceso de carga/descarga mediante el mecanismo protón/electrón (seudocapacitivo) es el único que se manifiesta en estos materiales. La relación de I_p vs $v^{1/2}$ es lineal, lo que indica que existe un proceso de difusión en el cual está involucrado el H^+ . Se ha propuesto que el óxido $RuO_2 \cdot 2H_2O$ involucra en el proceso de acumulación de carga, la difusión de H^+ , entonces la relación lineal de las corrientes de pico con $v^{1/2}$ que se presenta se deben a este óxido con el H^+ . Pero en los electrodos se tiene también la presencia de RuO_4 , el hecho que se mantenga el comportamiento lineal de I_p vs $v^{1/2}$ a todas la velocidades y no cambie la forma de la respuesta, como anteriormente se indicó, sugiere que este óxido presenta una transformación interfacial de Ru(VIII) a Ru(IV) la cual es necesaria para inducir el proceso de carga/descarga. Posteriormente se lleva a acabo la ruta de carga/descarga conocida como protón/electrón donde la difusión de H^+ del electrolito es indispensable y se representa por las siguientes reacciones:



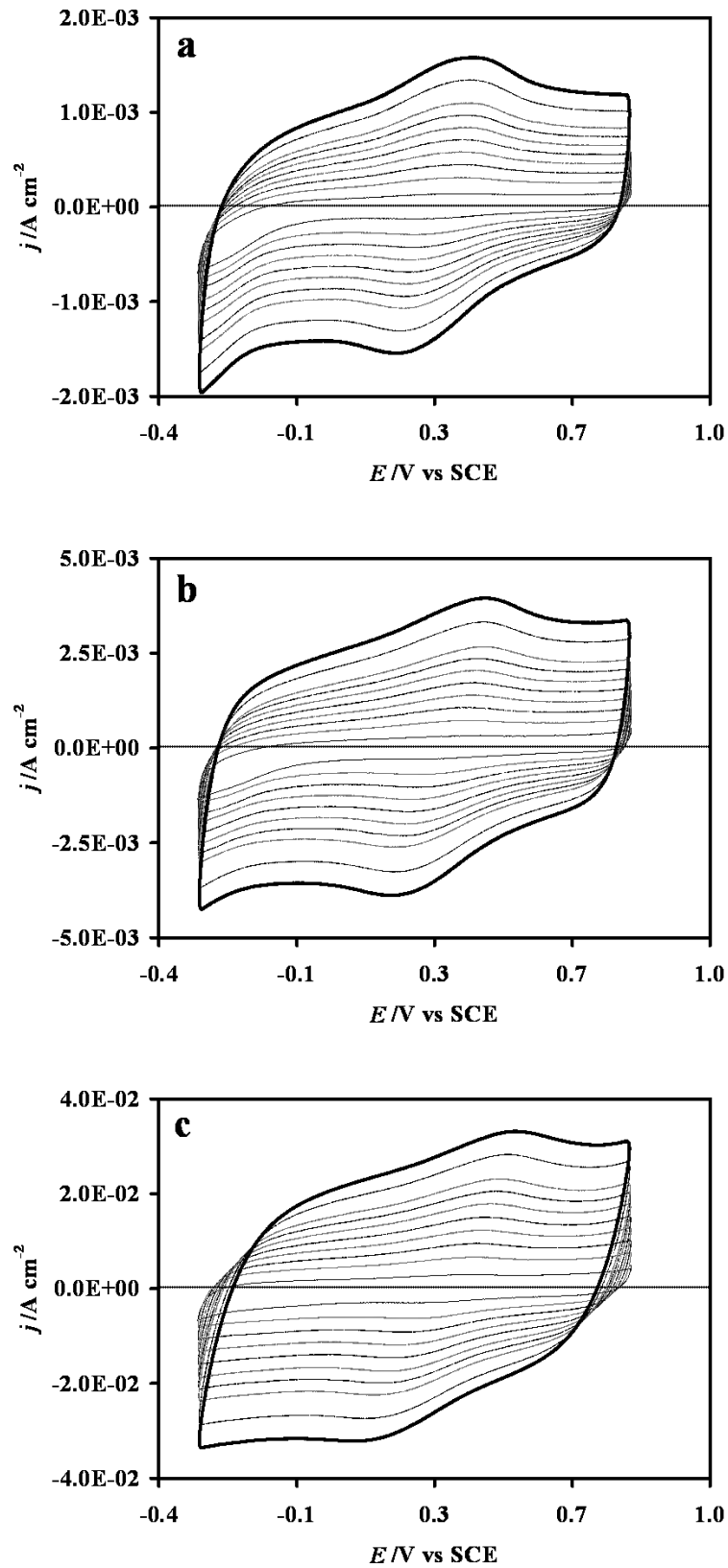


Figura 3.23. Respuestas voltamperometricas a diferentes velocidades de barrido, correspondientes a los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) con óxido de rutenio.

3.3.2. Evaluación de la carga y descarga de los CPE's con óxido de rutenio.

El proceso de carga/descarga se evaluó en el sistema $1M HClO_4$, aplicando un pulso doble de corriente durante 100s por 50 ciclos consecutivos en los electrodos CPE's con ambos óxidos de rutenio crecido electroquímicamente. La magnitud de la corriente se seleccionó considerando la respuesta voltamperométrica de la figura 3.21 que muestra la contribución a la corriente total de cada óxido. Para el electrodo CB la magnitud de corriente fue $I = \pm 1 \times 10^{-4} A$, para nCB_1 $I = \pm 1 \times 10^{-3} A$ y para nCB_2 $I = \pm 1.5 \times 10^{-3} A$. En la figura 3.24 se muestra a manera de ejemplo la respuesta E vs tiempo para el electrodo nCB_1 obtenida durante el pulso de corriente aplicado. Se observa que la respuesta de potencial para el proceso de carga varía hasta los primeros diez ciclos (fig. 3.24a). Este comportamiento se debe a que el mecanismo de carga/descarga representado por la reacción 3.15 requiere un tiempo de activación para promover los protones del medio (fig. 3.24b). Todos los electrodos mostraron un comportamiento similar al de la figura 3.24 en los primeros diez ciclos.

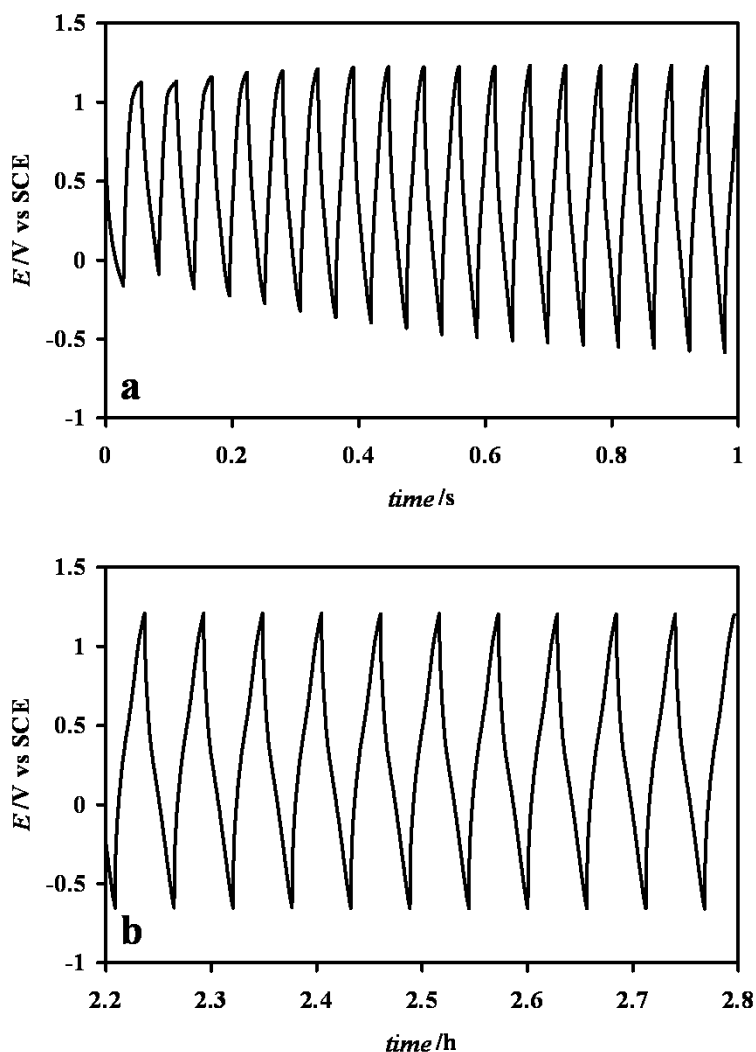


Figura 3.24. Respuesta potencial vs tiempo correspondiente a los (a) primeros y (b) últimos ciclos después de aplicar un pulso doble de corriente $\pm 1 \times 10^{-3} A$ al electrodo nCB_1 .

La capacitancia de carga y descarga en función del número de ciclos, se evaluó considerando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\tau \cdot i}{\Delta E} \quad (3.18)$$

Donde τ es el tiempo de transición de cada proceso, i es la magnitud de corriente impuesta y ΔE es la diferencia de potencial asociado a cada tiempo de transición, como se muestra en la figura 3.25, en donde se presenta la contribución de cada uno de los óxidos de rutenio. Se evaluaron los tiempos de transición (τ) y la diferencia de potencial (ΔE) asociado al τ donde predomina cada proceso, posteriormente se obtuvo la capacitancia como lo indica la ecuación

3.18, la suma de la capacitancia de cada proceso da la capacitancia total del material en el pulso directo o en el pulso inverso en función del número de ciclos.

En la figura 3.25 se considera el mecanismo de carga/descarga expresado por la reacción 3.15. Con la finalidad de mostrar en qué zona de potencial se presenta la contribución de cada uno de estos óxidos se toma en cuenta lo siguiente. El Proceso de carga de RuO_4 está asociado a una reacción de reducción donde el Ru (VIII) pasa a Ru (IV) en un valor de potencial de 1.2 V, el cual se ubica en el inicio del proceso de carga como se muestra en la figura 3.26. Para el proceso de carga el $RuO_2 \cdot 2H_2O$ involucra una reducción de Ru (IV) a Ru (III) en un valor de potencial 0.33 V vs. SCE, segundo proceso de carga (fig. 3.26). El proceso de descarga asocia procesos de oxidación según las reacciones 3.16 y 3.17, desde Ru (III) \rightarrow Ru (IV) \rightarrow Ru (VIII) como se describe en la figura correspondiente. La descripción de las especies involucradas en este proceso ha sido reportada en [15,26,27,30,34,35,41,43,45-48].

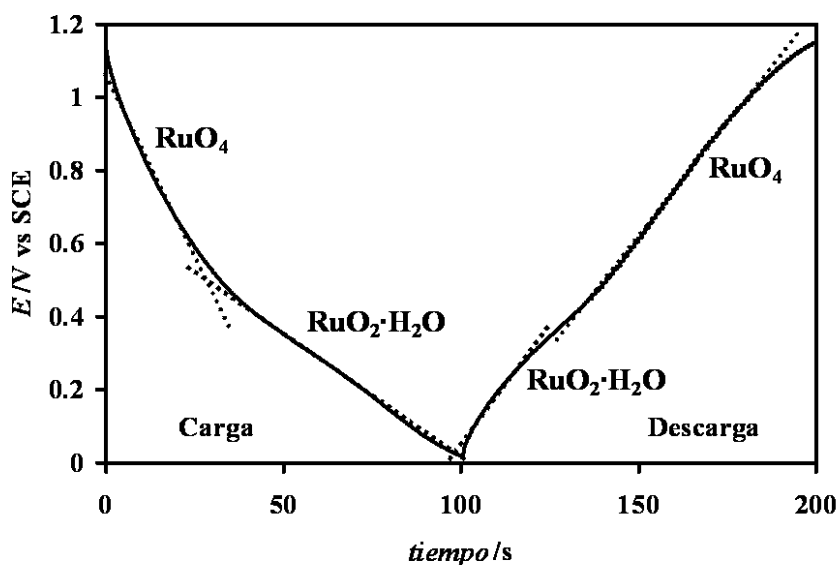


Figura 3.25. Determinación de la capacitancia correspondiente a cada óxido evaluada a partir de la respuesta potencial vs tiempo en los diferentes electrodos.

Por otra parte en la figura 3.26 se presenta la capacitancia en función del número de ciclos, evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría. Se observa en todos los electrodos, un valor similar a partir del décimo ciclo, es importante mencionar que los diez primeros ciclos no se evaluaron debido a que, como se mencionó anteriormente, el mecanismo de carga/descarga necesita de cierto tiempo de activación para promover el intercambio de los

protones del medio, en este caso se ve reflejado en una sola pendiente en las respuesta E vs tiempo, por lo que no es posible evaluar la capacitancia en ambos óxidos.

Las magnitudes de capacitancia mostradas en la figura 3.26 son similares a las reportadas, las cuales se encuentran en el intervalo de 450 a 700 F/g, en donde el $RuO_2 \cdot 2H_2O$ es obtenido mediante sol-gel o depositado sobre diferentes matrices tales como ITO y carbón [17, 46, 48-50]. Por otra parte también se ha reportado que teóricamente la capacitancia específica para $RuO_2 \cdot xH_2O$ es estimada en el intervalo de 1300 a 2200 F/g [51-54], de tal modo que nuestros materiales pueden ser una alternativa como material de electrodo.

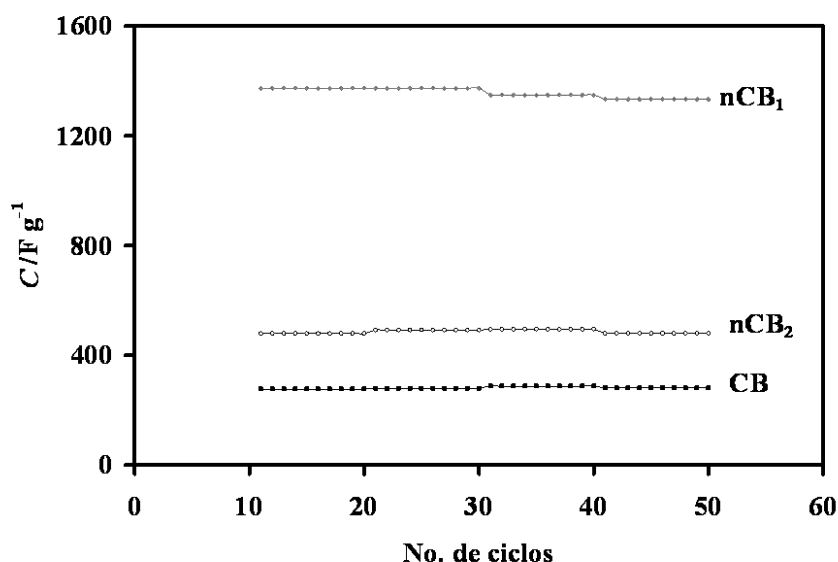


Figura 3.26. Capacitancia total en función del número de ciclos obtenida en el sistema $1M HClO_4$, evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría, al aplicar un pulso doble de corriente: (a) $CB = \pm 1 \times 10^{-4} A$, (b) $nCB = \pm 1 \times 10^{-3} A$ y (c) $nCB_2 = \pm 1.5 \times 10^{-3} A$ durante 100s por 50 ciclos consecutivos.

En la tabla 3.4 se presentan los valores de capacitancia promedio, correspondientes a la carga y descarga de cada uno de los óxidos de rutenio ($RuO_2 \cdot 2H_2O$ y RuO_4), así como la capacitancia total.

Se observa, que la contribución de $RuO_2 \cdot 2H_2O$ a la capacitancia total es mayor que el RuO_4 en todos los electrodos evaluados. Así mismo presenta una tendencia normal en los valores de carga/descarga obtenidos, es decir valores mayores en la carga que en la descarga.

Tabla 3.4. Capacitancia promedio de cada óxido en carga y descarga para cada electrodo evaluada de la respuesta de cronopotenciometría.

Electrodo	Carga			Descarga		
	$C_{RuO_2 \cdot 2H_2O}$ (F/g)	C_{RuO_4} (F/g)	C_{Total} (F/g)	$C_{RuO_2 \cdot 2H_2O}$ (F/g)	C_{RuO_4} (F/g)	C_{Total} (F/g)
CB	248.79	32.78	281.57	175.78	61.76	237.53
nCB ₁	1230.87	102.94	1333.8	774.69	269.08	1043.77
nCB ₂	356.72	123.41	480.13	107.22	259.33	366.55

Por otra parte es importante mencionar que en la mayoría de los estudios reportan respuestas de E vs tiempo como la mostrada en la figura 3.24b, en donde por efecto de escala se asume que existe un comportamiento reversible de carga/descarga y los valores correspondientes son evaluados de este tipo de respuesta, además no se especifica si se considera la carga o la descarga en consecuencia se supone un proceso cien por ciento eficiente. Sin embargo al realizar un análisis más detallado como el presentado en la figura 3.25, se ve que no es válida la suposición de reversibilidad del proceso. Estrictamente se tienen que considerar los valores de carga/descarga para poder asociar la eficiencia del proceso, estos valores no son presentados en los artículos. En este trabajo se presenta la eficiencia del proceso evaluado como se mencionó anteriormente y la tabla 3.5 muestra estos valores tanto para $RuO_2 \cdot 2H_2O$ como para el proceso total. Para el caso del óxido de Ru(IV) llama la atención que el electrodo nCB₂ presente eficiencia menor. Considerando los valores de capacitancia asociados a la carga/descarga para este electrodo (tabla 3.4), se observa el proceso de carga es muy bueno si se comparan con los valores reportados en la literatura, sin embargo el proceso de descarga es deficiente, por esta razón el proceso no se puede considerar como reversible para este electrodo.

Para el RuO_4 , llama la atención que los valores de descarga son mayores que los de carga (tabla 3.4), esto se debe a que en la descarga del RuO_4 también está presente la contribución de un proceso de oxidación del electrolito, el cual se lleva a cabo en potenciales muy cerca de 1.3 V, en donde es importante recordar que el proceso de formación de RuO_4 se lleva a cabo de manera simultánea a la evolución de oxígeno [31, 55, 56]. Con respecto a los valores de capacitancia total tanto en carga como en descarga y eficiencia (tabla 3.5) este efecto no se ve reflejado debido a que estos valores representan las contribuciones de ambos óxidos y el electrodo CB muestra la mejor eficiencia es decir un proceso prácticamente reversible.

Tabla 3.5. Eficiencia correspondiente a cada óxido formado en la superficie de los CPE's, evaluada a partir de las capacitancias obtenidas por cronopotenciometría.

Electrodo	Eficiencia		
	%RuO ₂ ·2H ₂ O	%RuO ₄	%Total
CB	70.65	*	84.35
nCB ₁	62.93	*	78.25
nCB ₂	30.05	*	76.34

* En este caso el valor de eficiencia es mayor al 100%, ver valor de descarga en la tabla IV.

Por otra parte comparando los valores de capacitancia obtenidos mediante voltamperometría y cronopotenciometria, se observa que los valores obtenidos a partir de las respuestas E vs tiempo son mayores, en donde además refleja la contribución real de cada uno de los óxidos en la superficie de cada uno de los óxidos, a diferencia de la voltamperometría la cual refleja una contribución de eventos acumulados y asociados al proceso de carga/descarga que se manifiestan durante todo el ciclo de barrido. En estas condiciones el electrodo nCB₁ es el que presenta una capacitancia mayor.

Una vez seleccionado el mejor electrodo en este sistema, se evaluó su proceso de carga/descarga en el sistema $1M HClO_4$ durante un tiempo mayor, para lo cual se aplicó un pulso doble de corriente durante 100s por 2700 ciclos consecutivos, la capacitancia evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría, obtenidos al aplicar las condiciones descritas anteriormente, es presentada en la figura 3.27, se observa que la magnitud en la capacitancia se sigue manteniendo en todos los ciclos evaluados de tal modo que este material puede ser considerado como un material viable para su aplicación en capacitores electroquímicos.

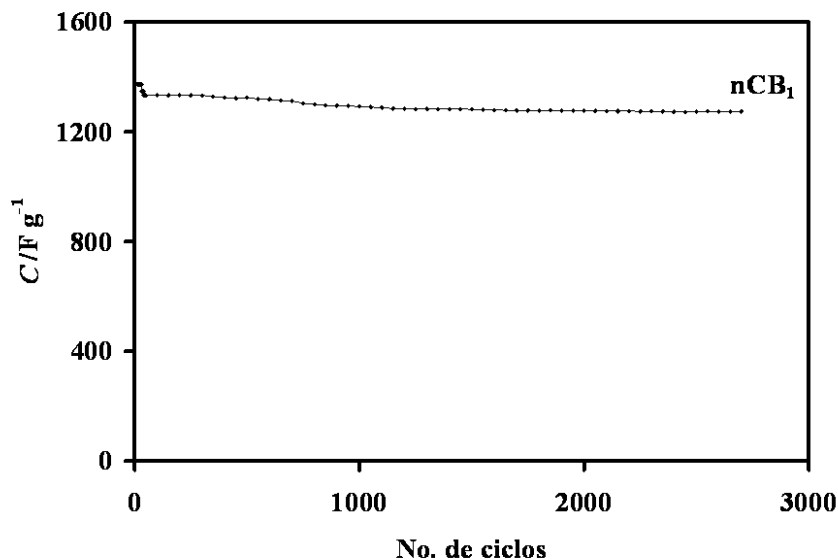


Figura 3.27. Capacitancia total en función del número de ciclos correspondiente al electrodo nCB_1 obtenida en el sistema $1M HClO_4$, evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría.

Finalmente en este capítulo se estableció que en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/1.5M NH_4OH$, $1M KNO_3$ a $pH=11$ las especies electroactivas son el par $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+} / [Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$. Se reportan los mecanismo de oxidación y reducción de las especies electroactivas considerando los valores termodinámicos de constantes de complejación, de hidrólisis y especies de predominio para identificar las diferentes especies químicas que se presentan en las etapas de cada proceso. Se muestra que es posible obtener rutenio metálico sin la contribución de hidrógeno molecular en un intervalo específico de potencial. Se identifico la presencia de dos óxidos de rutenio Ru(IV) y Ru(VIII) los cuales muestran un comportamiento importante en los procesos de almacenamiento de carga. De manera particular se mostró que el crecimiento electroquímico de cada tipo de óxido depende del tipo de matriz, es decir de la composición del electrodo, así mismo es posible crecer selectivamente cada uno de ellos. Por otra parte se establecieron diferentes metodologías para evaluar el proceso de carga/descarga mediante voltamperometría y cronopotenciometría poniendo de manifiesto las contribuciones al proceso en ambos casos, hecho que permite generar criterios para elegir entre una técnica y otra, haciendo las , consideraciones necesarias para una mejor evaluación de la eficiencia del proceso.

CAPÍTULO 4.

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA
 $10^{-2}M$ $RuCl_3$ / $1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ SOBRE
ELECTRODOS DE PASTA DE CARBÓN.**

4.1. Determinación de la especie electroactiva en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3$ / $1M$ $HClO_4$ a $pH=1$.

Como se mencionó en el capítulo anterior el estudio de las disoluciones acuosas de rutenio no es sencillo debido a que el rutenio es un elemento químicamente muy activo, cambiando con facilidad sus estados de oxidación (8 estados de oxidación). Dependiendo del entorno químico y composición del sistema electrolítico. En este trabajo también se pretende formar y crecer electroquímicamente óxidos de rutenio a partir del sistema electrolítico $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$, debido a que según estudios reportados, la estabilidad de los óxidos (electroquímicamente formados) depende tanto de la composición como del pH del electrolito; sin embargo, no existen evidencias claras acerca de esta dependencia, de tal manera que se considera este electrolito con la finalidad de aportar evidencias que lleven a tener una idea clara de esta problemática.

De esta manera el estudio se inicia determinando la especie electroactiva presente en el sistema electrolítico de estudio, para lo cual se realizó un estudio espectrofotométrico de absorción UV-visible de la disolución antes mencionada, durante 13 días a partir de haber sido preparada dicha solución. En la figura 4.1 se presentan los espectros de absorción, obtenidos durante un periodo de trece días (i al xiii), en el sistema electrolítico $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$. Así mismo, se presenta una comparación de los espectros de absorbancia del agua y el electrolito soporte (ambos marcados en la figura). Se observa que los espectros del agua y el electrolito soporte no contribuyen a la absorbancia. Por otra parte, la respuesta correspondiente al sistema con rutenio presenta, en el primer día (línea i) dos máximos de absorción, para el segundo día (línea ii) la respuesta evoluciona y muestra cinco máximos de absorción, posteriormente al ir transcurriendo el tiempo la respuesta cambia completamente. Es importante mencionar que a partir del sexto día la medida de absorbancia prácticamente no cambia y se presentan dos máximos de absorción I (310 nm) y II (490 nm) lo cual indica que ya se ha formado la especie más estable

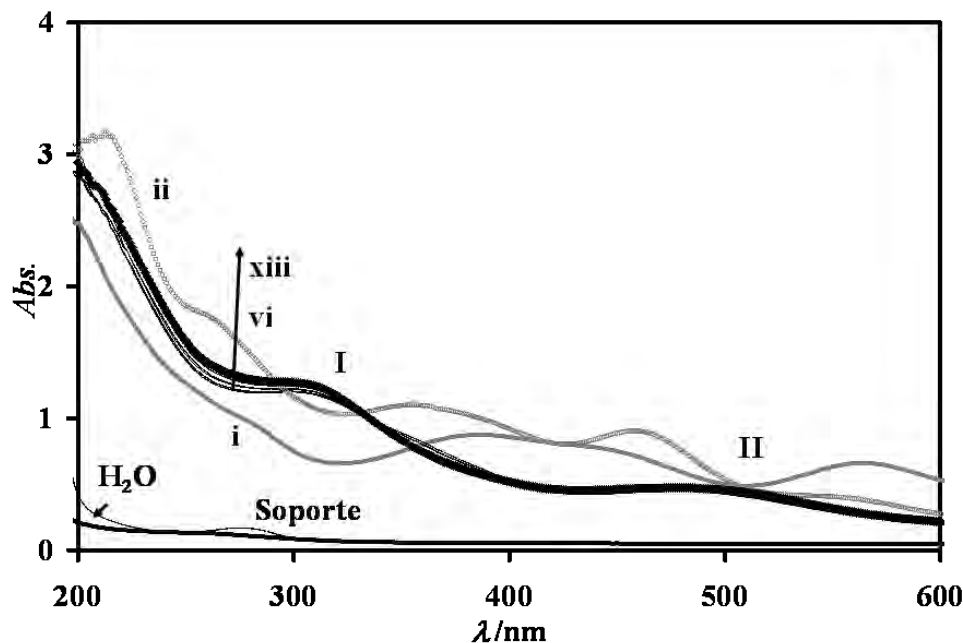
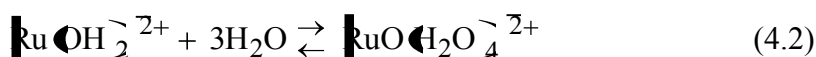
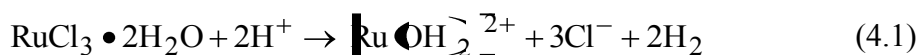


Figura 4.1. Espectros de absorción obtenidos durante un tiempo de 13 días (i al xiii) el sistema electrolítico $10^{-2}M RuCl_3/1M HClO_4$ a $pH=1$. Así mismo se presenta una comparación de los espectros de absorbancia del agua y el electrolito soporte (ambos marcados en la figura).

E. A Seddon [1] reporta diferentes estudios espectrofotométricos de compuestos de rutenio entre ellos cita el trabajo de F. P. Gortsema [2], quién reporta espectros de absorbancia para especies de Ru(IV) en ácido perclórico similares a los presentados en la figura 4.1 correspondientes a la respuesta estable y en la figura 4.2 se comparan los espectros del último día con el obtenido por F. P. Gortsema, esta respuesta corresponde al óxiacuocomplejo $[RuO(H_2O)_4]^{2+}$, y se propone la reacción 4.1 y 4.2 para la formación del acuocomplejo a partir de la sal de rutenio [1-5]. La presencia de la especie soluble de Ru(IV) en ácido perclórico se basa en estudios realizados por diferentes autores [6-10], por lo tanto $[RuO(H_2O)_4]^{2+}$ se considera la especie electroactiva en el sistema de $1M HClO_4$.



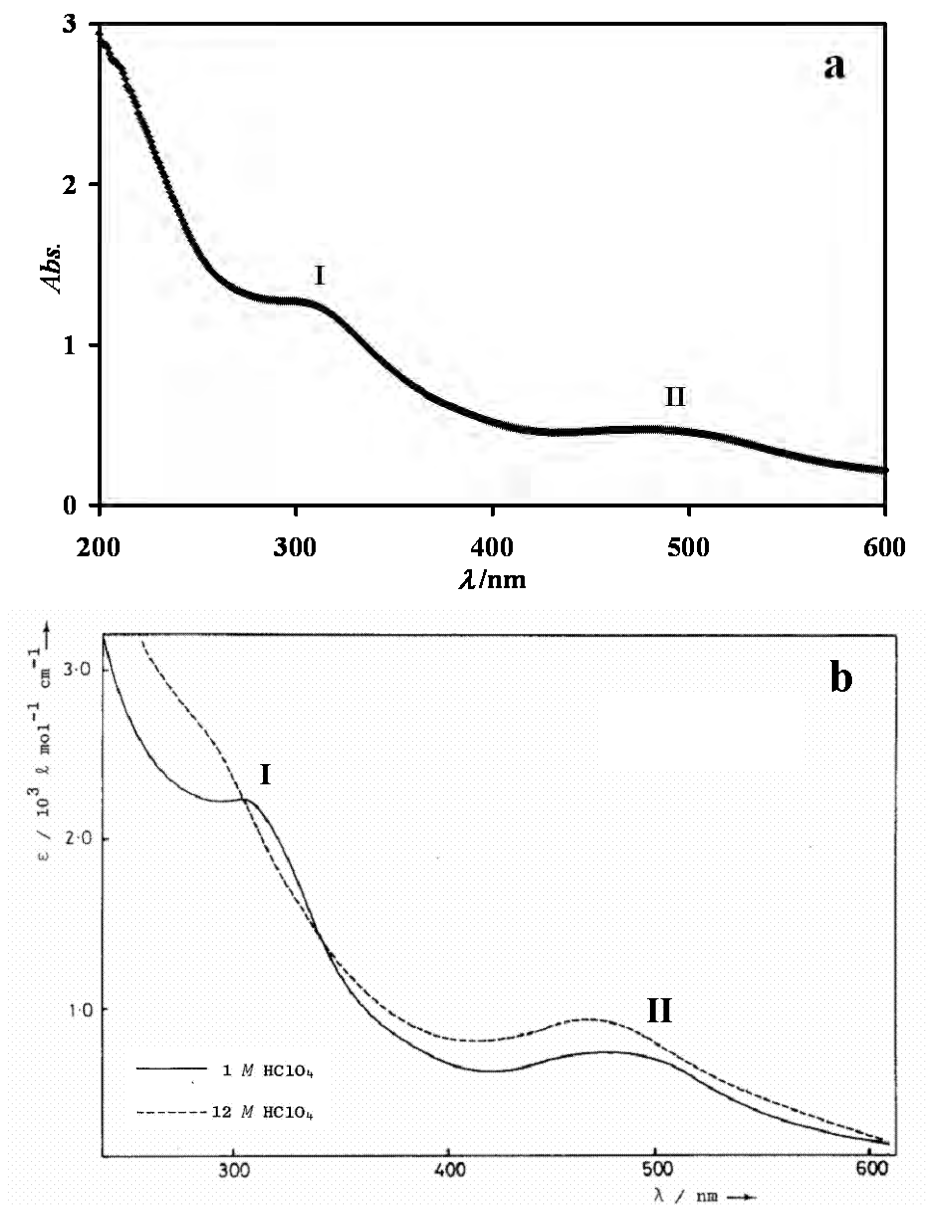


Figura 4.2. Comparación del espectro de absorción correspondiente al último día (a), en el sistema electrolítico $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$. Con el espectro electrónico de rutenio (IV) en ácido perclórico, reportado en la literatura (b) [1,2].

4.2. Estudio voltamperométrico del sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ sobre CPE's.

4.2.1. Determinación de la zona de dominio de electroactividad del electrolito soporte.

En la figura 4.3, se muestra a manera de ejemplo, la comparación de la respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo CB obtenida en el sistema electrolítico $1M HClO_4$ a $pH=1$ con y sin la sal de rutenio, a una velocidad de barrido de $20 mV/s$, en el intervalo -0.5 a $1.5V$ vs SCE. El barrido de potencial se inicio en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula del sistema. La respuesta obtenida para el electrolito soporte (línea negra) presenta una zona de potencial definida en el intervalo de -0.5 a $1.3V$ vs SCE donde no se manifiestan procesos de reducción u oxidación. En los límites de potencial tanto negativo $E < -0.5V$ como positivo $E > 1.3V$ (ver recuadro) se observa que la respuesta de corriente aumenta rápidamente, esto es debido a la reacción de reducción y oxidación del medio electrolítico. Para el caso de la respuesta voltamperométrica en presencia de rutenio (línea gris), se describen diferentes procesos de reducción y oxidación, característicos del sistema en estudio. Considerando la respuesta mostrada anteriormente se establece como intervalo de trabajo -0.5 a $1.3V$ vs SCE. Es importante mencionar que los electrodos nCB_1 y nCB_2 presentan un comportamiento similar al mostrado en la figura 4.3 y por tanto se considera el mismo intervalo de trabajo.

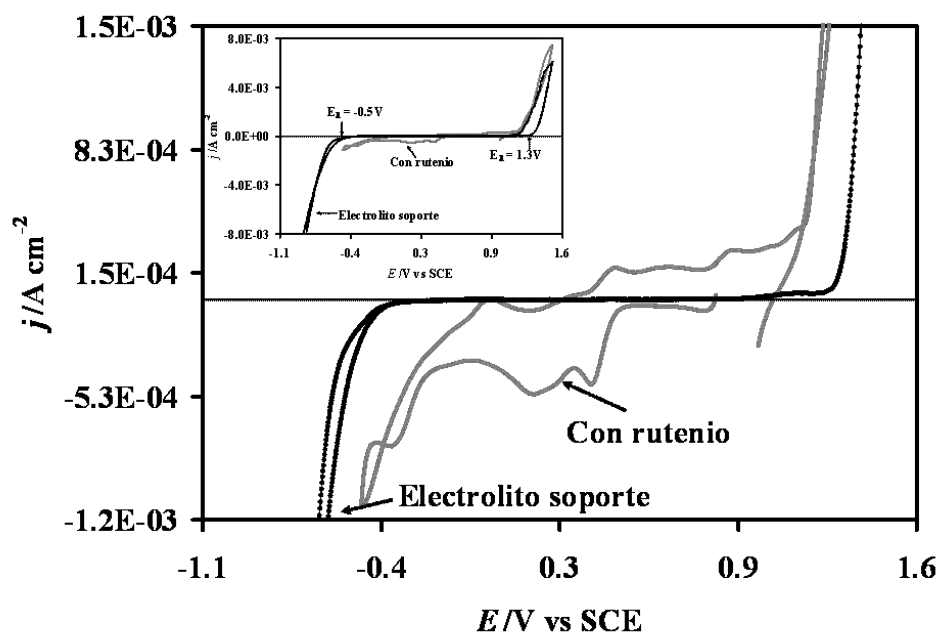


Figura 4.3. Comparación de la respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo CB obtenida en el sistema $1M HClO_4$ a $pH=1$ con (línea gris) y sin la sal de rutenio (línea negra). El barrido de potencial se inicio en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema a una velocidad de barrido de $20 mV/s$.

4.2.2. Descripción de los procesos de reducción mediante voltamperometría cíclica.

Como se menciona en el capítulo anterior, se ha reportado la presencia y generación de óxido de rutenio (RuO_2) obtenido de manera catódica en medio ácido [11-15]. Así mismo, también se destaca su uso como material de electrodo en el desarrollo y diseño de dispositivos para el almacenamiento de energía (capacitores electroquímicos) [16, 17]. Considerando lo descrito anteriormente, y con la finalidad de mostrar si estos óxidos de rutenio se pueden generar en los CPE's a partir del medio $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$, a continuación se presenta un estudio sistemático de los procesos de reducción en los diferentes electrodos elaborados.

La figura 4.4 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los diferentes electrodos de pasta de carbón en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de 20 mV/s, iniciando el barrido en dirección negativa con respecto al potencial de reposo de cada sistema ($E_{i=0}$). Comparando las respuestas, se observa en todos los casos, la presencia de cuatro diferentes procesos de reducción, definidos en las figuras como R' , R_1 , R_2 y R_3 , así mismo se presentan dos procesos de oxidación O_1 y O_2 . Es importante hacer notar, que los electrodos presenten los mismos procesos tanto de oxidación como de reducción, prácticamente en el mismo potencial y misma intensidad de corriente, este hecho muestra que no existe efecto alguno con la composición del material de electrodo sobre estos procesos.

Con la finalidad de describir la relación entre los procesos descritos anteriormente se realizó un estudio de voltamperometría cíclica de potenciales de inversión (E_λ) iniciando el barrido en dirección negativa con respecto al potencial de reposo del sistema ($E_{i=0}$) donde el límite de potencial negativo (E_λ) se vario con incrementos de 50 mV. En la figura 4.5 se presentan a manera de ejemplo, las respuestas voltamperométricas correspondientes al electrodo CB ($E_{i=0} = 0.85$ V).

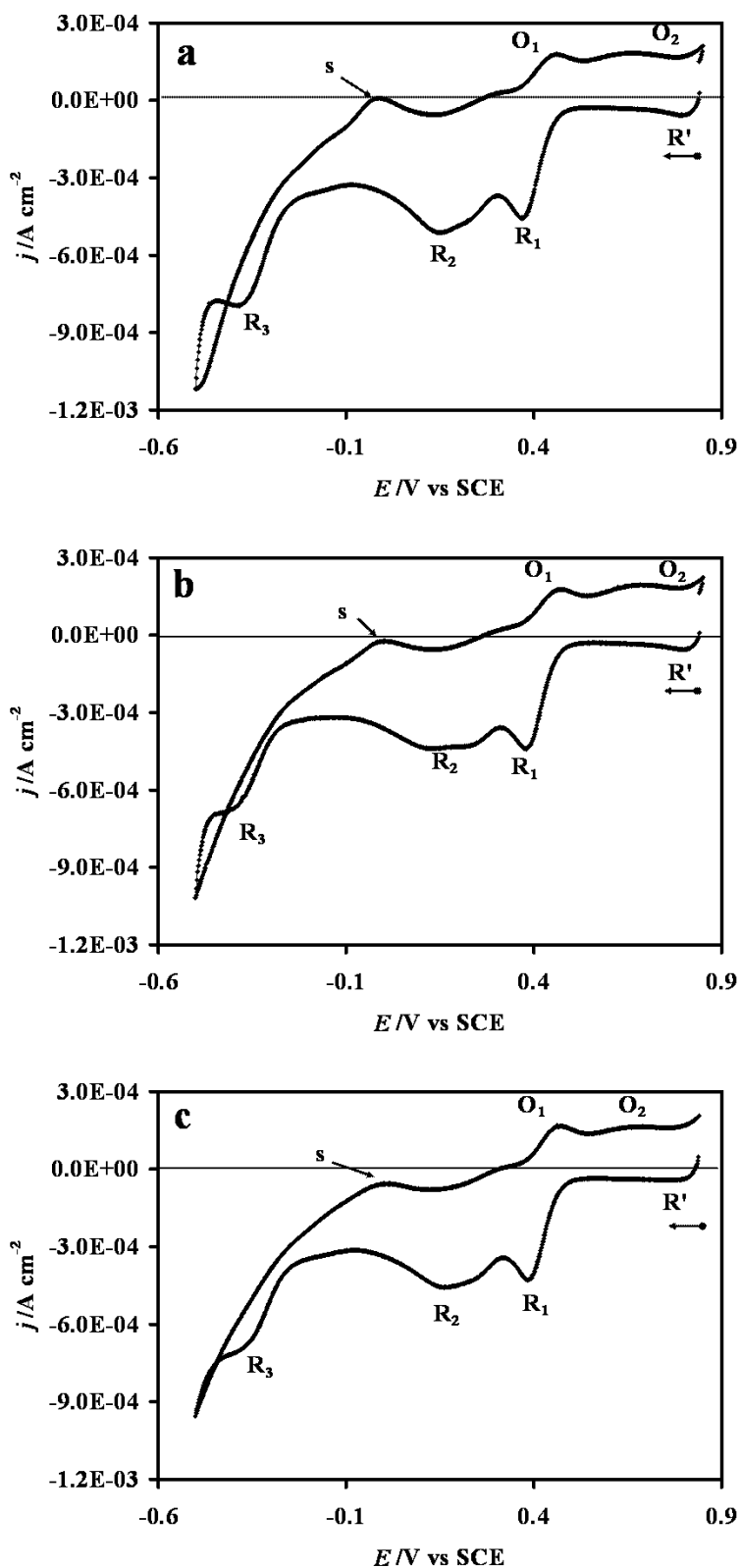


Figura 4.4. Respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los diferentes electrodos de pasta CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3$ / $1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$, iniciando el barrido en dirección negativa a partir del potencial de reposo de cada sistema.

La figura 4.5a muestra que cuando $0.5 \leq E_\lambda \leq 0.55V$ vs SCE, al aplicar el barrido de potencial inmediatamente se observa la formación de un proceso de reducción R' ($E= 0.79V$), el cual se puede asociar a la reducción parcial de $Ru(IV)$ [1,6-8], al invertir la dirección del barrido para completar el ciclo, se observa en el límite de potencial positivo, un ligero aumento en la intensidad de corriente. Cuando el límite de potencial esta entre $0.3 \leq E_\lambda \leq 0.45V$ vs. SCE, se sigue observando la inmediata formación de R' , y se define un nuevo procesos de reducción R_1 ($E= 0.36V$), al invertir la dirección del barrido se describe el proceso de oxidación O_1 ($E= 0.47V$), lo que indica que O_1 y R_1 están asociados en esta etapa, posteriormente la corriente decae de manera asintótica hasta volver a cerrar el ciclo. Cuando el límite de potencial esta entre $-0.2 \leq E_\lambda \leq 0.25V$ vs SCE (fig. 4.5b), se siguen observando los procesos R' , R_1 anteriormente descritos y aparece un nuevo proceso de reducción R_2 ($E= 0.13V$), al invertir la dirección del barrido, la respuesta describe una ligera meseta m y continuando con el barrido se presenta el proceso O_1 y se describe otro proceso de oxidación O_2 ($E= 0.65V$), el cual se hace más importante conforme el límite de potencial E_λ aumenta a valores negativos. En esta repuesta llama la atención que la presencia de O_2 está asociada a la presencia de la meseta m . es decir que conforme m se describe mejor O_2 a parece y m puede representar una modificación superficial que se adquiere al ir imponiendo potenciales más negativos. Finalmente cuando el límite de potencial esta entre $-0.5 \leq E_\lambda \leq -0.25V$ vs SCE (fig. 4.5c), se presenta la formación del proceso de reducción R_3 ($E= -0.39V$) y continuando el barrido hasta $E_\lambda < -0.25 V$ se observa una caída de corriente debida a la reacción de evolución de H_2 . Al invertir la dirección del barrido se observa un sobrecruce de potencial y una inflexión s ($E= -0.012V$), la cual se manifiesta cuando se inicia la formación del proceso R_3 y se hace más evidente cuando se tiene la reacción de evolución de hidrógeno.

Por otra parte en la figura 4.6 se muestra una comparación de las respuestas voltamperométricas del estudio de E_λ correspondiente a los electrodos CB, nCB_1 y nCB_2 , esta figura se presenta únicamente con la finalidad de mostrar que los procesos descritos detalladamente en la figura 4.5 también se describen en los materiales nanoestructurados. Como ya se había mencionado en párrafos anteriores en este sistema no se observa la influencia del material de electrodo en los diferentes procesos de reducción, únicamente se presentan ligeros efectos en la densidad de corriente de algunos de ellos (indicados en la figura).

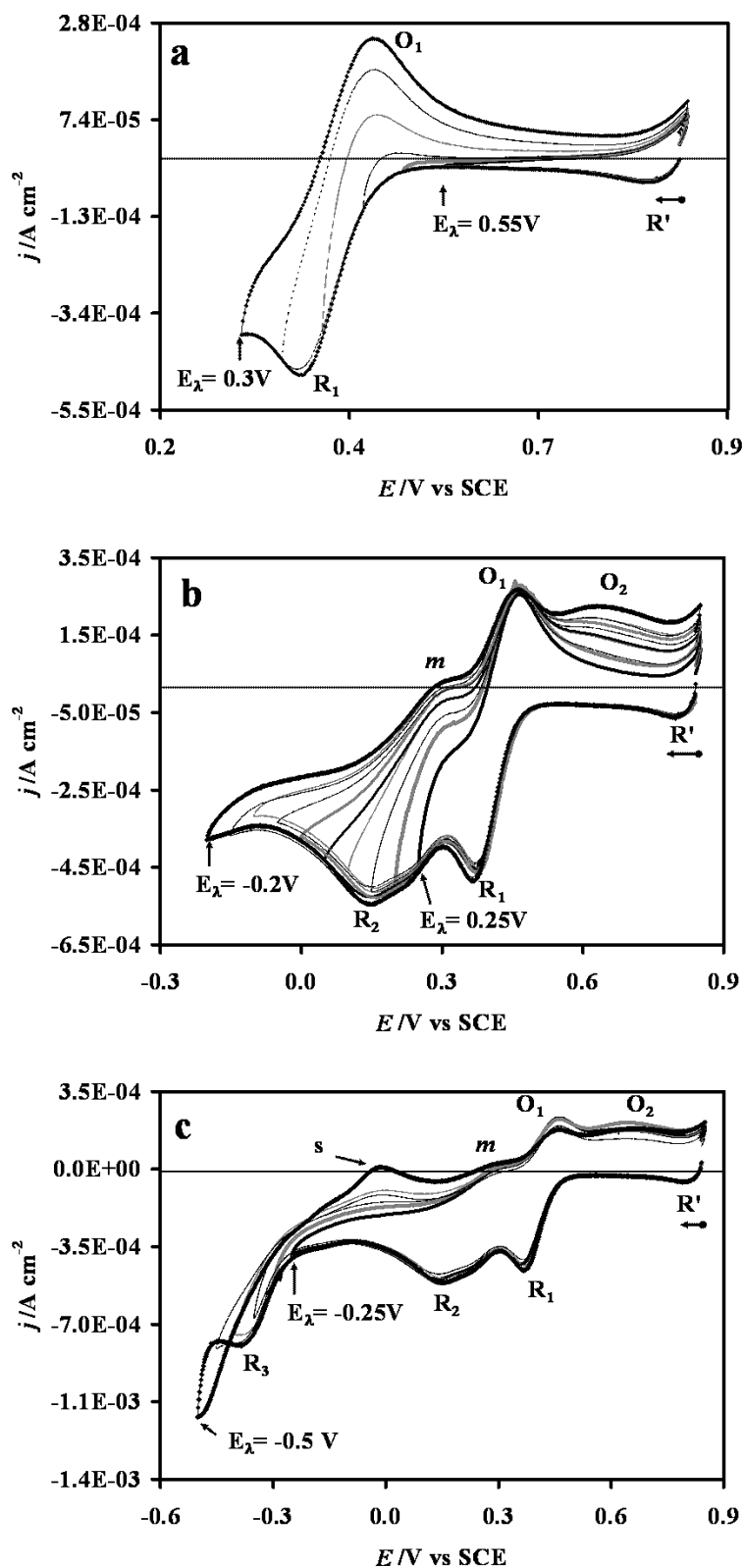


Figura 4.5. Respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo CB, obtenida en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de 20 mV/s , a diferentes potenciales límite (E_λ) con incrementos de 50 mV .

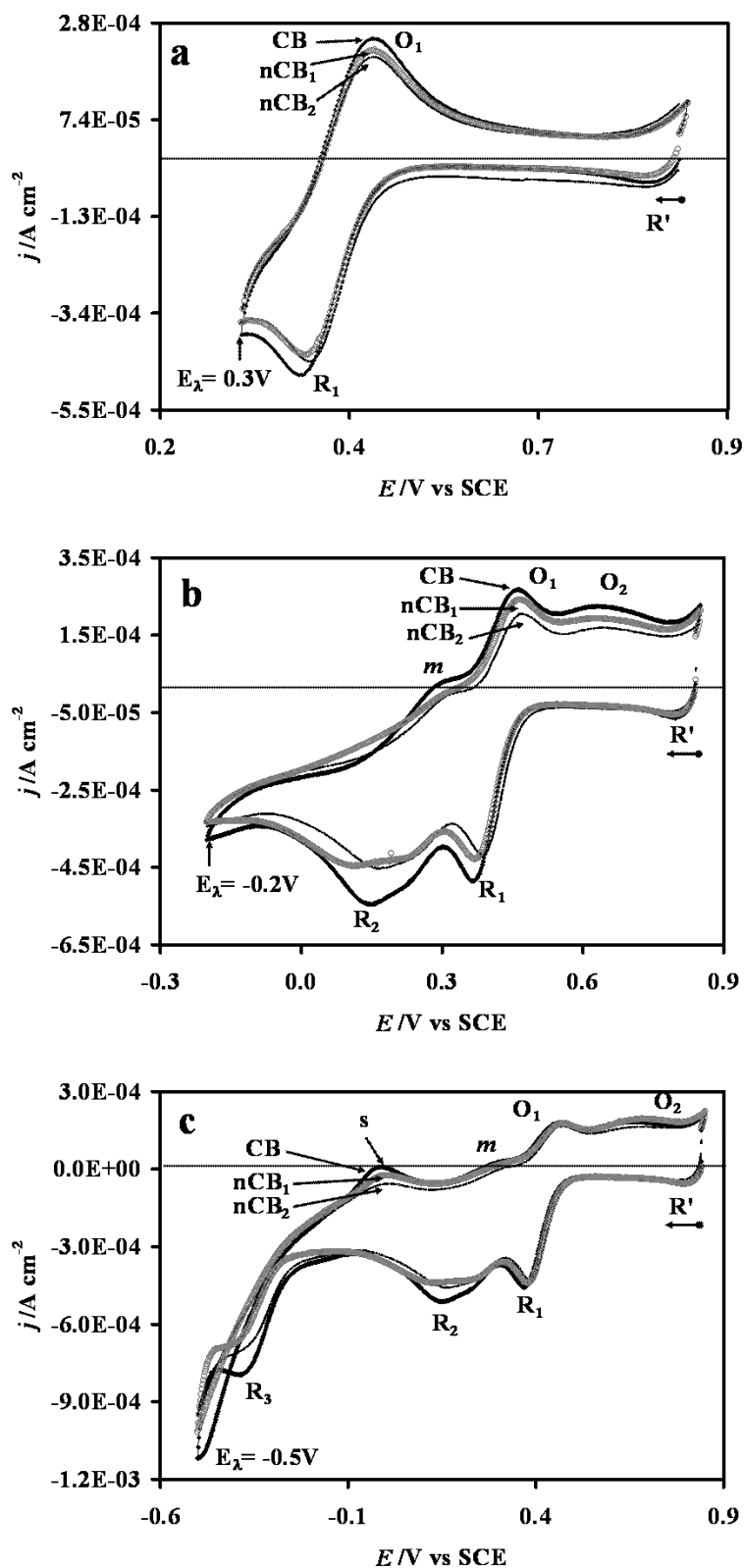


Figura 4.6. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos CB, nCB₁ y nCB₂ obtenida en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3$ / $1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$, a diferentes intervalos de potencial.

Continuando con la estrategia experimental de trabajo y con la finalidad de presentar un estudio completo, se realizó un estudio a diferentes velocidades de barrido (5 a 200 mV/s), sobre los diferentes CPE's. El barrido de potencial se inició siempre a partir del potencial de corriente nula de cada sistema. En la figura 4.7 se presenta la comparación del efecto de la velocidad de barrido (v) en los diferentes electrodos CB (a), nCB₁ (b) y nCB₂ (c), en el intervalo en donde aparecen los procesos de reducción R₁-R₃. Se observa que los procesos de reducción (R₁, R₂ y R₃) y el proceso O₁ incrementan su respuesta de corriente conforme v aumenta, el proceso O₂ no se considera debido a que no presenta un máximo de corriente bien definido.

Como se menciona en el párrafo anterior, los procesos R₁, R₂, R₃ y O₁ son dependientes de la velocidad de barrido, lo que indica que dichos procesos están controlados por difusión, para estos casos, dicho comportamiento está descrito por la ecuación de Randles-Sevcik [18-20].

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0^* D^{1/2} v^{1/2} \quad (4.3)$$

Esta ecuación indica una relación lineal entre la corriente de pico (I_p) y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) y la figura 4.8a-c muestra esta relación para los diferentes electrodos estudiados, se observa en todos los casos una relación es lineal como lo describe la ecuación (4.3), hecho que indica que estos procesos están controlados por la difusión de las especies químicas involucradas [18-20].

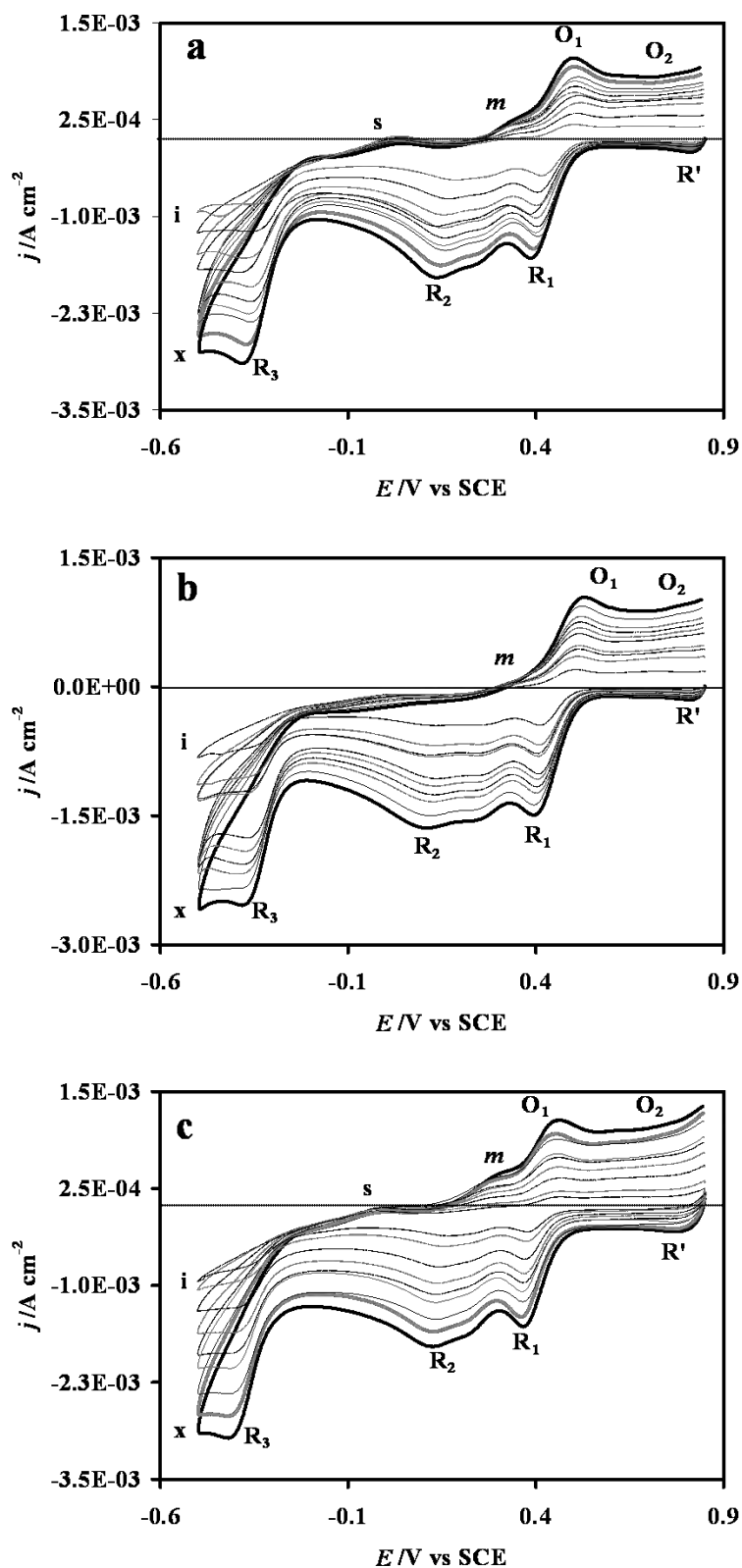


Figura 4.7. Comparación de la respuesta voltamperométrica a diferentes velocidades de barrido (5 a 200 mV/s), correspondiente a los electrodos a) CB, b) nCB_1 y c) nCB_2 , en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$.

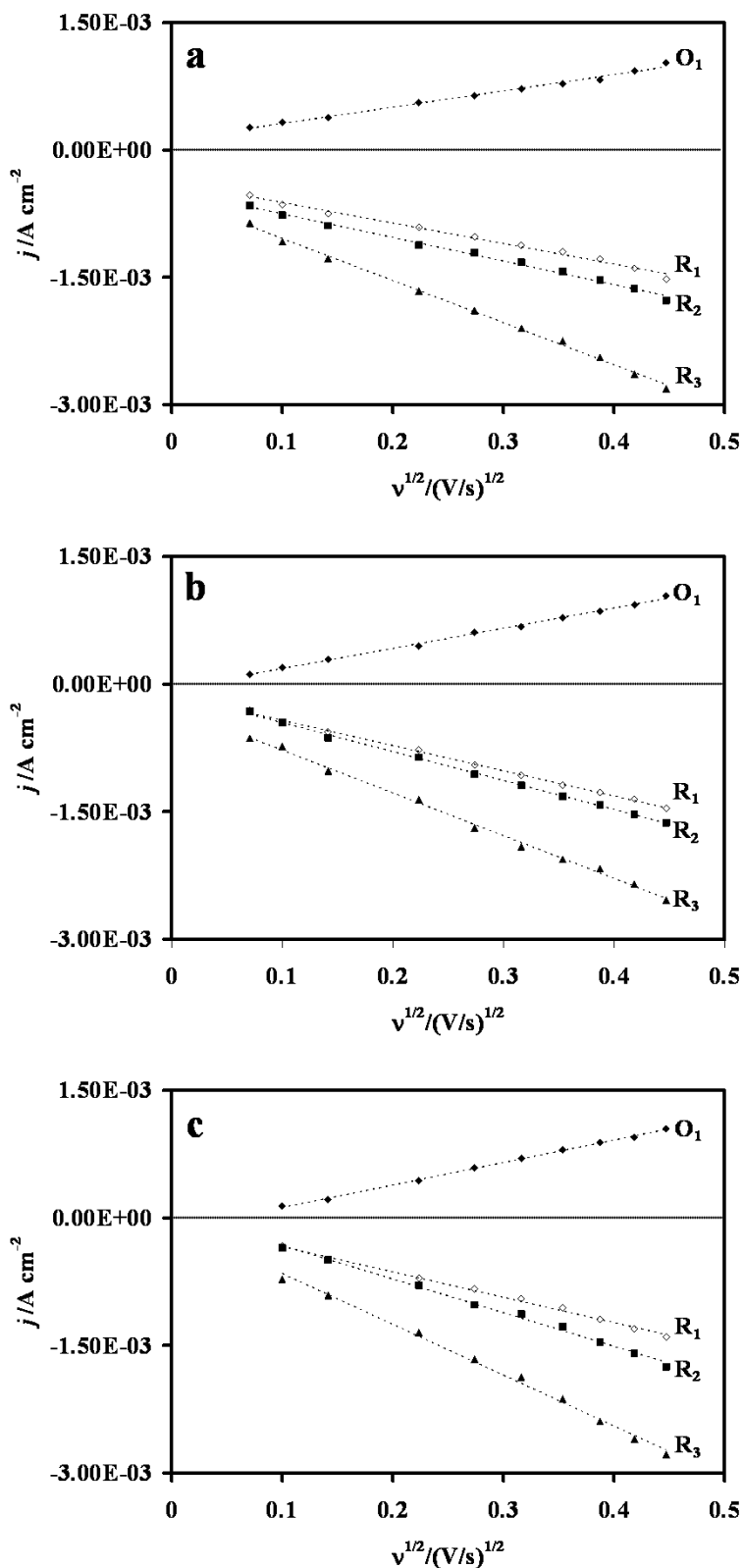
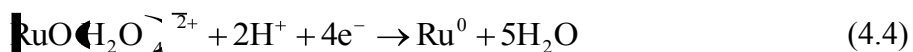


Figura 4.8 Relación de las corrientes de pico (I_p) con $v^{1/2}$ correspondiente a los procesos O_1 , R_1 - R_3 presentes en los electrodos a) CB, b) nCB_1 y c) nCB_2 en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/$ $1M$ $HClO_4$ a $pH=1$.

Considerando que la especie electroactiva estable en el sistema $1M HClO_4$ es $RuO(H_2O)_4^{2+}$ para Ru(IV), así como los resultados del estudio de E_λ y del efecto de la velocidad de barrido, se propone la reacción 4.4 para la formación de Ru^0 a partir de la especie electroactiva de Ru(IV) [3, 5, 21].



Establecer un mecanismo detallado del proceso de reducción del Ru(IV) es bastante complicado debido a la gran actividad que presenta el rutenio en medios ácidos, se ha reportado que los procesos de reducción se pueden asociar a los diferentes cambios en los estados de oxidación que sufre el Ru(IV) hasta Ru(II) según las etapas: $Ru(IV) \rightarrow Ru(3.5) \rightarrow Ru(III) \rightarrow Ru(II)$, donde diferentes autores reportan la evidencia experimental electroquímica de tres máximos de corriente para esta reducción, así mismo esto se ha apoyado con el uso de difracción de rayos X, XPS, SEM y STM [6-9].

De los resultados voltamperometricos, R' , R_1 y R_2 pueden asociarse a las etapas del paso de Ru(IV) a Ru(II) mencionadas en el párrafo anterior las cuales se han reportado en [1, 6, 7, 8], donde la identidad de estas especies químicas no se han definido claramente, aunque algunos autores han reportado la formación de RuO_{2ad} [3] que no es nuestro caso, ya que los estudios de velocidades de barrido indican que las especies son solubles y de ahí su comportamiento difusivo. Por otra parte se ha reportado al complejo de $Ru(H_2O)_6^{3+}$ [1, 6] como el involucrado en las etapas de reducción y que posiblemente sea el que este asociado en nuestras respuesta ya que este complejo es soluble.

Con respecto a la formación de rutenio metálico, Wieckowski y colaboradores [3-5, 22-29] han reportado diversos trabajos a partir de Ru(II). En nuestro caso el proceso R_3 se asocia a la formación de Ru metálico en el intervalo de potencial de -0.25 a -0.45 V vs. SCE, así mismo las respuesta voltamperométricas dan evidencia de la presencia del metal. Se presenta un sobrecruce característico de un proceso de electrocristalización [18], además el proceso de desorción definido como s de las figuras 4.5 y 4.6, el cual corresponde al H_2 producto de la reducción del medio electrolítico, el cual se lleva acabo sobre el rutenio metálico recién depositado.

Finalmente los resultados presentados en este apartado, mostraron que el intervalo de trabajo es de -0.5 a 1.3 V vs SCE en todos los electrodos estudiados. Por otra parte la reducción de la especie de rutenio (IV) se lleva a cabo en diferentes etapas, además se estableció la relación que existe entre estas y la naturaleza difusiva de algunas especies. Considerando que la especie electroactiva estable en este sistema es $RuO_2 \cdot xH_2O$ y con lo reportado en la literatura es difícil establecer la identidad química de las especies involucradas en cada etapa de reducción desde Rutenio (IV) hasta formar $Ru(0)$, donde la formación de Rutenio metálico se presenta en un intervalo de potencial de -0.25 a -0.45 V vs SCE, seguido de una caída súbita de corriente la cual se asocia a la reducción del medio electrolítico para formar hidrógeno molecular ($E_{\lambda} < -0.5$ V vs. SCE). Así mismo es importante mencionar que a pesar de que existe la presencia de $Ru(0)$, no se manifiesta de manera clara un máximo de corriente positiva que nos indique la oxidación de metal recién depositado, esto se debe a que este proceso se lleva a cabo de manera irreversible [3-5,22-29].

En la literatura existen varios trabajos reportados en donde se presenta la formación catódica de alguna especie reducida de rutenio con capacidad de acumular carga [11-14, 30], en este trabajo queda en claro que a pesar que existen diferentes especies reducidas en este sistema ($10^{-2}M RuCl_3/1M HClO_4$), estas no están adsorbidas en la superficie del electrodo. Sin embargo con la finalidad de mostrar si las especies químicas involucradas en este sistema tienen la capacidad de acumular carga se realizaron ciclos sucesivos de barridos de potencial en el intervalo de -0.2 a 0.85 V vs. SCE. Posteriormente se caracterizó su posible respuesta capacitiva en $1M HClO_4$ en el intervalo de -0.3 a 0.8V vs. SCE. Así en la figura 4.9 se muestra a manera de ejemplo la comparación de la respuesta obtenida para el electrodo CB con dicho tratamiento y una superficie sin tratamiento. Se observa que las respuestas son muy similares y con esto se demuestra que las especies químicas presentes en los procesos de reducción en el sistema $10^{-2}M RuCl_3 /1M HClO_4$ no tienen la capacidad de acumular carga, por lo que se comprueba que estas especies son solubles y no se presentan en la superficie del electrodo.

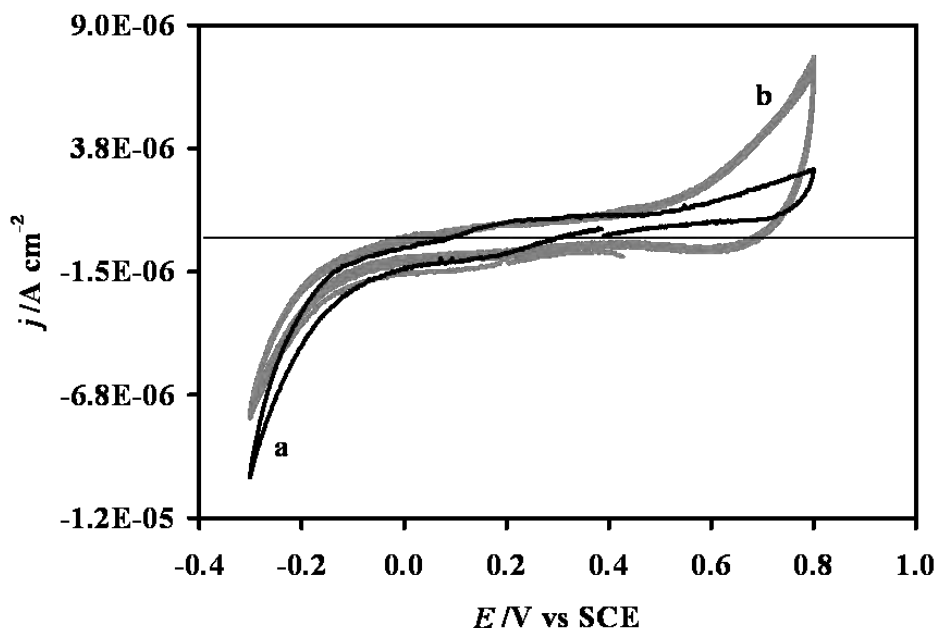


Figura 4.9. Comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida en el sistema $1M$ $HClO_4$, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en el intervalo de -0.3 a $0.8V$ vs SCE en el electrodo CB sin tratamiento (a) y una superficie con tratamiento (b).

4.2.3. Descripción de los procesos de oxidación mediante voltamperometría cíclica.

La figura 4.10 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas sobre los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de 20 mV/s , iniciando el barrido en dirección positiva con respecto al potencial de reposo de cada sistema ($E_{i=0}$). En las respuestas del barrido directo se observa la presencia de diferentes procesos de oxidación, definidos en las figuras como O' y O'_1 (fig. 4.10b) y en el límite de potencial se observa un aumento súbito de la corriente. Al invertir la dirección del barrido se observa una respuesta de corriente similar a la de un proceso catalítico, siendo más evidente para los electrodos CB y nCB_2 donde se observa un sobrecruce de potencial positivo (E_c). Continuando con el barrido se presentan los procesos de reducción R' y R'_1 .

Por otra parte en estas figuras se compara la respuesta correspondiente al electrolito soporte, la cual muestra también un aumento de corriente en el límite de potencial positivo (excepto para nCB_1), en este caso se asocia a la oxidación del electrolito, al invertir la dirección de barrido también se describe un sobrecruce y no se presenta ningún proceso de reducción que

pueda asociarse a la presencia de algún óxido del material de carbón sobre la superficie del electrodo. Considerando lo descrito en el párrafo anterior, es claro que para el electrodo nCB₁ el proceso O'₁ es un óxido de rutenio siendo R'₁ su reducción (fig. 4.10b). Para el caso de los electrodos CB y nCB₂, aunque no es evidente la respuesta de corriente/potencial que ubique la presencia de un óxido, el hecho que esté presente R'₁ (su proceso de reducción asociado) indica que también en estos electrodos se forma algún óxido de rutenio en potenciales muy cerca de 1.3 V.

Un estudio de potenciales de inversión aporta información importante de los procesos antes descritos: Las figuras 4.11 (electrodo CB) y 4.12 (comparación entre electrodos) muestran en el intervalo de potencial $0.95 \leq E_\lambda \leq 1.15$ que la formación del proceso de oxidación O' presenta forma diferente dependiendo del tipo de sustrato (fig. 4.12a). Al invertir la dirección del barrido se presenta R' y comparando estas figuras con la figura 4.5a de la sección anterior (4.2.2), se observa que independientemente de la dirección del barrido se presentan ya sea O' y R', lo que indica que el baño electrolítico contiene el par redox correspondiente a Ru(IV)/Ru(III) como especies químicas iniciales del sistema $10^{-2}M RuCl_3/1M HClO_4$ a $pH=1$, y la reacción 5.5 representa este par ya descrito en la sección anterior 4.2.2 .



Cuando $E_\lambda=1.3$ V, se observa un aumento súbito de corriente, esta respuesta es característica de cada electrodo (fig. 4.12b) siendo nCB₂ el que muestra mayor magnitud de corriente, al invertir la dirección del barrido se presenta el proceso de reducción R'₁ el cual se asocia a alguna especie reducida de rutenio. Es importante observar que cuando E_λ está en el intervalo $1.2 \leq E_\lambda \leq 1.25V$ vs. SCE, únicamente se describe muy cerca de los límites de potencial un aumento súbito de corriente y al invertir la dirección del barrido no se presenta el proceso de reducción R'₁, lo que indica que la formación de O'₁ se lleva a cabo muy cerca de 1.3V Considerando la literatura, se ha reportado que en medios ácidos se forma un hidróxido de rutenio(IV) representado como RuO₂, RuO_x · m(H₂O) o Ru(OH)_x, RuO_x(OH)_y, RuO_xH_y [11-13, 16, 30-42].

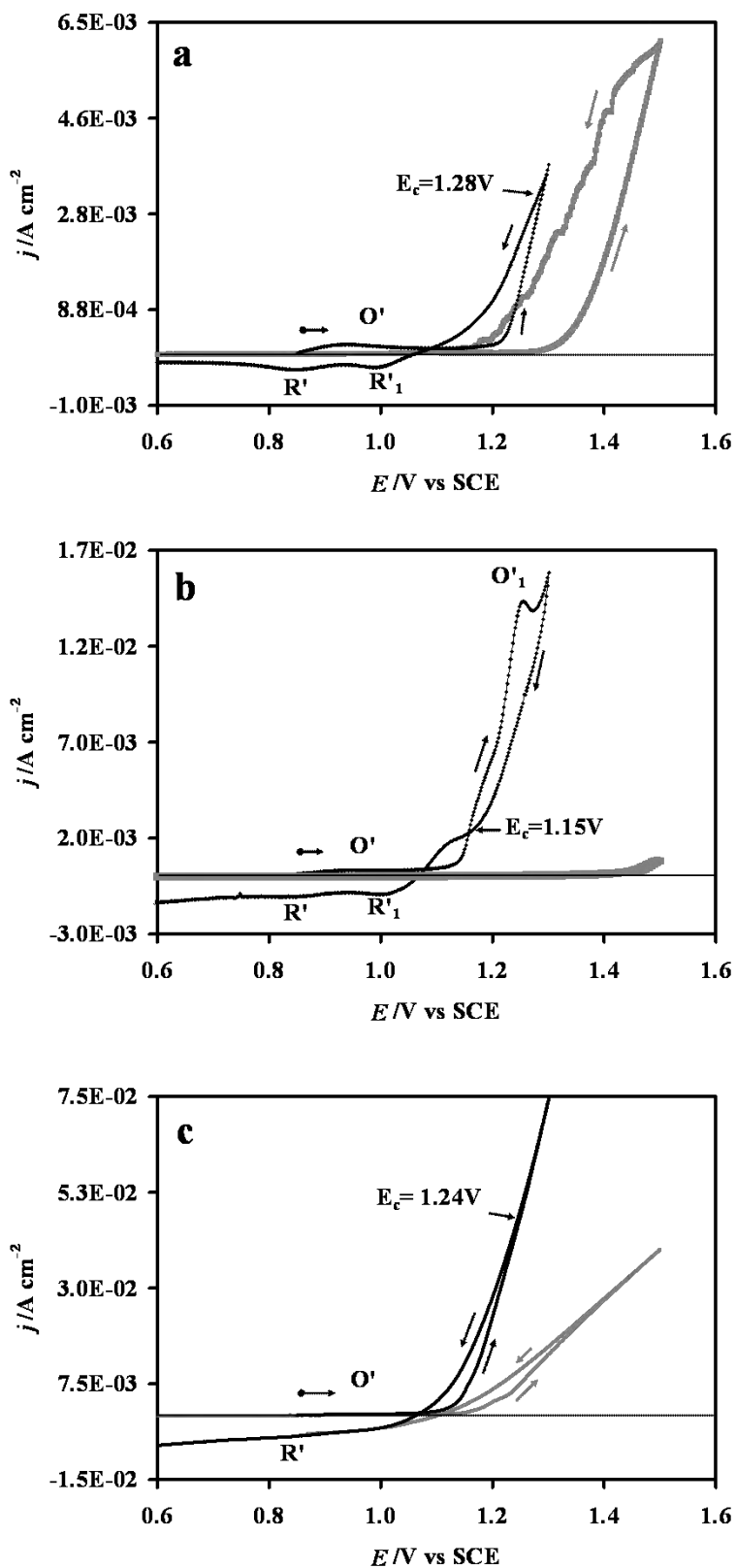


Figura 4.10. Respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c) obtenidas en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/ 1M HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$, el barrido de potencial inicia en dirección positiva a partir del potencial de reposo de cada sistema.

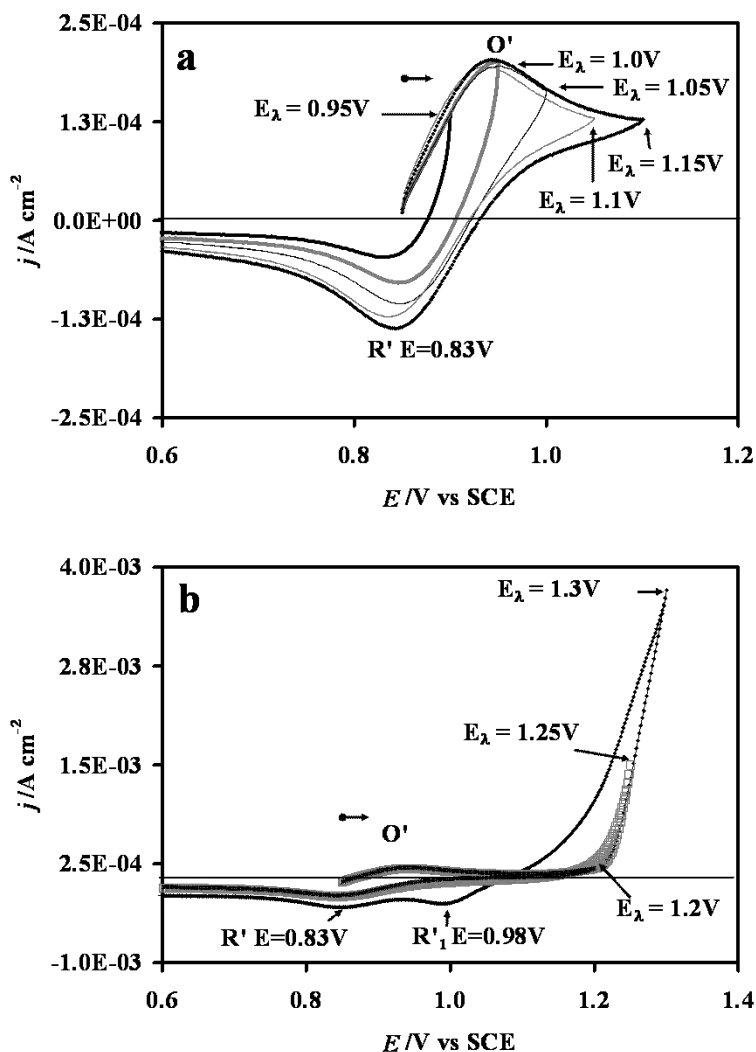


Figura 4.11. Respuesta voltamperométrica obtenida sobre el electrodo CB en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3$ / $1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de 20 mV/s . El barrido de potencial se inicio en dirección positiva con respecto al potencial de corriente nula a diferentes E_λ con incrementos de 50 mV .

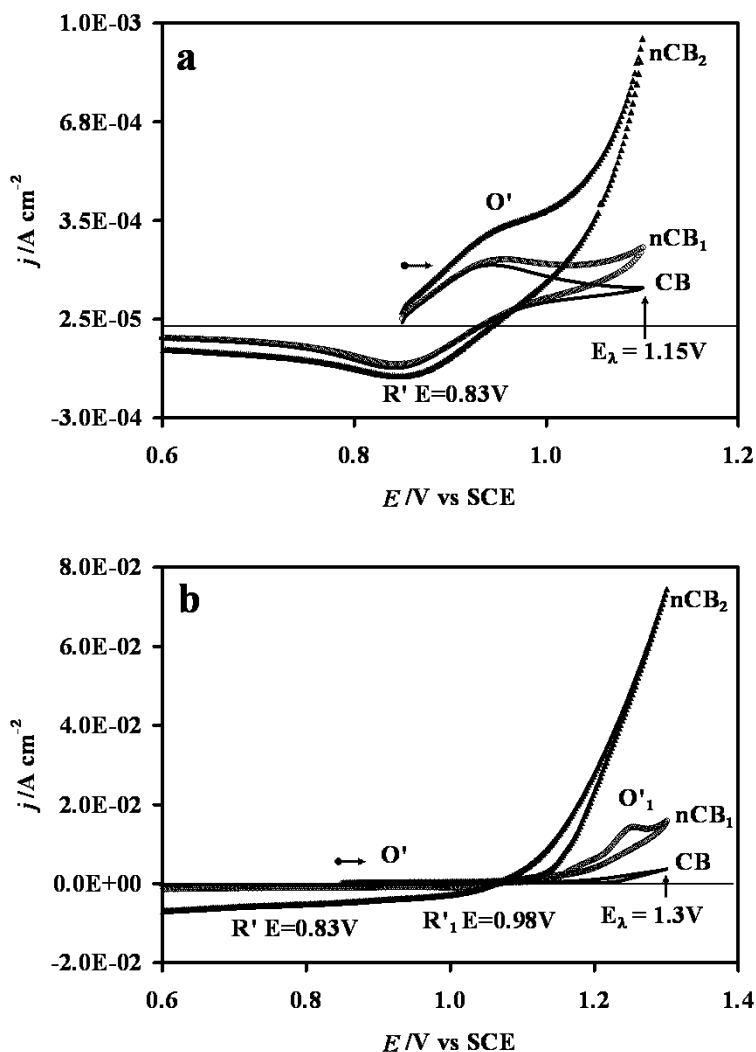
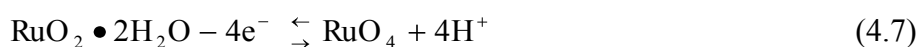
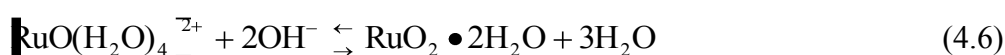


Figura 4.12 Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos CB, nCB y nCB2 obtenida en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/ 1M HClO_4$ a $pH=1$ a una velocidad de barrido de $20 mV/s$, a diferentes intervalos de potencial.

Considerando los valores de potencial donde se presenta O'_1 (nCB_1) de nuestro estudio y comparando las reacciones reportadas en la literatura, O'_1 puede asociarse a RuO_4 , el cual se forma a partir de la especie electroactiva como muestran las reacciones 4.6 y 4.7 [1, 11, 30, 33, 39, 43- 53].



Es importante recordar que en el capítulo 3 (Secc. 3.2.3) se realizó una amplia discusión sobre las etapas involucradas en la formación de RuO_4 a partir de $RuO_2 \cdot 2H_2O$. Considerando el estudio voltamperométrico (figs. 4.11 y 4.12) el crecimiento de RuO_4 se lleva a cabo en un potencial definido lo que permitiría crecerlo de manera selectiva y a continuación se presenta el estudio de su crecimiento sobre los diferentes CPE's.

4.3. Crecimiento de óxido de rutenio en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$ sobre los CPE's

La formación de los óxidos de rutenio se llevo a cabo mediante la siguiente estrategia de trabajo: Los CPE's fueron sometidos a 25 ciclos sucesivos mediante voltamperometría cíclica, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, en el sistema $10^{-2} M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$, considerando el intervalo de potencial de 0.55 a 1.3 V vs SCE.

En la figura 4.13 se muestran las respuestas correspondientes al crecimiento de óxido de rutenio en los diferentes electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c), al aplicar las condiciones experimentales descritas anteriormente, en el intervalo de 0.55 a 1.3V vs SCE. Es importante observar que en la figura 4.13 en todos los electrodos la respuesta de corriente aumenta con el número de ciclos. Se ha reportado que la formación de óxido de rutenio mediante voltamperometría cíclica, en donde se utiliza como material de electrodo rutenio metálico, muestra un aumento progresivo en su respuesta con el ciclado, lo cual indica una mayor cantidad de óxido generado en el electrodo [54]. En la figura 4.13a y b (electrodos CB y nCB_1), se sigue manifestando el proceso R'_1 ($E= 0.95V$) descrito anteriormente el cual representa la reducción del óxido de rutenio formado en la superficie del electrodo, mientras que en la figura 4.13c (electrodo nCB_2) este proceso (R'_1) desaparece con el ciclado, en general esta respuesta es muy diferente a la mostrada en los otros electrodos, esto se debe a que en este electrodo se presenta una fuerte contribución del proceso de oxidación del medio electrolítico el cual se lleva a cabo muy cerca del límite de 1.3 V como se observa en la figura, donde la densidad de corriente aumenta súbitamente. Comparando las respuestas de la figura 4.13 se observa que la magnitud de corriente presenta la siguiente tendencia $CB < nCB_1$, por lo que se espera que la cantidad de carga asociada presente esta misma tendencia también en la cantidad de masa del óxido, como se mostrará posteriormente en la tabla 4.1.

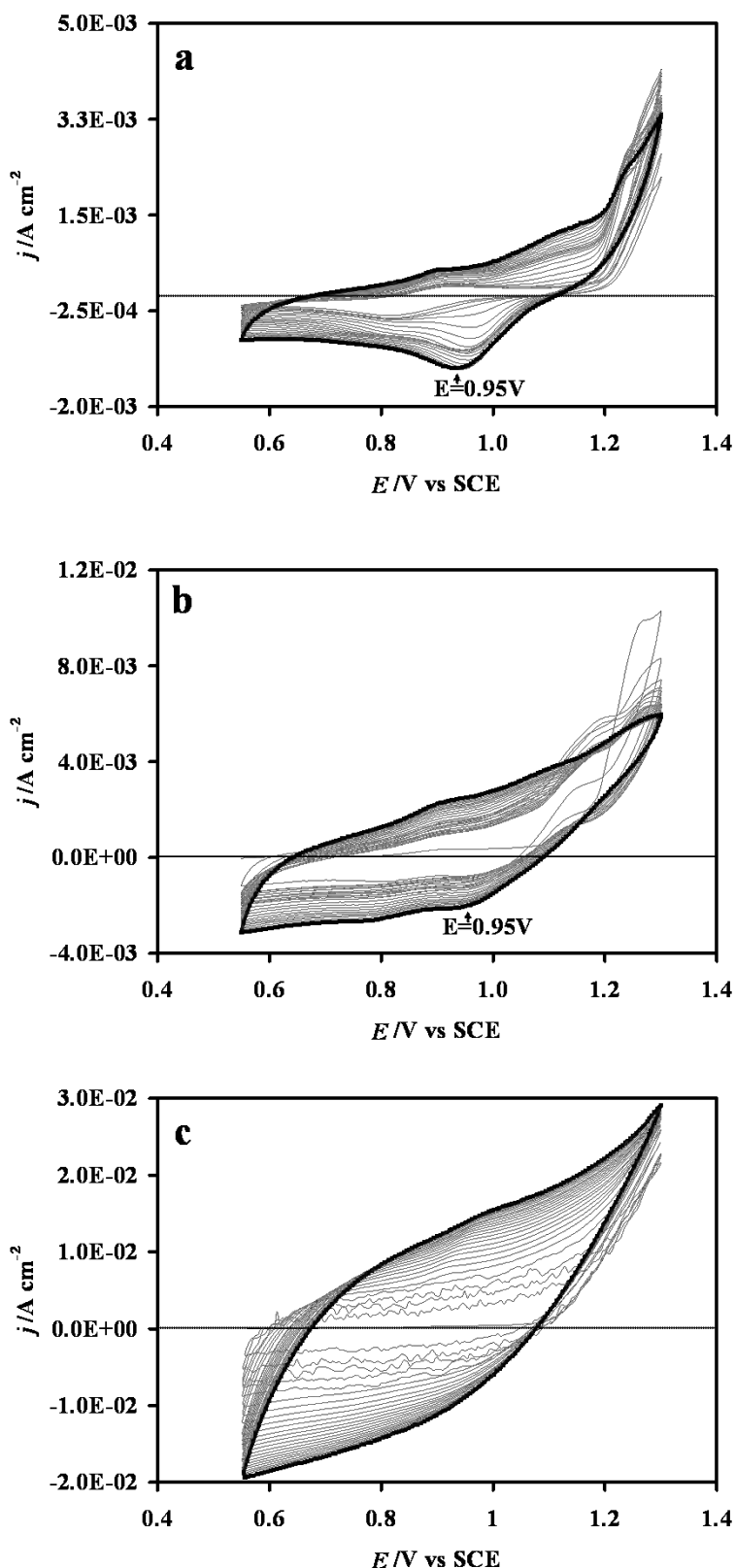


Figura 4.13 Respuesta voltamperométrica correspondiente al crecimiento de óxido de rutenio en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c), al aplicar 25 ciclos sucesivos a una velocidad de barrido de $20\ mV/s$ en el sistema $10^{-2}M$ $RuCl_3/1M$ $HClO_4$ a $pH=1$, considerando el intervalo de potencial de 0.55 a $1.3\ V$, destacando el último ciclo (línea negra).

En la figura 4.13 se mostró el crecimiento de óxido de rutenio mediante voltamperometría y con la finalidad de mostrar dicha presencia, en la figura 4.14 se presentan las micrografías de SEM, obtenidas a 5.00 KV con una magnificación de 300 KX, correspondientes a los electrodos de carbón vítreo sin óxido de rutenio (fig. 4.14a) y con oxido (fig. 4.14b). En la figura 4.14a se observa una superficie lisa y sin ningún tipo de morfología, mientras que la superficie con óxido de rutenio presenta un cambio significativo en su morfología, lo cual indica la presencia de óxido sobre la superficie.

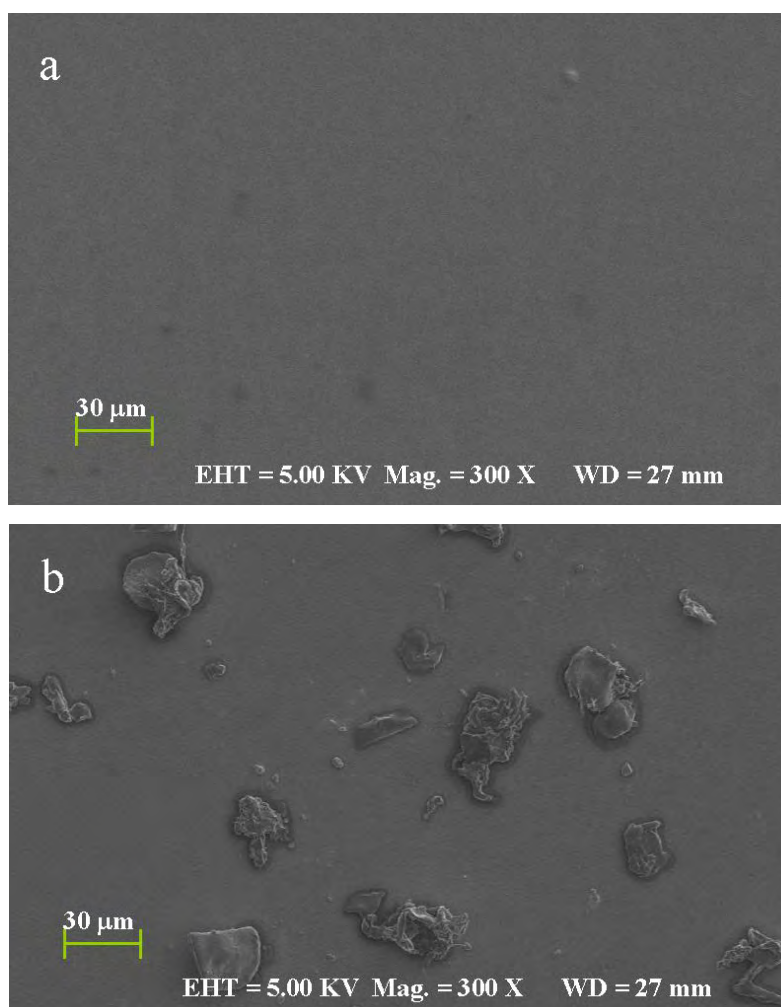


Figura 4.14. Micrografías de SEM, obtenidas a 5.00 KV con una magnificación de 300 X, correspondientes a los electrodos sin óxido (a) y con óxido de rutenio crecido con 25 ciclos sucesivos en el intervalo de potencial de 0.55 a 1.3V vs SCE a 20 mV/s (b).

Una vez comprobada la presencia de óxido de rutenio, se determinó mediante la ley de Faraday, la cantidad de la carga (Q) asociada al óxido formado sobre los electrodos, esto fue evaluando el área bajo la curva de las respuestas de voltamperometría obtenidas en los 25 ciclos sucesivos de crecimiento (fig. 4.13), de esta manera, la tabla 4.1 muestra la cantidad de

carga y masa de óxido de rutenio formado sobre los diferentes electrodos (ver Anexo 1). En la tabla 4.1 se observa que para nCB₂ la cantidad de carga es demasiado grande, cabe recordar que la respuesta voltamperométrica correspondiente al crecimiento del óxido (fig. 4.13c), muestra una contribución importante de la oxidación del medio electrolítico, por lo tanto la masa asociada no es representativa de la cantidad de óxido en la superficie.

Tabla 4.1. Carga y masa correspondiente al óxido de rutenio, crecido en los electrodos, después de aplicar 25 ciclos sucesivos de voltamperometría en el sistema de trabajo.

Electrodo	Q_{RuO_4} (mC/cm ²)	masa $_{RuO_4}$ (mg)
CB	366	0.079
nCB ₁	1370	0.297
nCB ₂	5700	1.23

Otra manera de comprobar que el óxido está presente en la superficie de los CPE's es evaluando su respuesta I-E, en un sistema de referencia como es 1M HClO₄, la cual debe mostrar un comportamiento capacitivo, por lo que a continuación se presenta la caracterización de la respuesta capacitiva de los óxidos de rutenio en los diferentes CPE's.

4.3.1. Caracterización de la respuesta capacitiva de los óxidos de rutenio en el sistema electrolítico 1M HClO₄.

La respuesta capacitiva de los CPE's con crecimiento de óxido de rutenio, se evaluó mediante voltamperometría cíclica en el intervalo de -0.3 a 0.8V vs SCE, a una velocidad de 20 mV/s en el medio de 1M HClO₄. La comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a 25 ciclos de barrido sucesivos sobre la misma superficie, se muestran en la figura 4.15, se observa que los electrodos con óxido de rutenio (ii) muestran una densidad de corriente mayor que los electrodos sin óxido (i). En general todos los electrodos muestran una disminución de corriente en los primeros ciclos de barrido y posteriormente se estabiliza a un determinado ciclo dependiendo de cada electrodo. Con la finalidad de mostrar este comportamiento de manera detallada en la figura 4.16 se presenta una comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida en los diferentes electrodos (ver figura) en el sistema 1M HClO₄, esta comparación corresponde al último ciclo de barrido de la figura 4.15.

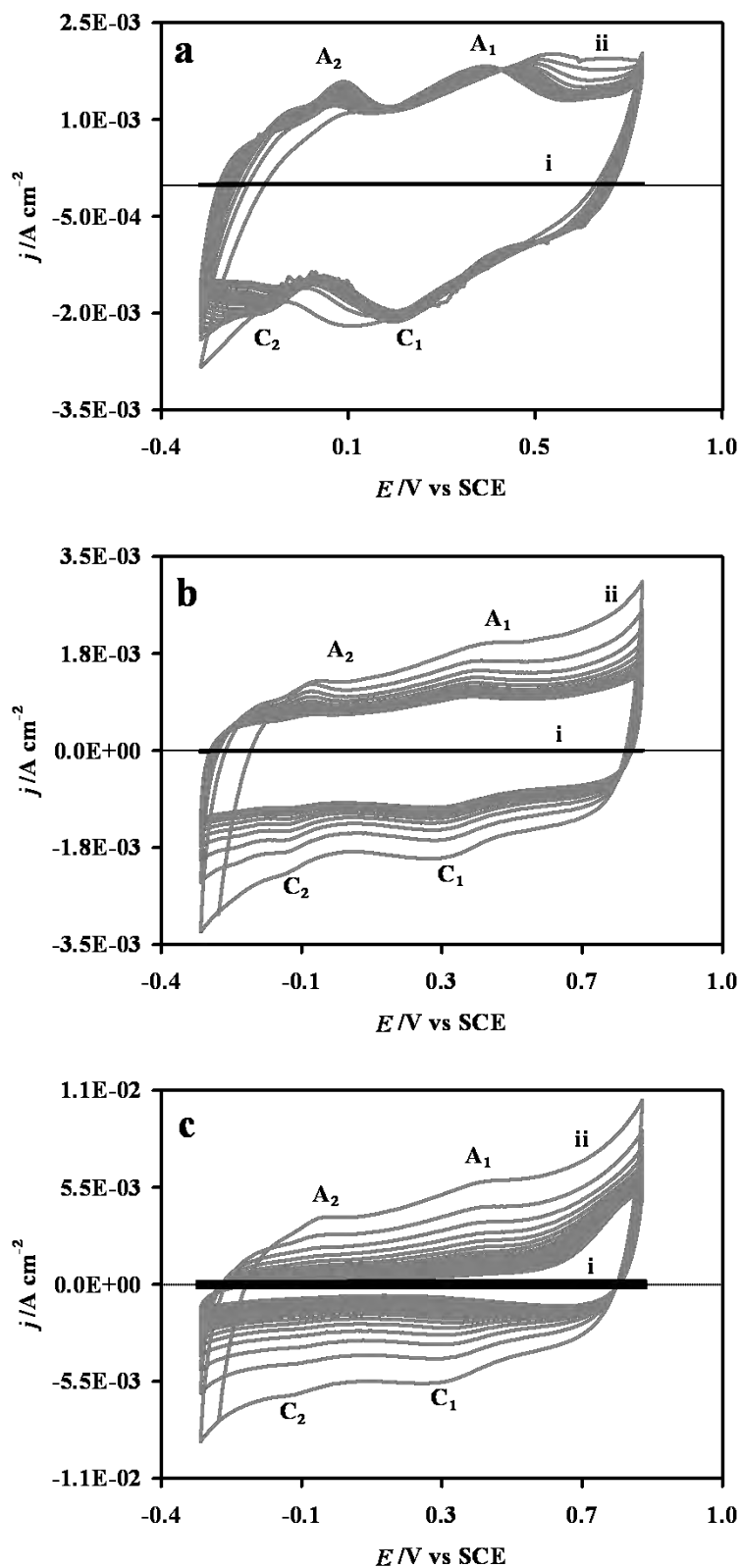


Figura 4.15. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes a 25 ciclos sucesivos obtenidos en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c), sin (i) y con óxido de rutenio previamente crecido en el intervalo de 0.55 a 1.3 V vs SCE (ii).

Para los electrodos CB y nCB_1 se observa que la respuesta del comportamiento capacitivo se sigue manifestando hasta los 25 ciclos sucesivos, mientras que el electrodo nCB_2 (línea c) muestra una respuesta muy diferente, es decir pierde la típica forma de un proceso de acumulación de carga, por lo que este electrodo se descarta para el almacenamiento de carga.

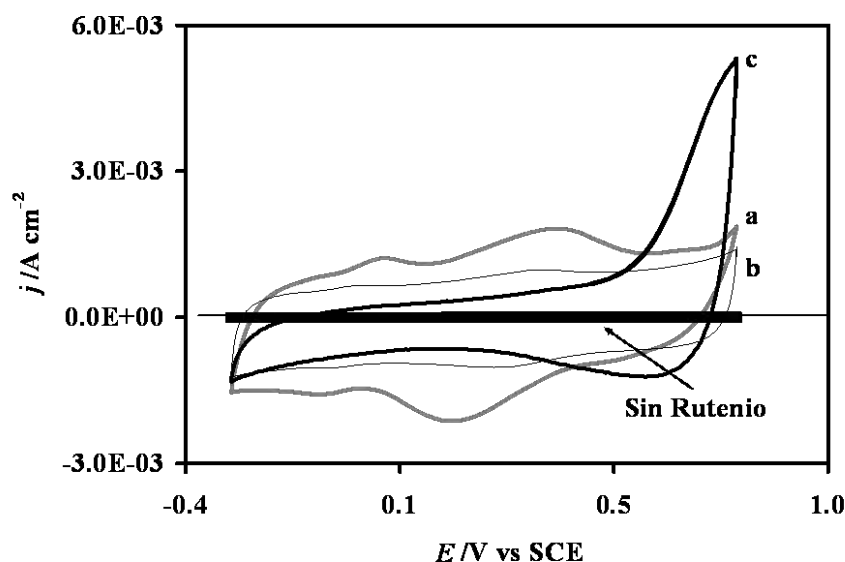


Figura 4.16. Comparación de las respuestas voltamperométricas correspondientes al último ciclo en los electrodos CB (a), nCB_1 (b) y nCB_2 (c).

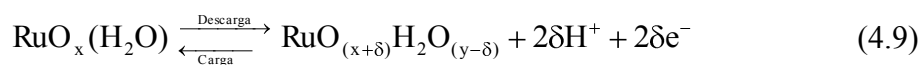
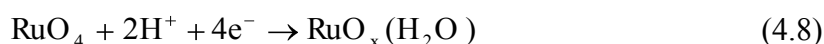
En el capítulo 3 (Secc. 3.3.1) se describió la metodología para la evaluación de la capacitancia mediante voltamperometría cíclica, donde estrictamente esta es válida cuando las respuestas de corriente negativa y positiva son simétricas, debido al mecanismo reversible de carga/descarga en la interfase [16]. Sin embargo varios autores, a pesar de no obtener respuestas simétricas, evalúan la capacitancia de su material, partir de la respuesta de voltamperometría [36, 50, 54-58]. En nuestro caso, considerando las respuestas de la figura 4.15a-b y con la finalidad de comparar con los valores reportados en sistemas ácidos, se realizó esta evaluación para valores de corriente del proceso de carga en $-0.2V$ y para la descarga los valores correspondientes al potencial de $0.7V$ vs. SCE del último ciclo. Los valores para cada electrodo se reportan en la Tabla 4.2 donde se consideró la masa del óxido (RuO_4) formado en la superficie de los CPE's reportada en la tabla 4.1, también se muestran los valores de eficiencia obtenidos. En general se observa que el proceso de carga/descarga depende del tipo de electrodo utilizado, esta dependencia es tal que el electrodo nCB_2 , el cual tiene mayor área BET ($595\ m^2/g$) y tamaño de partícula menor ($8\ nm$), ha sido descartado

como material para el almacenamiento de carga. Por otra parte los valores de carga y descarga para cada electrodo son muy similares, esto nos indica una buena eficiencia, la cual se puede asociar a la reversibilidad del proceso, sin embargo en la figura 4.15 no se aprecia que las respuestas sean simétricas, es importante recordar que una de las condiciones para evaluar la capacitancia mediante voltamperometría es que las respuestas asociadas al comportamiento capacitivo sean simétricas.

Tabla 4.2. Capacitancia de carga/descarga correspondiente al óxido formado en la superficie de los CPE's evaluadas de la respuesta voltamperométrica, así como su eficiencia.

Electrodo	Carga	Descarga	eficiencia
	C_{RuO_4} (F/g)	C_{RuO_4} (F/g)	% $_{RuO_4}$
CB	589.93	540.88	91.68
nCB ₁	186	183.5	98.65

Con respecto al comportamiento pseudocapacitivo de nuestros materiales, en todas las respuestas voltamperométricas (figs. 4.15 y 4.16), se definen dos hombros de corriente ubicados entre 0.3 (C_1) y 0.35 (A_1), los cuales se han reportado ampliamente como la respuesta característica que se asocia con el mecanismo de carga/descarga de óxidos de rutenio y la interacción con el H^+ del medio electrolítico [14, 30, 31, 35, 36, 38, 40-42, 49, 51-58] el cual se representa por las siguientes reacciones:



La reacción 4.8 muestra la transformación interfacial de Ru(VIII) a Ru(IV) la cual es necesaria para inducir el proceso de carga/descarga y posteriormente en la reacción 4.9 se presenta la ruta de carga/descarga conocida como protón/electrón donde la difusión de H^+ del electrolito es indispensable, como ya se discutió en el capítulo 3 (Secc. 3.3.1). Así mismo es importante mencionar que existen otros 2 máximos de corriente, C_2 y A_2 (-0.12 y 0.03 V respectivamente), dichos máximos son atribuidos a la reacción de evolución y desorción de Hidrógeno molecular [31, 35, 38, 41, 42, 49, 51, 53, 58].

4.3.2. Evaluación de la carga y descarga de los CPE's con óxido de rutenio.

El proceso de carga/descarga se evaluó en el sistema $1M HClO_4$, aplicando un pulso doble de corriente durante 100s por 50 ciclos consecutivos en los CPE's con óxido de rutenio crecido electroquímicamente. La magnitud de la corriente se seleccionó considerando la respuesta voltamperométrica de la figura 4.16. Para ambos electrodos la magnitud de corriente fue $I = \pm 5 \times 10^{-4}A$. En la figura 4.17 se muestra a manera de ejemplo la respuesta E vs tiempo para el electrodo CB obtenida durante el pulso de corriente aplicado.

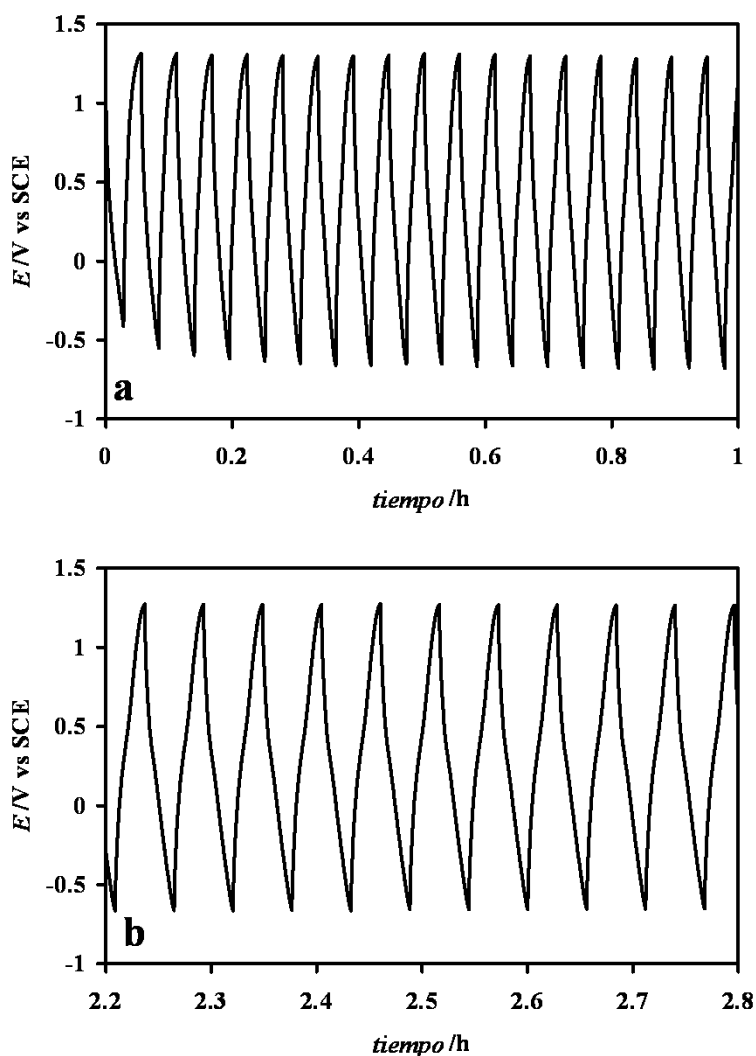


Figura 4.17. Respuesta potencial vs tiempo correspondiente a los (a) primeros y (b) últimos ciclos después de aplicar un pulso doble de corriente $\pm 5 \times 10^{-4}A$ al electrodo CB.

Se observa que la respuesta de potencial para el proceso de carga varía hasta los primeros diez ciclos (fig. 4.17a), este comportamiento se debe a que el mecanismo de carga/descarga representado por la reacción 4.9 requiere un tiempo de activación para promover los protones del medio (fig. 4.17b). El electrodo nCB₁ mostró un comportamiento similar al de la figura 4.17.

La capacitancia se evaluó siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior (Secc. 3.3.2), tomando en cuenta la figura 4.18. En la cual se considera el mecanismo de carga/descarga expresado por la reacción 4.9, para asignar la contribución pseudocapacitiva del óxido de rutenio (IV), en la misma figura se puede apreciar la contribución del proceso de adsorción y desorción de hidrógeno molecular.

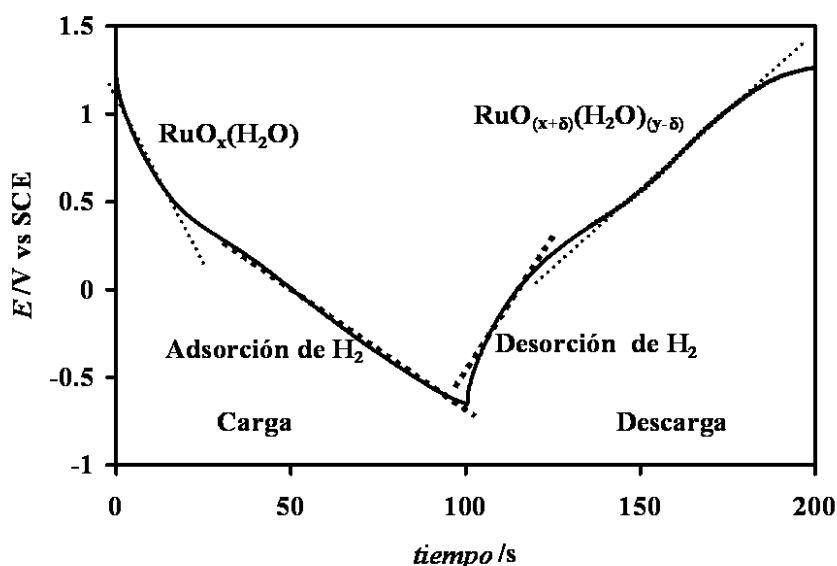


Figura 4.18. Determinación de la capacitancia correspondiente al óxido de rutenio evaluada a partir de la respuesta potencial vs tiempo en los diferentes electrodos.

Por otra parte en la figura 4.19 se presenta la capacitancia en función del número de ciclos, evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría, se observa para cada electrodo un valor similar a partir del décimo ciclo, con respecto a las magnitudes de capacitancia estas son muy similares a la reportadas [16, 59-62], de tal modo que nuestros materiales pueden ser una alternativa bastante viable como material de electrodo.

Por otra parte en la tabla 4.3 se presentan los valores de capacitancia promedio, correspondiente a la carga y descarga del óxido de rutenio (RuO_4), también se muestran los valores de eficiencia obtenidos en cada electrodo. Se observan valores muy diferentes en la carga y descarga, es importante mencionar que en la mayoría de los estudios no se especifica si se considera la carga o la descarga en consecuencia se supone un proceso cien por ciento eficiente, estrictamente se tienen que considerar los valores de carga/descarga para poder asociar la eficiencia del proceso, estos valores no son presentados en los artículos. En este trabajo se presenta la eficiencia del proceso evaluado como se menciono anteriormente.

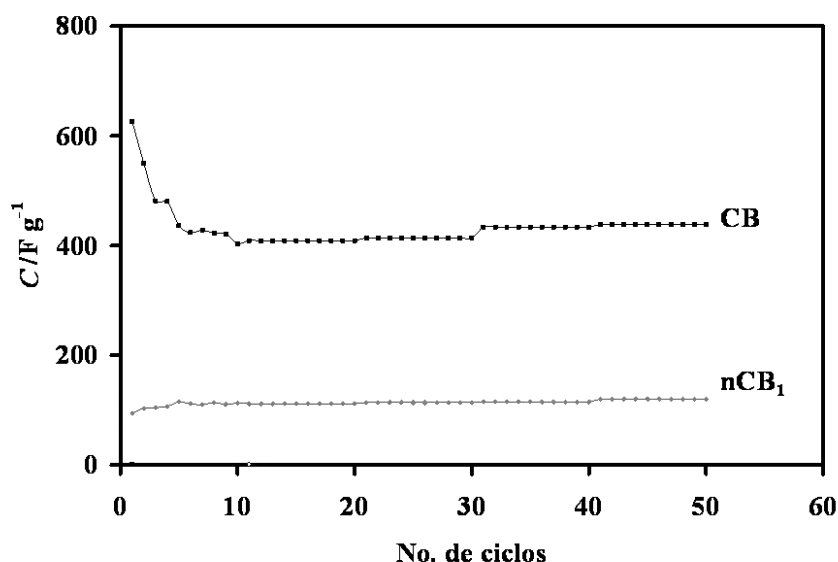


Figura 4.19. Capacitancia total en función del número de ciclos obtenida en el sistema $1M HClO_4$, evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría, al aplicar un pulso doble de corriente $\pm 5 \times 10^{-4}A$, en ambos electrodos (CB y nCB_1) durante 100s por 50 ciclos consecutivos.

Tabla 4.3. Capacitancia de carga/descarga correspondiente al óxido formado en la superficie de los CPE's evaluadas de la respuesta de cronopotenciometría, así como su eficiencia.

Electrodo	Carga	Descarga	eficiencia
	C_{RuO_4} (F/g)	C_{RuO_4} (F/g)	% RuO_4
CB	432.6	330.4	76.37
nCB_1	113.9	77	67.6

Por otra parte comparando los valores de capacitancia y eficiencia obtenidos mediante voltamperometría y cronopotenciometría, se observa que los valores obtenidos a partir de las

respuestas E vs tiempo son menores, esto debido a que esta técnica nos permite separar la contribución asociada a la adsorción y desorción de hidrógeno, es decir los valores de capacitancia reflejan la contribución real del óxido en la superficie de cada uno de los electrodos, mientras que en voltamperometría se reflejan ambas contribuciones, la correspondiente al óxido de rutenio y el proceso acoplado de evolución de hidrógeno. Tomando en cuenta la anterior se puede decir que el electrodo CB es el que presenta una capacitancia mayor.

Una vez seleccionado el mejor electrodo en este sistema, se evaluó su proceso de carga/descarga en el sistema $1M HClO_4$ durante un tiempo mayor, para lo cual se aplicó un pulso doble de corriente durante 100s por 2500 ciclos consecutivos, la capacitancia evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría, obtenidos al aplicar las condiciones descritas anteriormente, es presentada en la figura 4.20, se observa que la magnitud en la capacitancia se sigue manteniendo en todos los ciclos evaluados de tal modo que este material puede ser considerado como un material viable para su aplicación en capacitores electroquímicos.

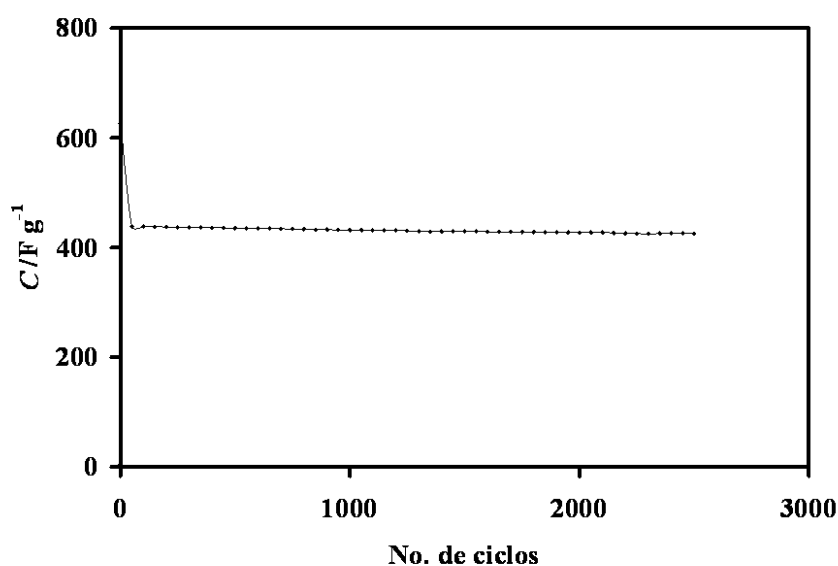
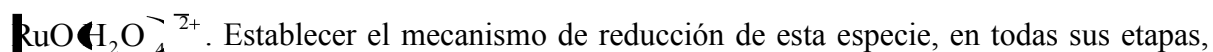


Figura 4.20. Capacitancia total en función del número de ciclos correspondiente al electrodo nCB_1 obtenida en el sistema $1M HClO_4$, evaluada a partir de los datos de cronopotenciometría.

Finalmente en este capítulo se estableció que en el sistema $10^{-2}M RuCl_3/1M HClO_4$ a $pH=1$ las especies electroactivas son el par de $Ru(IV)/Ru(III)$ el cual presenta la siguiente identidad



no es sencillo, sin embargo se propuso un mecanismo general de reducción para rutenio metálico, también se reporta el mecanismo de oxidación de esta especie. Se muestra que es posible obtener rutenio metálico en un intervalo específico de potencial. Se identificó la presencia de un óxido de rutenio Ru(VIII) el cual muestra un comportamiento importante en el proceso de almacenamiento de carga. De manera particular se mostró que el crecimiento electroquímico del óxido depende del tipo de matriz, es decir de la composición del electrodo, así mismo es posible crecerlo selectivamente. Por otra parte se establecieron diferentes metodologías para evaluar el proceso de carga/descarga mediante voltamperometría y cronopotenciometría poniendo de manifiesto las contribuciones al proceso en ambos casos, hecho que permite generar criterios para elegir entre una técnica y otra, haciendo las consideraciones necesarias para una mejor evaluación de la eficiencia del proceso.

CONCLUSIONES.

Considerando las problemáticas relacionadas con RuO₂ y sus compuestos hidroxilados en relación a cuál de ellos muestra mejor eficiencia al almacenamiento de carga y las dudas relacionadas con la síntesis y preparación de especies hidroxiladas como productos únicos a partir de sistemas acuosos y dado que uno de los objetivos del trabajo es establecer una metodología que permita la formación y el crecimiento electroquímico de óxidos de rutenio estables a partir de electrolitos de diferente composición: 10⁻²M RuCl₃/1M HClO₄ a pH=1 y 10⁻²M RuCl₃/1.5M NH₄OH, 1M KNO₃ a pH=11. Una de las actividades iniciales fue realizar un estudio de espectroscopía de UV-Visible en función del tiempo para identificar la especie electroactiva en cada uno de los sistemas electrolíticos, esto es muy importante debido que a partir de ellas se establecen los mecanismos asociados al crecimiento de los óxidos de rutenio. Para el medio amoniacal de pH=11 se estableció el par complejo $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+} / [Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ asociado a Ru(III)/Ru(II) el cual se estabiliza en diez días después de haber preparado la solución, tiempo a partir del cual se puede utilizar la solución. Mientras que en el medio ácido la especie involucrada es el par complejo $[RuO(H_2O)_4]^{2+} / [RuO(H_2O)_4]^{+}$ en donde el rutenio está presente como Ru(IV)/Ru(III), este complejo es estable después de seis días de haber preparado la solución. Es importante mencionar que en la mayoría de los trabajos reportados no se presenta la especie electroactiva y no se indica nada sobre el tiempo necesario para poder utilizar los electrolitos, este hecho ha provocado que en la literatura, se propongan diferentes mecanismos en la formación de óxidos o especies reducidas de rutenio, especialmente en electrolitos ácidos, mientras que en electrolitos básicos los estudios son escasos.

Conocer la identidad de las especies electroactivas permitió realizar un estudio electroquímico detallado de cada sistema electrolítico. De esta manera fue posible proponer los mecanismos asociados a los procesos de reducción y de oxidación. La importancia principal del estudio de los procesos de reducción es que, se identificó cada una de las especies químicas involucradas y se describieron las etapas del mecanismo de formación. Es importante mencionar que las especies complejas de rutenio identificadas electroquímicamente son solubles y se forman en potenciales bien definidos. En la literatura se reportan las propiedades de cada una de ellas y la utilidad que tienen como intermediario o iniciadoras en síntesis orgánicas o inorgánicas y algunas de sus aplicaciones son: conversión fotoquímica de energía solar (dado que son coloridas), también en dispositivos electrónicos, sensores moleculares, así como en

bioquímica y medicina; en algunos casos se utilizan como trazadores espectroscópicos, fotofísicas, fotoquímicas. Sin embargo a pesar de su importancia es difícil obtenerlas por métodos químicos. En este trabajo se demostró que se pueden obtener en potenciales bien definidos y que son estables, esta es una interesante aportación que permite la formación de estos complejos de rutenio tanto en electrolitos ácidos como básicos y se puede capitalizar para las aplicaciones antes mencionadas.

En el estudio de los procesos de oxidación se describió la formación de diferentes óxidos. Para el sistema $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1.5\text{M NH}_4\text{OH}$, 1M KNO_3 a $\text{pH}=11$, se identificaron en potenciales bien definidos y fue posible crecer de manera selectiva los óxidos $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y RuO_4 , este último se forma por una dismutación de la especie RuO_4^- y también está involucrada la especie RuO_4^2 . Por otra parte en el medio electrolítico $10^{-2}\text{M RuCl}_3/1\text{M HClO}_4$ a $\text{pH}=1$, se observa únicamente el RuO_4 . Lo interesante del estudio detallado de la formación y crecimiento de los óxidos es precisamente la descripción de la formación electroquímica de ellos. Cabe mencionar que en la mayoría de los trabajos publicados, donde los sistemas ácidos son los más utilizados, no se presentan este tipo de estudios. Finalmente en este trabajo se propuso el electrolito de pH básico, donde además de la especie $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se identificó RuO_4 (producto de una dismutación) que no se ha reportado en los escasos estudios de electrolitos básicos de rutenio

Con respecto a los materiales de carbón utilizados como electrodos de trabajo (en pasta), para estudiar la influencia del sustrato en el crecimiento de los óxidos de rutenio, es importante recordar que los materiales son de negro de carbón microestructurado (estándar $6.6\text{ m}^2/\text{g}$) y nanoestructurados ($n\text{CB}_1=246\text{ m}^2/\text{g}$ y $n\text{CB}_2=595\text{ m}^2/\text{g}$). Específicamente se ha reportado que los materiales con gran área superficial favorecen la capacidad de carga y que son los más ideales para su aplicación como material de electrodo en capacitores electroquímicos. En este trabajo se crecieron los óxidos/hidróxidos de rutenio sobre los diferentes electrodos de pasta, en las mismas condiciones de potencial y tiempo de depósito en cada uno de los sistemas electrolíticos de estudio; mediante la evaluación de la cantidad de carga asociada al crecimiento y las leyes de Faraday se determinó la cantidad en masa de cada óxido/hidróxido. Para ambos electrolitos, el electrodo de pasta $n\text{CB}_2$ con más área BET ($595\text{ m}^2/\text{g}$) fue el que mostró más cantidad de óxido crecido (en mg) después el electrodo de pasta $n\text{CB}_1$ ($246\text{ m}^2/\text{g}$) y finalmente el electrodo con material estándar ($6.6\text{ m}^2/\text{g}$) mostró la menor cantidad de óxido

crecido. Estos resultados parecen lógicos ya que a mayor área disponible es posible depositar o crecer más óxido, pero si se considera que las condiciones impuestas para el crecimiento son iguales en todos los casos (mismo potencial y tiempo), entonces se debería de obtener masas similares y no es así, por lo tanto se puede decir que cada electrodo presenta una actividad diferente y esto es lo que provoca que se facilite el crecimiento de los óxidos de rutenio.

Por otra parte, cuando se evalúa la capacidad de almacenamiento de carga, en el sistema de ácido perclórico, se obtiene que el óxido que se crece en un electrolito de pH básico sobre el electrodo nCB₁ (246 m²/g) presenta mejor estabilidad y capacidad de almacenamiento de carga que el correspondiente electrodo nCB₂ con más área BET. Es importante mencionar que la capacidad de almacenamiento se evaluó tanto por voltamperometría como cronopotenciometría y en ambos casos nCB₁ fue el de mejor desempeño. Para el caso de los óxidos crecidos en el sistema de pH ácido, el electrodo de pasta preparado con negro de carbón estándar (CB) de menor área BET y con menor cantidad de óxido crecido, fue el que mostró mejor compartimiento capacitivo con respecto a electrodos preparados con material de mayor área y mayor cantidad de óxido. Estos resultados muestran que el área BET no es determinante en el proceso de almacenamiento de carga. Y que posiblemente estén asociadas otras variables, tales como la composición química superficial del material de electrodo, ya que desde su síntesis el negro de carbón contiene grupos funcionales carboxilados que pueden interactuar con el óxido o hidróxido de rutenio, de tal manera que favorezca o no su estabilidad y esto se refleje en el proceso de carga/descarga. Finalmente los valores de capacitancia obtenidos en este trabajo son ligeramente más altos que los reportados en el caso de óxidos crecidos electroquímicamente a partir de un electrolito ácido y el material soporte del óxido de rutenio es carbón con área BET muy similar a la del electrodo nanoestructurado nCB₁.

Considerando los criterios establecidos por Conway y sus colaboradores, relacionados a la reversibilidad y cinética del proceso de carga/descarga, cuando única y estrictamente se acumula carga en la interfase, se tiene como respuesta un “rectángulo” en coordenadas de Corriente-Potencial (I-E), se define un amplio intervalo de potencial donde la corriente es constante, en este caso es posible evaluar la capacitancia mediante la pendiente de la relación lineal de I vs. velocidad de barrido (v). Cuando se presenta una respuesta pseudocapacitiva no se obtiene la relación lineal de I vs. v . Cabe mencionar que en la literatura se reportan valores

de capacitancia evaluados mediante voltamperometría para sistemas pseudocapacitivos, como es el caso de los óxidos de rutenio y algunos materiales de óxidos metálicos como estaño, titanio. En este trabajo la capacitancia se evaluó mediante dos técnicas: voltamperometría y cronopotenciometría, con la finalidad de establecer criterios que ayuden a evaluar de la mejor manera la capacitancia, de este modo el valor de las capacitancias evaluadas con cronopotenciometría, son casi el doble del valor que las evaluadas mediante voltamperometría. Los valores de capacitancia obtenidos en este trabajo mediante cronopotenciometría son muy similares a los reportados en la literatura, donde el valor de capacitancia se obtuvo con medidas directas de capacitancia mediante impedancia electroquímica. Por lo tanto queda demostrado que evaluar la capacitancia con voltamperometría de sistemas pseudocapacitivos no es la mejor manera, ya que no permite evaluar todas las contribuciones interfaciales asociadas a la acumulación de carga.

ANEXOS.

ANEXO 1.

Cálculos para determinar la masa de los óxidos de rutenio.

Dado que, la formación de los óxidos de rutenio se llevó a cabo mediante 25 ciclos sucesivos en voltamperometría cíclica, considerando los intervalos de potencial de 0.4 a 0.85V vs SCE para crecer $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el intervalo de 0.4 a 1.3V vs SCE para el caso de RuO_4 . Se determino mediante la ley de Faraday, la cantidad de carga (Q) asociada a cada óxido formado sobre los electrodos, es decir se evaluó el área bajo la curva de las respuestas voltamperométricas en todos los ciclos, es importante mencionar que dicha evaluación se llevo a cabo tanto en el barrido directo (de 0.4 a 1.3V vs SCE) como en el barrido inverso (de 1.3 a 0.4V vs SCE), con la finalidad de obtener el área correspondiente al crecimiento del óxido como lo muestra la figura A1.

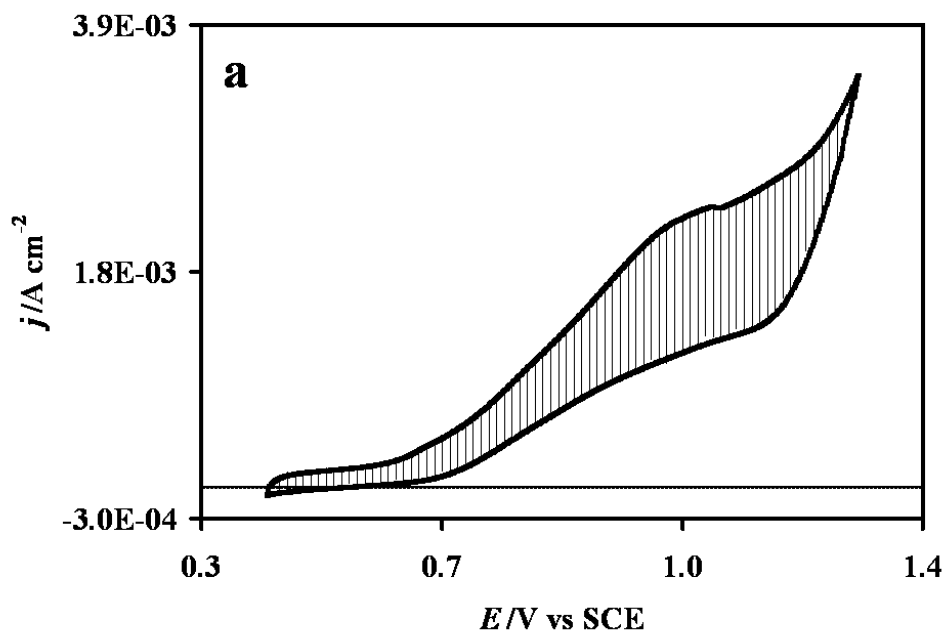


Figura A1. Respuesta voltamperométrica correspondiente al crecimiento de RuO_4 en el electrodo CB obtenida en el sistema 1.5M NH_4OH , 1M KNO_3 a pH=11, donde se destaca el área bajo la curva evaluada.

De manera similar se determino la carga en todos los electrodos en los diferentes intervalos y en los medios utilizados, es importante recordar que en las respuestas obtenidas en el

intervalo de 0.4 a 1.3V vs SCE (para el medio básico) la cantidad de carga evaluada corresponde a la de ambos óxidos. Con la finalidad de obtener la carga asociada al segundo óxido, es necesario quitar la contribución del primer óxido de la carga total, las cuales son mostradas en la tabla A1.

Tabla A1. Carga correspondiente a los diferentes óxidos de rutenio, crecidos en los electrodos, después de aplicar 25 ciclos sucesivos de voltamperometría en los sistemas utilizados.

Electrodo	Medio Electrolítico			
	10 ⁻² M RuCl ₃ /1.5M NH ₄ OH, 1M KNO ₃			10 ⁻² M RuCl ₃ /1M HClO ₄
	Q _{Total} (mC/cm ²)	Q _{RuO₂·2H₂O} (mC/cm ²)	Q _{RuO₄} (mC/cm ²)	Q _{RuO₄} (mC/cm ²)
CB	790	134	656	366
nCB ₁	1425	141	1284	1370
nCB ₂	3225	316	2909	5700

Por otra parte se sabe que las masas de los elementos que se depositan en los electrodos son proporcionales a los equivalentes químicos, recordemos que el equivalente químico (P_{eq}) de un elemento es el cociente entre el peso atómico grammo de ese elemento (Pa) y su valencia (V) como lo muestra la ecuación A1.

$$P_{eq} = \frac{Pa}{V} \quad (A1)$$

Debido a que los óxidos de rutenio generados presentan valencia 4⁺, 8⁺ y el rutenio de inicio es 3⁺, es necesario calcular los equivalentes químicos tomando en cuenta dichas valencias siendo estos los siguientes:

$$P_{eq}Ru^{3+} = \frac{101.07}{3} = 33.69 \quad (A2)$$

$$P_{eq}Ru^{4+} = \frac{101.07}{4} = 25.26 \quad (A3)$$

$$P_{eq}Ru^{8+} = \frac{101.07}{8} = 12.63 \quad (A4)$$

La masa inicial se evalúa a partir de las cargas evaluadas y presentadas en la tabla A1, tomando en cuenta que la masa de un elemento depositada en un electrodo es proporcional a

la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución del electrolito, relacionando tanto la carga obtenida en cada óxido y el equivalente químico, tenemos que la masa inicial:

Para el caso de $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en el electrodo CB es.

$$\begin{aligned} 96500C &\rightarrow 33.69g & X &= 4.67E - 5g \\ 1.34E - 1C &\rightarrow X \end{aligned}$$

Dado que el cambio de valencia es de Ru^{3+} a Ru^{4+} se tiene que:

$$\frac{m_{\text{Ru}^{3+}}}{m_{\text{Ru}^{4+}}} = \frac{P_{eq} \text{Ru}^{3+}}{P_{eq} \text{Ru}^{4+}} \quad (\text{A5})$$

Donde m es la masa, si deseamos conocer la masa de Ru^{4+} entonces:

$$m_{\text{Ru}^{4+}} = \frac{\left(n_{\text{Ru}^{3+}} \left[P_{eq} \text{Ru}^{4+} \right] \right)}{P_{eq} \text{Ru}^{3+}} \quad (\text{A6})$$

Sustituyendo los valores obtenemos lo siguiente

$$m_{\text{Ru}^{4+}} = \frac{\left(4.67E - 5g \right) \left[5.26g \right]}{33.69g} = 3.50E - 5g \quad (\text{A7})$$

Dado que el Ru^{4+} esta presente solamente en un porcentaje en el óxido de rutenio formado, es necesario tomar en cuenta el peso molecular del compuesto de $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de tal manera que

$$\begin{aligned} 169g / mol &\rightarrow 101.07g\text{Ru} & X_1 &= 5.86E - 5g \\ X &\rightarrow 3.50E - 5g\text{Ru} \end{aligned}$$

Siendo esta la masa del óxido de rutenio ($\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) formada sobre el electrodo CB.

Para el caso del RuO_4 , tenemos que la masa inicial es:

$$\begin{aligned} 96500C &\rightarrow 33.69g & X &= 2.29E - 4g \\ 6.56E - 1C &\rightarrow X \end{aligned}$$

Dado que el cambio de valencia es de Ru^{3+} a Ru^{8+} se tiene que:

$$\frac{m_{\text{Ru}^{3+}}}{m_{\text{Ru}^{8+}}} = \frac{P_{eq} \text{Ru}^{3+}}{P_{eq} \text{Ru}^{8+}} \quad (\text{A8})$$

Donde m es la masa, si deseamos conocer la masa de Ru^{8+} entonces:

$$m_{\text{Ru}^{8+}} = \frac{\left(n_{\text{Ru}^{3+}} \left[P_{eq} \text{Ru}^{8+} \right] \right)}{P_{eq} \text{Ru}^{3+}} \quad (\text{A9})$$

Sustituyendo los valores obtenemos lo siguiente

$$m_{Ru^{4+}} = \frac{0.29E - 4g \cdot 2.63g}{33.69g} = 8.58E - 5g \quad (A10)$$

Dado que el Ru^{8+} es solamente un porcentaje en el óxido de rutenio formado, es necesario tomar en cuenta el peso molecular del compuesto de RuO_4 de tal manera que

$$165 g / mol \rightarrow 101.07 gRu$$

$$X \rightarrow 8.58E - 5gRu$$

$$X_1 = 1.4E - 4g$$

Siendo esta la masa del óxido de rutenio (RuO_4) formada sobre el electrodo CB. De manera similar se evalúan las masas en los diferentes electrodos y óxidos formados, las cuales se presentan en la tabla A2.

Tabla A2. Masa correspondiente a los diferentes óxidos de rutenio, crecidos en los electrodos, después de aplicar 25 ciclos sucesivos de voltamperometría en los sistemas utilizados.

Electrodo	Medio Electrolítico		
	10 ⁻² M RuCl ₃ /1.5M NH ₄ OH, 1M KNO ₃		10 ⁻² M RuCl ₃ /1M HClO ₄
	masa _{RuO₂·2H₂O}	masa _{RuO₄}	masa _{RuO₄}
	(mg)	(mg)	(mg)
CB	0.058	0.14	0.079
nCB ₁	0.062	0.27	0.297
nCB ₂	0.137	0.62	1.23

REFERENCIAS.

Referencias.

Introducción

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical capacitors*, Kluwer Academic Publisher/ Plenum Press, New York, (1999).
- [2] J. Wen, Z. Zhou. “Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition”. *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 442-446.
- [3] C. C. Hu, M. J. Liu, K. H. Chang. “Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors”. *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1126-1131.
- [4] W. Sugimoto, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu. “Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides”. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1742-1748.
- [5] C. C. Hu, K. H. Chang, M. C. Lin, Y. T. Wu. “Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors”. *Nano Letters* 6 (2006) 2690-2695.
- [6] B. E. Conway. “Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage”. *Journal of Electrochemical Society* 138 (1991) 1539-1548.
- [7] S. Sarangapani, B. V. Tilak, C. P. Chen. “Materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints”. *Journal of Electrochemical Society* 143 (1996) 3791-3799.
- [8] A. Nidola in S. Trasatti (Eds). *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B*, Elsevier, Amsterdam (1981) p. 627.
- [9] S. Trasatti, W. E. O’Grady in H. Gerischer and P. Delahay (Eds.). *Advances in electrochemistry and electrochemical Engineering, Vol. 13*, Interscience, New York, (1980), p. 177.
- [10] S. Trasatti, P. Kurzweil. “Electrochemical Supercapacitors as Versatile Energy Stores”. *Platinum Metals Review* 38 (1994) 46-56.
- [11] I. D. Raistrick. in *The Electrochemistry of Semiconductors and Electronics-processes and Devices*, J. McHardy and F. Luduing, Editors, Noyes, Park Ridge, NJ (1992) p. 297.

-
-
- [12] S. Ardizzone, A. Daggetti, L. Franceschi, S. Trasatti. "The point of zero charge of hydrous RuO₂". *Colloids and Surfaces* 35 (1989) 85-96.
- [13] M. N. Spallart, K. Kalyanasundaram. "Visible-light-induced oxidation of water and of chloride ions in photoelectrochemical cells". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 9 (1981) 437-440.
- [14] T. Liu, W. G. Pell and B. E. Conway. "Self-Discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes". *Electrochimica Acta*. 42 (1997) 3541-3552.
- [15] P. B. Ok, C. D. Lokhande, P. H. Sang, J. K. Deog, J. O. Shim. "Cathodic electrodeposition of RuO₂ thin films from Ru(III)Cl₃ solution". *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 59-66.
- [16] J. P. Zheng, T. R. Jow. "A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors". *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) L6-L8.
- [17] T. R. Jow, J. P. Zheng. "Electrochemical Capacitors Using Hydrous Ruthenium Oxide and Hydrogen Inserted Ruthenium Oxide". *Journal of Electrochemical Society* 145 (1998) 49-52.
- [18] J. W. Long, K. E. Swider, C. I. Merzbacher, D. R. Rolison. "Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO₂ Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials". *Langmuir* 15 (1999) 780-785.
- [19] C. C. Hu, Y. H. Huang. "Cyclic Voltammetric Deposition of Hydrous Ruthenium Oxide for Electrochemical Capacitors". *Journal of Electrochemical Society* 146 (1999) 2465-2471.
- [20] K. Kvastek, V. H. –Radošević. "Electrochemical properties of hydrous ruthenium oxide films formed and measured at different potentials". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 511 (2001) 65-78.
- [21] J. B. Goodenough, R. Manoharan, M. Paranthaman. "Surface Protonation and Electrochemical Activity of Oxides in Aqueous Solution". *Journal of the American Chemical Society*. 112 (1990) 2076-282.
- [22] L. D. Burke, J. K. Mulcahy. "The formation and reduction of anodic films on electrodeposited ruthenium". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 73 (1976) 207-218.
- [23] S. H. Jordanov, H. A. Kozłowska, M. Vukovic, B. E. Conway. "Reversibility and Growth Behavior of Surface Oxide Films at Ruthenium Electrodes". *Journal of Electrochemical Society* 125 (1978) 1471-1480.
-
-

-
-
- [24] M. Vukovic, T. Valla, M. Milun. "Electron spectroscopy characterization of an activated ruthenium electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 356 (1993) 81-91.
- [25] J. G. Way, E. W. Tsai, K. Rajeshwar. "Charge storage and transport in thermal ruthenium oxide thin films: In situ detection of local pH changes and asymmetries in charge-discharge cycles at the oxide/aqueous electrolyte interphase". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 263 (1989) 383-397.
- [26] S. T. Mayer, R. W. Pekala, J. L. Kaschmitter. "The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device". *Journal of Electrochemical Society* 140 (1993) 446-451.
- [27] M. Ishikawa, A. Sakamoto, M. Morita, Y. Matsuda. "Effect of treatment of activated carbon fiber cloth electrodes with cold plasma upon performance of electric double-layer capacitors". *Journal of Power Sources* 60 (1996) 233-238.
- [28] D. Qu, H. Shi. "Studies of activated carbons used in double-layer capacitors". *Journal of Power Sources* 74 (1998) 99-107.
- [29] J. A. Ritter, E. J. Zanto, C. E. Holland, B.N. Popov, Extended abstracts, 24th Biennial conference on carbon Charleston (South Carolina USA). American Carbon Society 1 (1999) 10-21.
- [30] G. Che, B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin. "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production". *Nature* 393 (1998) 346-349.
- [31] G. Che, B. Lakshmi, C.R. Martin, E. R. Fisher. "Metal-Nanocluster-Filled Carbon Nanotubes: Catalytic Properties and Possible Applications in Electrochemical Energy Storage and Production". *Langmuir* 15 (1999) 750-758.
- [32] C. Nutzenadel, A. Zuttel, D. Chartouni, L. Schlapbach. "Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotube Materials". *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) 30-32.
- [33] E. Frankowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnany, F. Béguin. "Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes". *Carbon* 37 (1999) 61-69.
- [34] E. A. Seddon, K. R. Seddon. *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, The Netherlands (1984).
- [35] V. Panić, T. Vidaković, S. Gojković, A. Dekanski, S. Milonjić, B. Nikolić. "The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO_xH_y sol". *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3805-3813.
-
-

-
-
- [36] W. C. Ching, H. C. Chang. "The capacitive performance of activated carbon–ruthenium oxide composites for supercapacitors: effects of ultrasonic treatment in NaOH and annealing in air". *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 289–297.
- [37] W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu. "Evaluation of the pseudocapacitance in RuO₂ with a RuO₂/GC thin film electrode". *Electrochimica Acta* 49 (2004) 313-320.
- [38] X. Qin, S. Durbach, G.T. Wu. "Electrochemical characterization on RuO₂·xH₂O/carbon nanotubes composite electrodes for high energy density supercapacitors". *Letters to the Editor, Carbon* 42 (2004) 423–460.
- [39] G. Arabale, D. Wagh, M. Kulkarni, I. S. Mulla, S. P. Vernekar, K. Vijayamohanan, A. M. Rao. "Enhanced supercapacitance of multiwalled carbon nanotubes functionalized with ruthenium oxide". *Chemical Physics Letters* 376 (2003) 207-213.

Capítulo 1

- [1] R. B. Silverman, R. J. Silverman. "The organic chemistry of enzyme-catalyzed reactions". Academic. New York (1999).
- [2] W. P. Jencks. "Biochemical catalysts in life and industry; proteolytic enzymes". Wiley, New York (1917).
- [3] R. H. Crabtree. "The organometallic chemistry of the transition metals". 3rd ed. Wiley-Interscience, New York (2001).
- [4] J. R. Anderson, M. Boudart. "Catalysis: science and technology". Springer, Berlin Heidelberg New York (1997).
- [5] F. J. McQuillin, D. G. Parker, G. R. Stephenson. "Transition metal organometallics for organic synthesis". Cambridge University Press, New York (1991).
- [6] H. B. Kagan, B. Ronan. *Reviews on heteroatom Chemistry* 7 (1992) 92-116.
- [7] M. J. Clarke, F. Zhu, D. R. Frasca. "Non-Platinum Chemotherapeutic Metallopharmaceuticals". *Chemical Reviews*. 99 (1999) 2511-2533.
- [8] L. Hammarstrom, L. C. Sun, B. Akermark, S. Styring. "Mimicking photosystem II reactions in artificial photosynthesis: Ru(II)-polypyridine photosensitisers linked to tyrosine and manganese electron donors". *Catalysis Today* 58 (2000) 57-69
- [9] P. Belser, S. Bernhard, C. Blue, A. Beyeler, L. Decola, V. Balzani. "Molecular architecture in the field of photonic devices". *Coordination Chemistry Reviews* 190-192 (1999) 155-159.

-
-
- [10] J. C. Wu, H. Chao, X. H. J. Lan, H. Li, M. W. Jie, J. L. Nian. "Enantiopreferential DNA-binding of a novel dinuclear complex $[(bpy)_2Ru(bdptb)Ru(bpy)_2]^{4+}$ ". *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 773-775.
- [11] M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet. "Synthesis, Structure, and Redox and Catalytic Properties of a New Family of Ruthenium Complexes Containing the Tridentate bpea Ligand". *Inorganic Chemistry* 40 (2001) 4150-4156.
- [12] B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton. "Non-Metathesis Ruthenium-Catalyzed C-C Bond Formation". *Chemical Reviews* 101 (2001) 2067-2096.
- [13] S. D. Bella. "Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes". *Chemical Society Reviews* 30 (2001) 355-356.
- [14] J. Larionova, B. Mombelli, J. Sanchiz, O. Kahn. "Magnetic Properties of the Two-Dimensional Bimetallic Compounds $(NBu_4)[M^{II}Ru^{III}(ox)_3]$ (NBu_4 =Tetra-n-butylammonium; M = Mn, Fe, Cu; ox = Oxalate)". *Inorganic Chemistry* 37 (1998) 679-684.
- [15] A. J. Pearson, J. J. Hwang. "Crown-annelated p-phenylenediamine derivatives as electrochemical and fluorescence responsive chemosensors: synthesis via arene-ruthenium chemistry". *Tetrahedron Letters* 42 (2001) 3533-3536.
- [16] M. A. S. Aquino. "Diruthenium and diosmium tetracarboxylates: synthesis, physical properties and applications" *Coordination Chemistry Reviews* 170 (1998) 141-202.
- [17] C. M. Che, V. W. W. Yam, "High-Valent Complexes of Ruthenium and Osmium". *Advances in Inorganic Chemistry* 39 (1992) 233-325.
- [18] P. Wehner, J. C. Hindman. "The lower oxidation states of ruthenium in acid perchlorate solutions". *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950) 3911-3918.
- [19] L. W. Niedrach y A. D. Tevebaugh. "The polarography of ruthenium (IV) in perchloric acid solutions". *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 2835-2837.
- [20] P. Wehner y J. C. Hindman. "The chloro complexes of ruthenium(IV)". *The Journal of Physical Chemistry* 56 (1952) 10-15.
- [21] F. P. Gortsema y J. W. Cobble. "The chemistry of ruthenium(IV). Ruthenyl and the nature of Ru(IV) in perchloric acid solutions". *Journal of the American Chemical Society* 83 (1961) 4317-4321
- [22] J. F. Harrod, S. Ciccone y J. Halpern. "Catalytic activation of molecular hydrogen by ruthenium (III) chloride complexes". *Canadian Journal of Chemistry* 39 (1961) 1372-1376.
-
-

-
-
- [23] S. Trasatti, G. Buzzanca. "Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. solid state structure and electrochemical behaviour". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 29 (1971) A1-A5.
- [24] D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trassatti. "Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes". *Journal of Applied Electrochemistry* 4 (1974) 57-67.
- [25] S. Hadzi-Jordanov, H. A. Kozłowska, M. Vukovic, B. E. Conway. "Reversibility and growth behavior of surface oxide films at ruthenium electrodes". *Journal of Electrochemical Society* 125 (1978) 1471-1480.
- [26] S. Hadzi-Jordanov, H. A. Kozłowska, B. E. Conway. "Surface oxidation and H deposition at ruthenium electrodes: Resolution of component processes in potential-sweep experiments". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 60 (1975) 359-362.
- [27] V. Birss, R. Myers, B. E. Conway. "Electron microscopy study of formation of thick oxide films on Ir and Ru electrodes". *Journal of Electrochemical Society* 131 (1984) 1502-1510.
- [28] D. Mitchell, D. A. J. Rand and R. Woods. "A study of ruthenium electrodes by cyclic voltammetry and X-ray emission spectroscopy". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 89 (1978) 11-27.
- [29] I. D. Raistrick, in *The Electrochemistry of Semiconductors, and Electronics-Processes and Devices*, J. McHardy and F. Ludwing, eds. Noyes Publ., Park Ridge, N. J. (1992) p. 297.
- [30] S. Trasatti, G. Lodi. *Conductive Metal Oxides*, S. Trasatti, ed., vol. A, Elsevier, Amsterdam (1980) p. 338.
- [31] J. P. Zheng, T. R. Jow. "A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors". *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) L6-L8.
- [32] J. P. Zheng, P. J. Cyan, T. R. Jow. "Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors". *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) 2699-2703.
- [33] T. R. Jow, J. P. Zheng. *Proc. Fourth Intl. Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, S. P. Wolsky and N. Marincic, eds., Florida Educational Seminars, Boca Raton Florida (1994).
- [34] B. Kastening, M. Hahn, B. Rabanus, M. Heins, U. Z. Felde. "Electronic properties and double layer of activated carbon". *Electrochimica Acta* 42 (1997) 2789-2799.
-
-

-
-
- [35] S. Trasatti, G. Lodi in S. Trasatti (Ed.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part A, Elsevier, Amsterdam (1980) p. 301.
- [36] S. Ardizzone, A. Daggetti, L. Franceschi, S. Trasatti. "The point of zero charge of hydrous RuO_2 ". *Colloids and Surfaces* 35 (1989) 85-96.
- [37] M. Neumann-Spallart, K. Kalyanasundaram. "Visible-light-induced oxidation of water and of chloride ions in photoelectrochemical cells". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 9 (1981) 437-440.
- [38] S. Pizzini, G. Buzzanca, C. Mari, L. Rossi, S. Torchio. "Preparation, structure and electrical properties of thick ruthenium dioxide films". *Materials Research Bulletin* 7 (1972) 449-462.
- [39] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić. "The influence of the aging time of RuO_2 and TiO_2 sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure". *Electrochimica Acta* 46 (2000) 415-421.
- [40] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić. " RuO_2 - TiO_2 coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction". *Colloids and Surfaces A* 157 (1999) 269-274.
- [41] V. Panić, T. Vidaković, S. Gojković, A. Dekanski, S. Milonjić, B. Nikolić. "The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO_xH_y sol". *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3805-3813.
- [42] H. A. Kozłowska, B. E. Conway, B. A. Sharp. "The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 43 (1973) 9-36.
- [43] B. E. Conway, E. Gileadi. "Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage". *Transactions of the Faraday Society* 58 (1962) 2493-2509.
- [44] E. Gileadi and B. E. Conway. "Kinetic Theory of Adsorption of Intermediates in Electrochemical Catalysis". *Journal of Chemical Physics* 39 (1963) 3420-3430.
- [45] E. Gileadi and S. Srinivasan. "The potential-sweep method: a theoretical analysis". *Electrochimica Acta* 11 (1966) 321-335.
- [46] H. A. Kozłowska, J. Klinger and B. E. Conway. "Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep: Part I. Model 1-electron reaction with a single adsorbed species". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 75 (1977) 45-60.
-
-

-
-
- [47] A. Kozawa, Abstract No. 29, Electrochemical Society MnO₂ Meeting, Electrochemical Society, Pennington, N. J. (1973).
- [48] T. Arikado, C. Iwakura, H. Tamura. "Electrochemical behaviour of the ruthenium oxide electrode prepared by the thermal decomposition method". *Electrochimica Acta* 22 (1977) 513-518.
- [49] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti. "'Inner' and 'outer' active surface of RuO₂ electrodes". *Electrochimica Acta* 35 (1990) 263-267.
- [50] T. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway. "Self-Discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes". *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3541-3552.
- [51] K. Doblhofer, M. Metikos, Z. Ogumi, H. Gerischer. "Electrochemical oxidation and reduction of RuO₂-Ti electrode surface". *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fuer Physikalische Chemie Chem.* 82 (1978) 1046-1050.
- [52] G. Lodi, E. Sivieri, A. de Battisti, S. Trasatti. "Ruthenium dioxide based film electrode. III. Effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions". *Journal of Applied Electrochemistry* 8 (1978) 135-143.
- [53] D. Rivin. "Surface Properties of Carbon". *Rubber Chemistry and Technology* 44 (2) (04/1971) 307-343.
- [54] G. Kraus, J. Janzen. "Molecular weight effects in adsorption of rubbers on Carbon Black". *Rubber Chemistry and Technology* 44 (1971) 1287
- [55] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the Chemistry Society* 60 (1938) 309
- [56] T. C. Gruber, T. W. Zerda, M. Gerspacher. "Raman studies of heat-treated carbon blacks". *Carbon* 32 (1994b) 1377-1382.
- [57] R. E. Franklin. "Influence of the bonding electrons on the scattering of X-rays by carbon". *Nature* 165 (1950) 71-72.
- [58] R. D. Heindenreich, W. M. Hess, L. L. Ban. *Journal of Applied Crystallography* 13 (1942) 364
- [59] J. B. Donnet, E. Custodero. "Ordered structures observed by scanning tunneling microscopy at atomic scale on carbon black surfaces". *Carbon* 30 (1992) 813-815.
- [60] W. Xu, T. W. Zerda, H. Yang, M. Gerspacher. "Surface fractal dimension of graphitized Carbon Black particles". *Carbon* 34 (1996) 165-171.
- [61] D. Goritz, H. Raab, J. Frohlich, P. Maier. "Surface structure of carbon black and reinforcement". *Rubber Chemistry and Technology* 72 (1999) 929
-
-

-
-
- [62] R. P. Hjelm, W. Wampler, M. Gerspacher. "The structure of carbon black and its associations in elastomer composites: a study using neutron scattering". *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 53 (2000) 592
- [63] K. R. Prasad, K. Koga and N. Miura. "Electrochemical deposition of nanostructured indium oxide: High-performance electrode material for redox supercapacitors". *Chemical materials* 16 (2004) 1845-1847.
- [64] V. Subramanian, s. Devan, R. E. White. " An approximate solution for a pseudocapacitor". *Journal of power sources* 135 (2004) 361-367.
- [65] J. Junhua, A. Kucernak. " Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation an characterization". *Electrochimica acta* 47 (2002) 2381-2386.
- [66] M. Winter, R. J. Brod. "What are batteries, fuel cell and supercapacitors?. *Chemical Review* 104 (2004) 4245-4269.
- [67] A. Burke. "Ultracapacitors: why, how and where is the technology". *Journal of power sources* 91 (2000) 37-50.
- [68] Z. Zainal, R. vimala, S. R. S. Prabakaran. "Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors". *Journal of power sources* 161 (2006) 730-736.
- [69] A. oya, H. Kurihara, S. Shiraishi, A. Solano. D. C. Amoros, D. L. Castello. "Influence of pore structure and surface chemistry o electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte". *Carbon* 41 (2003)1765-1775.
- [70] F. Béguin, E. Frackowiak. " Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes an nanostructured carbons". *Carbon* 40 (2002) 1775-1787.
- [71] B. E. Conway. "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic Publishers/ Plenum Press, New York, (1999).
- [72] C. Lin, L. Mei and L. Hu-Lin. "Preparation of mesoporous nanocrystalline CO₃O₄ and its applicability of porosity to the formation of electrochemical capacitance". *Journal of the electrochemical society* 152 (2005) A871-A875.
- [73] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. M. Ajayan and B. Wei. "Hidrotermal síntesis and pseudocapacitnace properties of MnO₂ nanostructures". *Journal of physical chemistry B* 109 (2005) 20207-20214.
- [74] R. N. Reddy, R. G. Reddy. "Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitors electrode material". *Journal of power sources* 132 (2004)315-320.
- [75] W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami and Y. Takasu. "Proton and electrón conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical
-
-

-
-
- impedance spectroscopy: the origin of large capacitance". *Journal of physical chemistry B* 109 (2005) 7330-7338.
- [76] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-sayed. "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes". *Chemical review* 105 (2005) 1025-1102.
- [77] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahayye, T. Brousse, D. Bélanger. "Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors". *Applied physics A*. 16 (2004) 599-606.
- [78] S. Y. Yang, P. G. Cao, J. Cheng. "Characterization of sol-gel derived NiOx xerogels as supercapacitors". *Journal of power sources* 159 (2006) 734-741.

Capítulo 3

- [1] Carlos A. Ponce de León Albarran. Estudio electroquímico de Pt(IV) y Ru (IV) en soluciones acuosas de Cloruros. Tesis de Maestría en Química (1991). UAM-I.
- [2] J. A. Rard. "Chemistry and Thermodynamics of Ruthenium and Some of Its Inorganic Compounds and Aqueous Species". *Chemical Reviews* 85 (1) (1985) 1-39.
- [3] K.M. Yocom, J. B. Shelton, J. R. Shelton, W. A. Schroeder, G. Worosila, S. S. Isied, E. Bordignon, H. B. Gray. "Preparation and characterization of pentaammineruthenium (III) derivative of horse heart ferricytochrome c". *Chemistry* 79 (1982) 7052-7055.
- [4] A. A. Diamantis, P. S. Moritz. "Synthesis and Characterization of Triamminetriaquaruthenium (III) Trifluoromethanesulfonate". *Australian Journal of Chemistry* 46 (1993) 221-231.
- [5] G. M. Coleman, J. W. Gesler, F. A. Shirley, J. R. Kuemstel. "Rates of Acid Hydrolysis and Stabilities of Ruthenium(II) Pentaammine Chloride and Bromide Complex Ions". *Inorganic Chemistry* 12 (1973) 1036.
- [6] E. A. Seddon, K. R. Seddon. *The chemistry of ruthenium*, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, The Netherlands. 1984.
- [7] D. R. do Carmo, U. P. Rodrigues-Filho, Y. Gushikem, D. W. Franco. "Spectroscopic and electrochemical study of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, and $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ immobilized on thin film of Ti(IV) oxide dispersed on the silica gel surface". *Polyhedron* 19 (2000) 2277-2282.
- [8] W. C. Silva, E. E. Castellano, D. W. Franco. "Structural and reactivity changes in ruthenium amines induced by the NO ligand". *Polyhedron* 23 (2004) 1063-1067.

-
-
- [9] H. S. Lim, D. J. Barclay, F. C. Anson. "Formal potential and Cyclic Voltammetry of some ruthenium-ammine complexes". *Inorganic Chemistry* 11 (1972) 1460-1466.
- [10] J. A. Broomhead, F. Basolo, R. G. Pearson. "Kinetics of the Acid and Base Hydrolyses of the Chloropentaammineruthenium (III) Ion". *Inorganic Chemistry* 3 (1964) 826.
- [11] T. J. Meyer and H. Taube. "Electron-Transfer Reactions of Ruthenium Ammines". *Inorganic Chemistry* 7 (1968) 2369.
- [12] J. J. Jow, H. J. Lee, H. R. Chen, M. S. Wu, T. Y. Wei. "Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl_3 solutions". *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2625-2633.
- [13] P. B. Ok, C. D. Lokhande, P. H. Sang, J. K. Deog, J. O. Shim. "Cathodic electrodeposition of RuO_2 thin films from Ru(III)Cl_3 solution". *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 59-66.
- [14] K. Kvastek, V. H. Radošević. "Electrochemical properties of hydrous ruthenium oxide films formed and measured at different potentials". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 511 (2001) 65-78.
- [15] V. H. Radošević, K. Kvastek, M. Vuković, D. Cukman. "Electrochemical properties of ruthenised electrodes in the oxide layer region". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 482 (2000) 188-201.
- [16] M. Vuković, D. Cukman. "Electrochemical quartz crystal microbalance study of electrodeposited ruthenium". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1999) 167.
- [17] J. P. Zheng, P. J. Cyan, T. R. Jow. "Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors". *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) 2699-2703.
- [18] T. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway. "Self-Discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO_2 supercapacitor electrodes". *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3541-3552.
- [19] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton, Ellis Horwood, Chichester (1985)
- [20] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods*, Wiley, New York, (1976).
- [21] E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH publisher, (1993).
- [22] J. F. Endicott, H. Taube. "Studies on Oxidation-Reduction Reactions of Ruthenium Ammines". *Inorganic Chemistry* 4 (1965) 437.
-
-

-
-
- [23] A. J. Bard, R. Parson. "Standard Potentials in Aqueous Solution". (1985) ISBN 824772911.
- [24] D. P. Anderson, L. F. Warren. "Electrochemical Deposition of Conducting Ruthenium Oxide Films from Solution". *Journal of Electrochemical Society* 131 (1984)347-349.
- [25] B. E. Conway. "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic Publishers/ Plenum Press, New York, (1999).
- [26] M. Pourbaix. "Atlas of Electrochemical Equilibria: In Aqueous Solutions". Pergamon, London, (1966), p. 343.
- [27] C. C. Hu, Y. H. Huang. "Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3431-3444.
- [28] A. S. Kumar, J. M. Zen. "Characteristic and electrocatalytic behavior of ruthenium prussian blue analogue film in strongly acidic media". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 252 (2006) 63-69.
- [29] S. Venkatesan, A. S. Kumar, J. M. Zen. "A rugged lead-ruthenate pyrochlore membrane catalyst for highly selective oxidation of alcohols". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250 (2006) 87-93.
- [30] J. Wen, Z. Zhou. "Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition". *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 442-446.
- [31] R. Kötz, S. Stucki, D. Scherson, D. M. Kolb. "In-situ identification of RuO_4 as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 172 (1984) 211-219
- [32] Lj.M. Gajić-Krstajić, t. Lj. Trišović, N. V. Krstajić. "Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/RuO₂ electrode in acid sulfate solution". *Corrosion Science* 46 (2004) 65-74.
- [33] C. C. Hu, M. J. Liu, K. H. Chang. "Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors". *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1126-1131.
- [34] R. C. Walker, M. Bailes, L.M. Peter. "A study of the anodic behaviour of ruthenium by potential modulated reflectance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1289-1294.
- [35] C. C. Hu, K. H. Chang. "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors: effects of codepositing iridium oxide". *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2685-2696.
-
-

-
-
- [36] C. C. Hu, W. C. Chen. "Effects of substrates on the capacitive performance of RuO_x $n\text{H}_2\text{O}$ and activated carbon- RuO_x electrodes for supercapacitors". *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3469-3477.
- [37] W. Sugimoto, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu. "Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides". *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1742-1748.
- [38] W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu. "Evaluation of the pseudocapacitance in RuO_2 with a RuO_2/GC thin film electrode". *Electrochimica Acta* 49 (2004) 313-320.
- [39] D. Rochefort, A. L. Pont. "Pseudocapacitive behaviour of RuO_2 in a proton exchange ionic liquid". *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1539-1543.
- [40] J. P. Zheng. "Ruthenium Oxide-Carbon Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors". *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) 359-361.
- [41] C. C. Hu, K. H. Chang. "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation". *Journal of Power Sources* 112 (2002) 401-409.
- [42] C. C. Hu, W. C. Chen and K. H. Chang. "How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors". *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A281-A290.
- [43] A. V. Rosario, L. O. S. Bulhões, E. C. Pereira. "Investigation of pseudocapacitive properties of RuO_2 film electrodes prepared by polymeric precursor method". *Journal of Power Sources* 158 (2006) 795-800.
- [44] V. Panić, T. Vidaković, S. Gojković, A. Dekanski, S. Milonjić, B. Nikolić. "The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO_xH_y sol". *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3805-3813.
- [45] M. C. Santos, L. Cogo, S. T. Tanimoto, M. L. Calegari, L.O. S. Bulhões. "A nanogravimetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation". *Applied surface Science* 253 (2006) 1817-1822.
- [46] G. Arabale, D. Wagh, M. Kulkarni, I. S. Mulla, S. P. Vernekar, K. Vijayamohanan, A. M. Rao. "Enhanced supercapacitance of multiwalled carbon nanotubes functionalized with ruthenium oxide". *Chemical Physics Letters* 376 (2003) 207-213.
- [47] W. Dmowski, T. Egami, K. E. S. Lyons, C. T. Love and D. R. Rolison. "Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO_2 from X-ray scattering". *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 12677-12683.
-
-

-
-
- [48] D. A. Mckeown, P. L. Hangs, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider, D. R. Rolison. "Structure of hydrous ruthenium oxides: implications for charge storage". *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4825-4832.
- [49] C. C. Wang, C. C. Hu. "Electrochemical catalytic modification of activated carbon fabrics by ruthenium chloride for supercapacitors". *Carbon* 43 (2005) 1926-1935.
- [50] W. C. Chen, C. C. Hu, C. C. Wang, C. K. Min. "Electrochemical characterization of activated carbon-ruthenium oxide nanoparticles composites for supercapacitors". *Journal of Power Sources* 125 (2004) 292-298.
- [51] C. C. Hu, C. C. Wang, K. H. Chang. "A comparison study of the capacitive behavior for sol-gel-derived and co-annealed ruthenium-tin oxide composites". *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2691-2700.
- [52] L. Vayssieres, J.-H Guo and J. Nordgren, "On the electronic structure of highly porous hydrated ruthenium dioxide nanomaterials. <http://www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/00010.pdf>
- [53] Y. Liu, W. Zhao, X. G. Zhang. "Soft template synthesis of mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ composites for electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3296-3304.
- [54] C. C. Hu, K. H. Chang, M. C. Lin and Y. T. Wu. "Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO_2 for next generation supercapacitors". *Nano Letters* 6 (2006) 2690-2695.
- [55] R. Kötz, H.J. Lewerenz, S. Stucki. "XPS studies of oxygen evolution on Ru and RuO_2 anodes". *Journal of Electrochemical Society* 130 (1983) 825-829.
- [56] K.W. Lam, K.E. Jonson, D.D. Lee. "Studies of ruthenium-oxy species in basic solutions by cyclic voltammetry". *Journal of Electrochemical Society* 74 (1978) 1069-1076.

Capítulo 4

- [1] E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The chemistry of ruthenium*, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, The Netherlands (1984).
- [2] F. P. Gortsema, J. W. Cobble. "The Chemistry of Ruthenium(IV). I. Ruthenyl and the Nature of Ru(IV) in Perchloric Acid Solutions". *Journal of the American Chemical Society* 83 (1961) 4317-4321.
- [3] W. Chrzanowski, A. Wieckowski. "Ultrathin films of ruthenium on low index platinum single crystal surfaces: an electrochemical study". *Langmuir* 13 (1997) 5974-5978.

-
-
- [4] A. Crown, A. Wieckowski. "Scanning tunneling microscopy investigations of ruthenium- and osmium-modified Pt(100) and Pt(110) single crystal substrates". *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 3290-3296.
- [5] W. Chrzanowski, H. Kim, A. Wieckowski. "Enhancement in methanol oxidation by spontaneously deposited ruthenium on low-index platinum electrodes". *Catalysis Letters* 50 (1998) 69-75.
- [6] R. M. Wallace, R. C. Propst. "Studies of Ruthenium (IV) and Its Reduction Products in Perchlorate Solutions". *Journal of the American Chemical Society* 91 (1969) 3779-3785.
- [7] D. K. Atwood, T. de Vries. "The Electrode Potential of Ruthenium(IV) and Its Lower Oxidation States". *Journal of the American Chemical Society* 84 (1962) 2659-2661.
- [8] L. W. Niedrach, A. D. Tevebaugh. "The Polarography of Ruthenium(IV) in Perchloric Acid Solutions". *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 2835-2837.
- [9] G. A. Rechnitz and S. C. Goodkin. "Some properties of ruthenium (III) and (IV) in acid solution". *Platinum Metals Review* 7 (1963) 25-29.
- [10] J. R. Osman, J. A. Crayston, D. T. Richens. "Structure of tetrameric Aqua ruthenium(IV): an investigation by ruthenium K edge EXAFS". *Inorganic Chemistry* 37 (1998) 1665-1668.
- [11] J. J. Jow, H. J. Lee, H. R. Chen, M. S. Wu, T. Y. Wei. "Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl_3 solutions". *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2625-2633.
- [12] P. B. Ok, C. D. Lokhande, P. H. Sang, J. K. Deog, J. O. Shim. "Cathodic electrodeposition of RuO_2 thin films from Ru(III)Cl_3 solution". *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 59-66.
- [13] K. Kvastek, V. H. Radošević. "Electrochemical properties of hydrous ruthenium oxide films formed and measured at different potentials". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 511 (2001) 65-78.
- [14] V. H. Radošević, K. Kvastek, M. Vuković, D. Cukman. "Electrochemical properties of ruthenised electrodes in the oxide layer region". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 482 (2000) 188-201.
- [15] M. Vuković, D. Cukman. "Electrochemical quartz crystal microbalance study of electrodeposited ruthenium". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1999) 167-173.
-
-

-
-
- [16] J. P. Zheng, P. J. Cyan, T. R. Jow. "Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors". *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) 2699-2703.
- [17] T. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway. "Self-Discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes". *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3541-3552.
- [18] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton, Ellis Horwood, Chichester (1985)
- [19] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods*, Wiley, New York, (1976).
- [20] E. Gileadi. *Electrode Kinetics*, VCH publisher, (1993).
- [21] T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. van Veen. "Measurement of the Ru surface content of electrocodeposited PtRu electrodes with the electrochemical quartz crystal microbalance: implications for methanol and CO electrooxidation". *Langmuir* 12 (1996) 3702-3708.
- [22] A. Crown, C. Johnston, A. Wieckowski. "Growth of ruthenium islands on Pt(hkl) electrodes obtained via repetitive spontaneous deposition" *Surface Science* 506 (2002) L268-L274.
- [23] W. Chrzanowski, A. Wieckowski. *Langmuir* 14 (1998) 1967-1970.
- [24] A. Crown, H. Kim, G. Q. Lu, I. R. de Moraes, C. Rice, A. Wieckowski. *Journal of New Materials of Electrochemical System* 3 (2000) 275 –284.
- [25] A. Crown, I. R. Moraes, A. Wieckowski. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 (2001) 333 –343.
- [26] P. Waszczuk, J. Solla-Gullon, H. S. Kim, Y. Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski. *Journal of Catalysis* 203 (2001) 1 –6.
- [27] S. Strbac, C. M. Johnston, G. Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski. "In situ STM study of nanosized Ru and Os islands spontaneously deposited on Pt(111) and Au(111) electrodes". *Surface Science* 573 (2004) 80-99.
- [28] J. S. Spendelow, P. K. Babu, A. Wieckowski. "Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum surfaces decorated with ruthenium". *Current Opinion in solid State and Materials Science* 9 (2005) 37-48.
- [29] E. Herrero, J. M. Feliu, A. Wieckowski. "Scanning tunneling microscopy images of ruthenium submonolayers spontaneously deposited on a Pt(111) electrode". *Langmuir* 15 (1999) 4944-4948.
-
-

-
-
- [30] B. E. Conway. "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic Publishers/ Plenum Press, New York, (1999) .
- [31] C. C. Hu, K. H. Chang. "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors: effects of codepositing iridium oxide". *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2685-2696.
- [32] M. Ramani, B. S. Haran, R. E. White, B. N. Popov, L. Arsov. "Studie on activated carbon capacitor materials loaded with different amounts of ruthenium oxide". *Journal of Power Sources* 93 (2001) 209-214.
- [33] M. M. Huković, R. Babić, F. Jović, Z. Grubač. " Anodically formed oxide films and oxygen reduction on electrodeposited ruthenium in acid solution". *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1157-1164.
- [34] M. S. Dandekar, G. Arabale, K. Vijayamohanan. "Preparation and characterization of composite electrodes of coconut-shell-based activated carbon and hydrous ruthenium oxide for supercapacitors". *Journal of Power Sources* 141 (2005) 198-203.
- [35] C. C. Hu, Y. H. Huang, K. H. Chang. "Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors". *Journal of Power Sources* 108 (2002) 117-127.
- [36] J. P. Zheng. "Ruthenium Oxide-Carbon Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors". *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) 359-361.
- [37] V. Panić, T. Vidaković, S. Gojković. A. Dekanski, S. Milonjić, B. Nikolić. "The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO_xH_y sol". *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3805-3813.
- [38] C. C. Hu, Y. H. Huang. "Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3431-3444.
- [39] A. S. Kumar, J. M. Zen. "Characteristic and electrocatalytic behavior of ruthenium prussian blue analogue film in strongly acidic media". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 252 (2006) 63-69.
- [40] J. Wen, Z. Zhou. "Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition". *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 442-446.
- [41] C. C. Hu, M. J. Liu, K. H. Chang. "Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors". *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1126-1131.
-
-

-
-
- [42] C. C. Hu, W. C. Chen. "Effects of substrates on the capacitive performance of RuO_x $n\text{H}_2\text{O}$ and activated carbon- RuO_x electrodes for supercapacitors". *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3469-3477.
- [43] M. Pourbaix. "Atlas of Electrochemical Equilibria: In Aqueous Solutions", Pergamon, London, (1966), p. 343.
- [44] A. J. Bard, R. Parson. "Standard Potentials in Aqueous Solution", (1985) ISBN 824772911.
- [45] R. Kötzt, S. Stucki, D. Scherson, D. M. Kolb. "In-situ identification of RuO_4 as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 172 (1984) 211-219
- [46] Lj.M. Gajić-Krstajić, t. Lj. Trišović, N. V. Krstajić. "Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/ RuO_2 electrode in acid sulfate solution". *Corrosion Science* 46 (2004) 65-74.
- [47] S. Venkatesan, A. S. Kumar, J. M. Zen. "A rugged lead-ruthenate pyrochlore membrane catalyst for highly selective oxidation of alcohols". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250 (2006) 87-93.
- [48] P. Wehner and J. C. Hindman "The lower oxidation states of ruthenium in acid perchlorate solution". *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950) 3911-3918.
- [49] C. C. Hu, Y. H. Huang. "Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3431-3444.
- [50] J. Wen, Z. Zhou. "Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition". *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 442-446.
- [51] C. C. Hu, M. J. Liu, K. H. Chang. "Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors". *Journal of Power Sources* 163 (2007) 1126-1131.
- [52] R. C. Walker, M. Bailes, L.M. Peter. "A study of the anodic behaviour of ruthenium by potential modulated reflectance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1289-1294.
- [53] C. C. Hu, K. H. Chang. "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors: effects of codepositing iridium oxide". *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2685-2696.
-
-

-
-
- [54] W. Sugimoto, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu. "Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides". *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1742-1748.
- [55] W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu. "Evaluation of the pseudocapacitance in RuO₂ with a RuO₂/GC thin film electrode". *Electrochimica Acta* 49 (2004) 313-320.
- [56] D. Rochefort, A. L. Pont. "Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid". *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1539-1543.
- [57] C. C. Hu, K. H. Chang. "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation". *Journal of Power Sources* 112 (2002) 401-409.
- [58] C. C. Hu, W. C. Chen, K. H. Chang. "How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors". *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A281-A290.
- [59] G. Arabale, D. Wagh, M. Kulkarni, I. S. Mulla, S. P. Vernekar, K. Vijayamohanan, A. M. Rao. "Enhanced supercapacitance of multiwalled carbon nanotubes functionalized with ruthenium oxide". *Chemical Physics Letters* 376 (2003) 207-213.
- [60] D. A. Mckeown, P. L. Hango, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider and D. R. Rolison. "Structure of hydrous ruthenium oxides: implications for charge storage". *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4825-4832.
- [61] C. C. Wang, C. C. Hu. "Electrochemical catalytic modification of activated carbon fabrics by ruthenium chloride for supercapacitors". *Carbon* 43 (2005) 1926-1935.
- [62] W. C. Chen, C. C. Hu, C. C. Wang, C. K. Min. "Electrochemical characterization of activated carbon-ruthenium oxide nanoparticles composites for supercapacitors". *Journal of Power Sources* 125 (2004) 292-298.