Universitat Autònoma de Barcelona

MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN NANOCARBONES Y POLIOXOMETALATOS PARA APLICACIÓN COMO ELECTRODOS EN SUPERCONDENSADORES CON MECANISMO DUAL DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.

JULLIETH GABRIELA SUÁREZ GUEVARA

TESIS DOCTORAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE MATERIALES

DIRECTORES: PROF. PEDRO GÓMEZ - ROMERO

DRA. VANESA RUIZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

CSIC

ICN2 Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia

SEPTIEMBRE 2014

AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas quisiera expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma han estado a mi lado durante todo el desarrollo de esta tesis doctoral, en especial:

A mis Directores de Tesis, el Prof. Pedro Gómez-Romero y la Dra. Vanesa Ruiz. A Pedro agradecerle la confianza depositada en mí desde el primer día, por apoyarme desde todo momento y transmitirme esa pasión por el conocimiento. A Vane por enseñarme todo lo que sé del mundo de los supercondensadores, por las horas en el laboratorio y las horas en la oficina discutiendo resultados, por ser mi mayor apoyo en los momentos difíciles y recargarme de energía para poder continuar. Pero sobre todo quiero agradecerles a ambos su amistad.

A la Prof. Iluminada Gallardo por aceptar ser la tutora de este trabajo y por su disponibilidad en los momentos que la he necesitado.

Al Dr. Omar Ayyad por estar desde el comienzo a mi lado, por todas las enseñanzas en el laboratorio y por estar cuando más lo he necesitado.

Al personal del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB), en especial al grupo de Química del Estado Sólido Prof. Nieves Casañ, Prof. Amparo Fuertes, Dra. Rosa Palacín y Dr. Gerard Tobias por permitirme trabajar en sus laboratorios durante los primeros años y formar parte del grupo.

Al técnico del Institut Català de Nanociencia y Nanotecnologia (ICN2), en especial a Guillaume por su colaboración con las medidas de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). A la Dr. Belén Ballesteros y Marcos Rosado por su ayuda en las medidas de Microscopía Electrónica (TEM y SEM). A Pablo González del grupo Nanostructured Functional Materials por las medidas e interpretación de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Al personal de MATGAS, especialmente a Mar, Raúl y Abel por toda su colaboración durante la utilización de las instalaciones de sus laboratorios.

A mi familia por todo su amor incondicional, por ser mi pilar y sobre todo por enseñarme que 7.496 Km son nada.

A mi Esposo Eduard gracias por estar siempre a mi lado, por compartir este sueño conmigo y ser mi refugio en los momentos difíciles.

Me gustaría destacar que este trabajo ha sido posible gracias a la financiación recibida del programa de “Junta para la Ampliación de Estudios” (Programa JAE-PreDoc, 2009) del Consejo Superior de Investigación Científica, Ministerio de Economía y Competitividad.

RESUMEN

Baterías y supercondensadores son dos tipos de dispositivos de almacenamiento de energía con mecanismos y prestaciones complementarios. Las baterías, con mecanismos de reacciones redox faradaicas presentan alta densidad de energía y baja densidad de potencia mientras que el mecanismo electrostático de los supercondensadores (doble capa eléctrica) les confiere una alta densidad de potencia con densidad de energía limitada. El diseño de materiales y electrodos híbridos que combinen ambos mecanismos es una vía para la mejora simultánea de energía y potencia en un mismo dispositivo.

En este trabajo hemos explorado la síntesis, propiedades y aplicación de materiales híbridos basados en tres tipos de nanocarbones (carbón activado, AC; nanotubos de carbono multipared, MWNT's y óxido de grafeno reducido, RGO) con tres polioxometalatos electroactivos con la estructura de Keggin (ácido fosfomolíbdico $H_3PMo_{12}O_{40}$, ácido fosfovolfrámico $H_3PW_{12}O_{40}$ y ácido silicovolfrámico $H_4SiW_{12}O_{40}$). Los carbones aportan una matriz conductora con capacidad de almacenamiento de carga de tipo capacitivo (doble capa) mientras que los clústeres inorgánicos aportan su electroactividad molecular de tipo faradaico.

Nuestro trabajo ha permitido confirmar la hipótesis de trabajo inicial, es decir, que es posible llevar a cabo la síntesis de todas las distintas combinaciones de híbridos, dando lugar a materiales en los que los polioxometalatos se integran de forma permanente, si bien la incorporación de polioxometalatos alcanza concentraciones máximas distintas para cada carbón, en el orden AC > RGO > MWNT's. Cabe destacar que los mecanismos de incorporación de los polioxometalatos (POM's) varían dependiendo del tipo de nanocarbón usado de matriz. Mientras en los AC los POM's se incorporan por fisisorción en microporos de tamaño adecuado, en el caso del RGO los POM's se anclan mediante interacciones de tipo químico con los grupos polares oxigenados del carbón. La caracterización de los materiales híbridos preparados incluyó termogravimetría (ATG) estudio de la estructura (DRX) y microestructura (SEM, TEM), isotermas de adsorción, espectroscopías (FTIR, XPS, Raman en el caso del RGO), así como una sistemática caracterización electroquímica (CV, cronopotenciometría para ciclos de carga-descarga) en celdas de tres y de dos electrodos (dispositivos supercondensadores simétricos).

La mayor parte de los materiales estudiados dio lugar a electrodos con una combinación sinérgica de propiedades que incluyen una mayor densidad de energía y de potencia por unidad de volumen para los híbridos, en comparación con los nanocarbones correspondientes, con un rango accesible de potencial aumentado para el caso de los polioxovolframatos y capaces de ser sometidos a ciclos repetidos de carga y descarga de hasta decenas de miles de ciclos, con una ciclabilidad también mejorada respecto de los materiales de carbón en las mismas condiciones de ciclado. Nuestro trabajo muestra por tanto una vía hacia la mejora de las propiedades de almacenamiento de energía eléctrica mediante la hibridación de los materiales de electrodo que combinen componentes faradaicos con capacitivos ejemplificándolo con el uso de polioxometalatos y carbones que suponen una doble combinación sinérgica gracias a la combinación faradaica-capacitiva y a la contribución

de los carbones como matrices conductoras que hacen posible el aprovechamiento de la electroactividad de estos clústeres moleculares.

ABSTRACT

Batteries and supercapacitors are two types of energy storage devices with complementary working mechanisms and performances. Batteries feature a storage mechanism based on faradaic redox reactions and present high energy densities but low power densities. On the other hand, the electrostatic mechanism of double-layer supercapacitors provides high power densities but low energy densities. The design of hybrid electrode materials combining both mechanisms could be a practical way to improve simultaneously energy and power in one.

In this work we have explored the synthesis, properties and application of hybrid materials based on three types of nanocarbons (Activated Carbon, AC; Multiwalled Carbon nanotubes, MWNTs; and Reduced Graphene Oxide, RGO) with three electroactive polyoxometalates (POMs) with the well-known Keggin structure (phosphomolybdic acid $H_3PMo_{12}O_{40}$, phosphotungstic acid $H_3PW_{12}O_{40}$ and silicotungstic acid $H_4SiW_{12}O_{40}$). Carbons provide a conducting matrix with capacitive energy storage capabilities (double-layer) whereas the inorganic clusters provide their molecular faradaic electroactivity.

Our work has confirmed our initial working hypothesis, namely, that it was possible to synthesize all different hybrid combinations, leading to materials in which polyoxometalates are permanently integrated in each of the carbon matrices. The incorporation of POMs takes place though through different mechanisms and reaching maximum POMs concentration which are different for each carbon, following the order AC > RGO > MWNTs. Thus, in AC matrices, POMs are bound by physisorption processes in suitably sized micropores, whereas in RGO, POMs are anchored by chemical interactions with polar oxygenated groups present in the carbon. All the hybrid materials prepared were characterized by TGA, XRD, SEM, TEM, adsorption isotherms, spectroscopies (FTIR, XPS, Raman for RGO materials), as well as with systematic electrochemical studies (CV, charge-discharge cronopotentiometry) on three-electrode and two-electrode cells (symmetrical supercapacitor devices).

Most of the materials studied led to electrodes with a synergic combination of properties, including improved energy and power densities per unit volume in comparison with the parent nanocarbons, with an enhanced voltage range in the case of the polyoxotungstates and able to stand repeated charge-discharge cycles of up to tens of thousands (10^4) of cycles, much improved with respect to the pristine carbon matrices under the same cycling conditions. Thus, our work has shown a way towards improving energy storage properties through the hybridization of electrode materials combining faradaic and capacitive components. We have shown the possibilities of this approach using polyoxometalates and nanocarbons as case examples that in fact provide a double synergy, by combining faradaic and capacitive storage and by providing a conducting matrix (carbons) which makes possible the harnessing of the electroactivity of these molecular clusters.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN 1

1.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA 3

1.2. SUPERCONDENSADORES 5

1.3 MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE CARGA 6

1.3.1 Doble Capa Eléctrica 6

1.3.2 Pseudocapacidad 8

1.4. MATERIALES DE ELECTRODO 8

1.4.1. Materiales de Carbono 8

1.4.1.1. Carbón Activado 9

1.4.1.2. Nanotubos de Carbono 10

1.4.1.3. Grafeno y Óxido de Grafeno 11

1.4.2. Polímeros Conductores 12

1.4.3. Óxidos Metálicos 12

1.5. POLIOXOMETALATOS 13

OBJETIVO GENERAL 16

BIBLIOGRAFÍA 17

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES 25

2.1. MATERIALES DE CARBONO 27

2.1.1. Carbón Activado 27

2.1.2. Carbón Activado Modificado 27

2.1.2.1. Oxidación del Carbón Activado 28

2.1.1.2. Reactivación Química del Carbón Activado con Hidróxido de Potasio 28

2.1.2. Nanotubos de Carbono Multipared 29

2.1.2.1. Purificación de los Nanotubos de Carbono Multipared 29

2.1.3. Derivados del Grafeno 30

2.1.3.1. Síntesis del Óxido de Grafeno 30

2.1.3.2. Reducción Química del Óxido de Grafeno 30

2.1.3.3. Reducción Hidrotermal del Óxido de Grafeno 31

2.2. MATERIALES INORGÁNICOS 31

2.3. SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO - INORGÁNICO 32

2.3.1. Condiciones Normales, Presión y Temperatura Ambiente 32

2.3.2. Condiciones Hidrotermales 33

2.3.2.1. Tratamiento hidrotermal para las mezclas carbón activado comercial y nanotubos de carbono multipared – polioxometalatos 33

2.3.2.2. Tratamiento Hidrotermal para la Mezcla Óxido de Grafeno – Polioxometalatos 33

2.3.3. Nomenclatura empleada en los materiales híbridos 33
2.4. CARACTERIZACIÓN FISICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES 36
2.4.1. Análisis Químico - Físicos 36
2.4.1.1. Análisis Termogravimétrico 36
2.4.1.2. Análisis Elemental, determinación de Oxígeno 37
2.4.1.3. Valoración Potenciométrica 37
2.4.1.4. Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) 38
2.4.2. Caracterización Espectroscópica 39
2.4.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier 39
2.4.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X ((XPS) 39
2.4.2.3. Desorción Térmica Programada (TPD) 40
2.4.2.4. Espectroscopia Raman 40
2.4.2.5. Difracción de Rayos X (DRX) 41
2.4.3. Caracterización Microestructural 41
2.4.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) 41
2.4.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) 42
2.4.3.3. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) 42
2.4.4. Caracterización Textural 43
2.4.4.2. Adsorción Física de Gases 43
- Ecuación Brunauer-Emmett-Teller 45
- Ecuación Dubinin-Radushkevich 46
- Density Functional Theory (DFT) 47

2.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES 47
2.5.1. Preparación de los Electrodos 47
2.5.2. Ensamblaje de la Celda Electroquímica 48
2.5.2.1. Configuración en 3 Electrodos 48
2.5.2.2. Configuración en 2 Electrodos 48
2.5.3. Técnicas de Caracterización Electroquímica 49
2.5.3.1. Voltamperometría Cíclica (CV) 49
2.5.3.2. Cronopotenciometría Galvanostática (Ciclos de Carga - Descarga) 52
BIBLIOGRAFÍA 55
3.SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS 58
3.1. CARBÓN ACTIVADO – POLIOXOMETALATO 60
3.1.1. Carbón Activado – Ácido Fosfomolíbdico 60
3.1.1.1. Efecto de la Concentración de Polioxometalato 61
3.1.1.2. Efecto del Tiempo de Reacción 62
3.1.1.3. Efecto de la Temperatura de Reacción 64

3.1.1.4. Efecto de la Modificación de la Química Superficial del Carbón Activado 66
3.1.1.5. Efecto de la Textura Porosa del Carbón Activado 69
3.1.2. Carbón Activado – Ácido Fosfovolfrámico 70
3.1.2.1. Efecto de la concentración de polioxometalato 70
3.1.2.2. Efecto del tiempo de reacción 71
3.1.2.3. Efecto de la Modificación en la Química Superficial del Carbón Activado 72
3.1.2.4. Efecto de la Textura Porosa del Carbón Activado 73
3.1.3. Carbón Activado – Ácido Silicovolfrámico 74
3.1.3.1. Efecto de la Concentración del Polioxometalato 75
3.1.3.2. Efecto del Tiempo de Reacción 76
3.1.3.3. Efecto de la Modificación en la Química Superficial del Carbón Activado 77
3.1.3.4. Efecto de la Textura Porosa del Carbón Activado 78
3.1.4 Estudio comparativo de los materiales híbridos ACPOM 79
3.2. NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED – POLIOXOMETALATOS 83
3.2.1. Nanotubos de Carbono Multipared – Polioxometalatos 84
3.3. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO – POLIOXOMETALATOS 86
3.3.1. Tratamiento en Condiciones Normales de Reacción 87
3.3.2. Tratamientos en Condiciones Hidrotermales 88
3.4. CONCLUSIONES 93
BIBLIOGRAFÍA 94
4. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES 97
4.1. CARBÓN ACTIVADO – POLIOXOMETALATO 99
4.1.1. Carbón Activado – Polioxometalatos 99
4.1.1.1. Análisis Térmogravimétrico 99
4.1.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo 111
4.1.1.3. Valoraciones Potenciométricas 115
4.1.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X 117
4.1.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido 126
4.1.1.6. Difracción de Rayos X 129
4.1.1.7. Adsorción Física de Gases 130
4.1.2. Carbón Activado Oxidado - Polioxometalatos 143
4.1.2.1. Análisis Termogravimétrico. 143
4.1.2.2. Desorción a Temperatura Programada 149
4.1.2.3. Adsorción Física de Gases 153
4.1.3. Carbón Activado Reactivado – Polioxometalatos. 158
4.1.3.1. Análisis Termogravimétrico. 159
4.1.3.2. Desorción a Temperatura Programada 164

4.1.3.3. Adsorción Física de Gases....166
4.1.4. Resumen de la comparación de los diferentes materiales ACPOM....171
4.2. NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED – POLIOXOMETALATOS....172
4.2.1. Análisis Termogravimétrico. 172
4.2.2. Desorción a Temperatura Programada 177
4.2.3. Valoraciones Potenciométricas. 179
4.2.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X. 180
4.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución....183
4.2.6. Difracción de Rayos X....185
4.2.7. Adsorción Física de Gases 186
4.3. OXIDO DE GRAFENO REDUCIDO - POLIOXOMETALATOS. 189
4.3.1. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO. 189
4.3.1.1. Análisis Termogravimétrico. 189
4.3.1.2. Desorción Térmica Programada 190
4.3.1.3. Espectroscopia Raman 192
4.3.1.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X 193
4.3.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido....194
4.3.1.5. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. 194
4.4.2. Óxido de Grafeno Reducido – Polioxometalatos 195
4.4.2.1. Análisis Termogravimetrico 196
4.4.2.2. Espectroscopia Raman 198
4.4.2.3. Valoraciones Potenciométricas 199
4.4.2.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X 200
4.4.2.5. Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución. 204
4.4.2.6. Difracción de Rayos X 205
4.4.2.7. Adsorción Física de Gases....206
4.4. CONCLUSIONES....209
BIBLIOGRAFÍA....210
5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES....214
5.1. CARBÓN ACTIVADO – POLIOXOMETALATOS....216
5.1.1. Carbón Activado 217
5.1.1.1. Voltamperometría cíclica 217
5.1.1.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 218
5.1.2. Carbón Activado – Ácido Fosfomolíbdico 220
5.1.2.1. Voltamperometría cíclica 221
5.1.2.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 228
- Material híbrido ACPMo$_{12}$-1-0,5-25 231

- Material híbrido ACPMo$_{12}$-1-300-25 234
- Material híbrido ACPMo$_{12}$-1-1440-25 236
- Material híbrido ACPMo$_{12}$-10080-25 238

5.1.3. Carbón Activado – Ácido Fosfovolfrámico 243

5.1.3.1. Voltamperometría cíclica 243

5.1.3.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 246

5.1.4. Carbón Activado – Ácido Silicovolfrámico 250

5.1.4.1. Voltamperometría cíclica 251

5.1.4.2. cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 253

5.2. NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED – POLIOXOMETALATOS 256

5.2.1. Nanotubos de Carbono Multipared 257

5.2.1.1. Voltamperometría cíclica 257

5.2.1.1. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 257

5.3.1. Nanotubos de Carbono Multipared – Ácido Fosfomolíbdico 259

5.3.1.1. Voltamperometría cíclica 259

5.3.1.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 262

5.3. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO – POLIOXOMETALATOS 265

5.3.1. Óxido de Grafeno Reducido 265

5.3.1.1. Voltamperometría cíclica 265

5.3.1.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 267

5.3.2. Óxido de Grafeno Reducido – Ácido Fosfomolíbdico 269

5.3.2.1 Voltamperometría cíclica 269

5.3.2.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 271

5.3.3. Óxido de Grafeno Reducido – Ácido Fosfovolfrámico 273

5.3.2.1 Voltamperometría cíclica 274

5.3.2.2 Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga) 274

5.3.4. Óxido de Grafeno Reducido – Ácido Silicovolfrámico 278

5.3.3.1 Voltamperometría cíclica 278

5.3.3.2 Cronopotenciometría galvanostática (carga – descarga) 279

5.4. ENERGÍA Y POTENCIA 283

5.5. CONCLUSIONES 285

BIBLIOGRAFÍA 287

6. CONCLUSIONES GENERALES 290

7. PUBLICACIONES 296

8. APÉNDICE 299

INTRODUCCIÓN

Impulsado por el desarrollo socioeconómico y el aumento de la población mundial, el consumo energético ha ido creciendo sin cesar desde hace más de un siglo, con especial intensidad desde mitad del siglo XX. En la actualidad, los combustibles fósiles y sus derivados suponen la mayor parte del consumo energético global, incluida la generación de electricidad, lo que hace suponer que este recurso seguirá siendo utilizado durante muchos años pese a ser un bien con fecha de caducidad. Esta dependencia, sumada a la necesidad de reducir la contaminación medioambiental, producto de la combustión de los combustibles fósiles es la que promueve el desarrollo de nuevos sistemas de generación de energía que sean altamente eficientes, seguros y competitivos. En este sentido, el uso de fuentes de energía renovables puede contribuir a resolver los problemas ambientales manteniendo el ritmo del crecimiento mundial. Sin embargo, a pesar de las innumerables ventajas asociadas a las energías renovables su naturaleza discontinua y, en la mayoría de casos, dependiente de factores climáticos, hace que sea totalmente necesario disponer de sistemas de almacenamiento de energía que permitan obtener su máximo rendimiento y ofrecer continuidad en el suministro eléctrico. [1], [2] Por tal motivo, el almacenamiento de energía es uno de los aspectos clave para permitir la evolución de fuentes de energías renovables.

1.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Actualmente, las tecnologías que permiten una mayor capacidad de almacenar energía de forma centralizada son las centrales hidroeléctricas con bombeo. No obstante, en nuestra discusión dejaremos de lado este tipo de tecnologías y nos centraremos en las de almacenamiento electroquímico de energía, que están evolucionando desde aplicaciones de electrónica de consumo, de baja potencia, hacia otras de potencia intermedia relacionadas con las redes inteligentes y el almacenamiento distribuido. Estos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica se van a utilizar cada vez con mayor frecuencia en una gran variedad de aplicaciones: dispositivos de telecomunicaciones, sistemas de energía stand-by, vehículos eléctricos, entre otras. Las especificaciones para los distintos tipos de almacenamiento de energía se dan en términos de energía almacenada y potencia máxima, además del tamaño, peso, autonomía, coste de producción y vida útil.

Los dispositivos más comunes de almacenamiento de energía eléctrica son los condensadores y las baterías. Los primeros almacenan la energía eléctrica mediante un mecanismo electrostático debido a una separación de cargas. En pocas palabras, un condensador convencional consta de dos electrodos metálicos separados por un material dieléctrico y al aplicar una diferencia de potencial se crea una polarización superficial de dichos electrodos. Por su parte, el funcionamiento de las baterías se basa en procesos electroquímicos para el almacenamiento de energía, de manera que convierten la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de óxido-reducción que tiene lugar entre el ánodo y el cátodo que, separados mediante una membrana electrolítica, intercambian electrones a través del circuito eléctrico.

A nivel de aplicación, las baterías son los dispositivos de almacenamiento de energía por excelencia debido a su portabilidad y alta densidad de energía, y por ello, se han utilizado

en aplicaciones que requieren una alimentación de energía prolongada. Sin embargo, una de las limitaciones de estos dispositivos radica en su baja densidad de potencia, asociada a sus procesos de difusión iónica, de manera que no son adecuadas para aplicaciones que demanden una gran intensidad de corriente o liberación de potencia instantánea. Además, por el hecho de estar basadas en procesos químicos, la capacidad inicial se pierde al cabo de unos pocos miles de ciclos de carga – descarga debido a la degradación de los materiales, lo que implica que deben ser reemplazadas con cierta frecuencia. Por el contrario, los condensadores son capaces de proporcionar una densidad de potencia superior a las baterías, además de ser capaces de acumular energía eléctrica durante un número muy elevado de ciclos de carga – descarga, ya que los procesos electrostáticos no implican degradación de los electrodos. Sin embargo, los condensadores convencionales almacenan cantidades de energía extremadamente pequeñas. Los condensadores electroquímicos cubren el hueco cualitativo en términos de potencia y energía entre las baterías y los condensadores tradicionales. La Figura 1.1 representa el diagrama Ragone donde se comparan en función de la energía y potencia específica los diferentes dispositivos de almacenamiento y generación de energía más comunes.

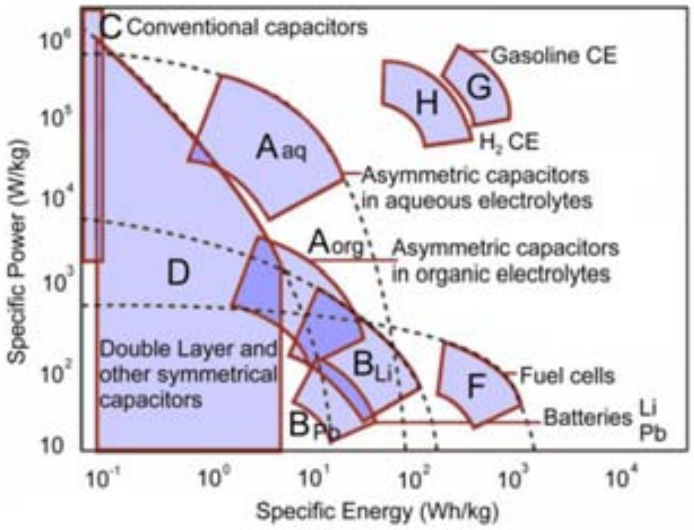

Figura 1.1 Diagrama Ragone de los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía. Adaptación de la referencia [3]

Un condensador electroquímico o supercondensador es un dispositivo de almacenamiento de energía que se asemeja en cierto sentido a una batería en su construcción; donde dos electrodos, separados por un material no conductor, están sumergidos en un electrolito. Su principio de funcionamiento es análogo al de los condensadores convencionales, en el que la energía es almacenada mediante campos electrostáticos que se generan cuando el electrodo y electrolito entran en contacto y se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, dando lugar a la separación de cargas de distintos signos en la interfase electrodo/electrolito, lo que conduce a la formación de la doble capa eléctrica. [4] La capacidad de almacenamiento de la carga se ve influenciada por las características de la celda electroquímica: tipo y superficie activa del material del electrodo, naturaleza del electrolito,

material de los colectores de corriente, entre otros. [4] Los supercondensadores son capaces de almacenar una mayor cantidad de energía que los condensadores convencionales debido a la utilización de materiales porosos de elevada área superficial, así como a la disminución de la distancia de separación entre las cargas de distinto signo, a expensas de una disminución de la potencia específica. Aun así, la densidad de potencia suministrada es superior a la ofrecida por las baterías y pilas de combustible (ver Figura 1.1).

1.2. SUPERCONDENSADORES

La capacidad (Faradios) de un condensador de doble capa eléctrica viene determinara por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Q}{V} \qquad \textbf{[1.1]}$$

donde Q es la carga que es capaz de almacenar el sistema electroquímico (culombios) y V es la diferencia de potencial aplicada (voltios). Por analogía con un condensador de placas paralelas, la capacidad también viene determinada por la siguiente expresión:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_o A}{d} \qquad \textbf{[1.2]}$$

donde *A* representa el área activa del electrodo y d la distancia de separación de carga. Épsilon es la permitividad relativa del medio y épsilon (cero) la permitividad del vacío. En un condensador de doble capa eléctrica (EDLC, por sus siglas en inglés) se da un doble efecto potenciador. Por una parte el gran aumento de A gracias a la utilización de materiales porosos de elevada área superficial. Pero además, la distancia de separación de carga, d, se reduce al mínimo que supone el espesor de la doble capa eléctrica, la cual tiene una dependencia con la concentración del electrolito y con el tamaño de los iones, pero que en general presenta valores alrededor de 5 – 10 Å para electrolitos concentrados.

Los materiales de electrodo más comúnmente empleados son materiales de carbono, óxidos de metales, polímeros conductores o composites formados por varios de estos materiales. Por su parte, el electrolito juega un papel determinante en el diseño del supercondensador ya que es su potencial de descomposición el que determina el máximo voltaje de operación del dispositivo. [5], [6] Los electrolitos pueden ser una disolución acuosa, orgánica o liquido iónico. Su elección dependerá del uso concreto del supercondensador, si bien los dos criterios principales serán la ventana de estabilidad electroquímica y su conductividad iónica. En general, los electrolitos orgánicos son empleados en aplicaciones que requieran un alta densidad de energía, mientras que la selección de electrolitos acuosos está relaciona con requisitos de elevada potencia. [7]

Adicionalmente, el comportamiento de un supercondesador también viene definido por la máxima energía expresada en Wh/Kg que es capaz de almacenar y la máxima potencia que puede suministrar (W/Kg), según las ecuaciones:

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad \textbf{[1.3]}$$

$$P = \frac{V^2}{4\,ESR} \quad \textbf{[1.4]}$$

donde V es el voltaje aplicado y ESR es la resistencia en serie equivalente del supercondensador la cual se ve afectada por: la resistencia eléctrica de los electrodos, la resistencia que se genera entre los electrodos y los colectores de corriente y la resistencia del electrolito (resistencia de los iones al movimiento en poros pequeños y al movimiento a través del separador. [8]

1.3 MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE CARGA

1.3.1 Doble Capa Eléctrica

El mecanismo de almacenamiento de energía para los EDLC's implica el reordenamiento inducido de las cargas en la superficie del electrodo y el electrolito, formándose así una interfase electrodo/electrolito tanto en el electrodo positivo como en el electrodo negativo. La formación de esta doble capa ocurre en un tiempo próximo a los 10^{-8} segundos, tiempo muy inferior al necesario para que se produzca muchas de las reacciones redox (10^{-2} – 10^{-4} segundos), por lo que tiene la capacidad de responder de manera rápida a variaciones del potencial. [3] De acuerdo con este mecanismo, los electrodos deben poseer una elevada área superficial con una adecuada distribución de tamaños de poros para permitir la adsorción y fácil difusión de los iones del electrolito además de una notable conductividad eléctrica y obtener así valores de almacenamiento de energía elevados. [9] De forma tradicional, los materiales de carbono de elevada área superficial, dado que son capaces de cumplir estos requisitos, se consideran los materiales modelo en la fabricación de EDLC´s.

La Figura 1.2 muestra un esquema básico de un EDLC el cual está constituido por dos electrodos impregnados de un electrolito, separados por una membrana de un material poroso inerte que permite el flujo de iones del electrolito y evita que se produzca un cortocircuito en el sistema. Cada electrodo a su vez se encuentra conectado a un colector de corriente.

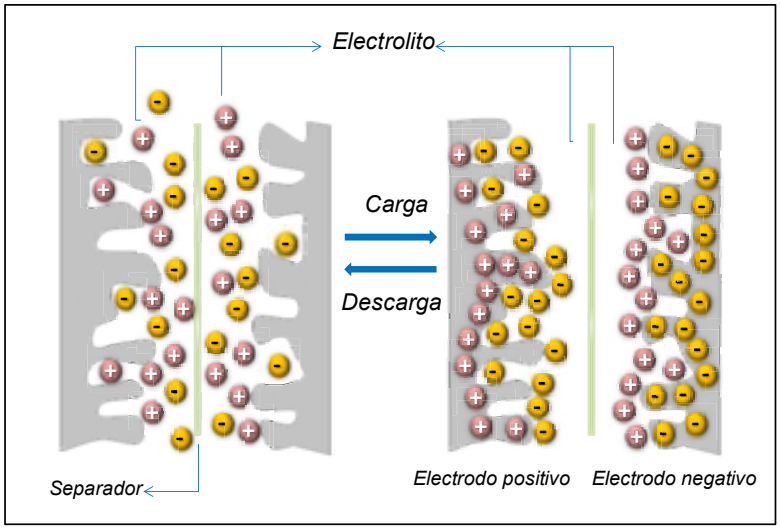

Figura 1.2 Principio básico de un condensador electroquímico de doble capa eléctrica en los estados de carga y descarga. Adaptación de la referencia [8]

En este tipo de dispositivo la formación de la doble capa ocurre en ambos electrodos, de manera que cada interfase electrodo/electrolito puede ser tratada como un condensador convencional, y la celda completa como la asociación de dos condensadores conectados en serie. Por lo que la capacidad de la celda (C) de un condensador electroquímico resulta relacionada con la capacidad de los electrodos individuales a través de la relación (la capacidad de cada electrodo, C_+ y C_-, está determinada por la ecuación 1.2):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \qquad \textbf{[1.5]}$$

De acuerdo con lo anterior, el empleo de materiales de elevada área superficial permitiría alcanzar mayores valores de capacidad. En este sentido, los materiales de carbono son, por excelencia, los materiales tradicionalmente empleados en la fabricación de EDLC's. Los carbones activados (AC), de gran porosidad fueron los primeros materiales empleados en la fabricación de EDLC's gracias a su excepcional combinación de propiedades como: i) bajo coste, ii) elevada área superficial, iii) gran disponibilidad [6], [9] y iv) elevada conductividad eléctrica. Posteriormente se desarrollaron carbones con diversas microestructuras y morfologías, como las microfibras de carbono. Más recientemente, el descubrimiento de nuevas formas alotrópicas del carbono, en especial los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno, han despertado grandes expectativas y han dado lugar a numerosos trabajos gracias a su dimensión nanométrica.

1.3.2 Pseudocapacidad

Además del mecanismo de almacenamiento de carga por parte de la doble capa eléctrica en los condensadores electroquímicos, existe el mecanismo de almacenamiento de carga mediante reacciones faradaicas, comúnmente denominada pseudocapacidad. La pseudocapacidad surge como consecuencia de la aparición de reacciones de transferencia de carga rápida y reversible mediante procesos faradaicos que implican tanto al electrodo como al electrolito, y en las cuales debido a razones termodinámicas, la carga necesaria para el desarrollo del proceso electródico es dependiente del potencial. [10]

Se distinguen tres tipos de procesos electroquímicos que pueden ser empleados en el desarrollo de fenómenos pseudocapacitivos: [10]

i) Debido a reacciones redox de materiales electroactivos (p.e óxidos metálicos) o de los grupos superficiales electroquímicamente activos presentes en la superficie de los electrodos de carbono.
ii) Los originados por procesos de electroadsorción como consecuencia de la quimisorción de iones o moléculas.
iii) Procesos de dopado/dedopado que tienen lugar en los polímeros eléctricamente conductores.

En general, ambos mecanismos de almacenamiento de energía, electrostático y faradaico, coexisten en un supercondesador, si bien siempre es uno de los dos el que determina su comportamiento global. En el caso de los condensadores basados en materiales de carbono predominará el mecanismo de la doble capa eléctrica, mientras que en el caso de condensadores con electrodos de metales de transición o poliméricos predominará lo procesos pseudocapacitivos.

1.4. MATERIALES DE ELECTRODO

1.4.1. Materiales de Carbono

El almacenamiento de carga en electrodos de carbón es predominantemente capacitivo, producto de la formación de la doble capa eléctrica, por lo que el empleo de materiales con una elevada área superficial favorece el aumento de la capacidad. En este sentido, los carbones activados son los materiales más empleados, sin embargo, en los últimos años materiales de carbono como grafeno [11], nanotubos [12], nanofibras [13], aerogeles [14] y xerogeles [15] de carbono han comenzado a ser candidatos a tener en cuenta para el almacenamiento de energía.

1.4.1.1. Carbón Activado

Los carbones activados son los más comúnmente utilizados como material de electrodo en supercondensadores, ya que son muy atractivos desde el punto de vista económico debido fundamentalmente al bajo coste de los precursores y a la gran madurez de su proceso de fabricación a escala industrial. En este tipo de materiales la carga se almacena por medio de la formación de la doble capa eléctrica, tal y como se ha descrito anteriormente. La síntesis de los carbones activados se lleva a cabo básicamente mediante dos procesos: la activación física y la activación química. La activación física involucra la carbonización de un precursor carbonoso seguido de la gasificación del material resultante o la directa activación del material de partida en presencia de agentes activantes como CO_2, vapor de agua o una combinación de ambos. Por otro lado, la activación química involucra la impregnación del material precursor con un agente químico y su posterior pirólisis, obteniéndose un material de porosidad más desarrollada y estructura más organizada. Entre los agentes activantes descritos para la activación química se encuentran: H_3PO_4, $ZnCl_2$ y compuestos de metales alcalinos. [16]–[19] En particular, la activación química con hidróxido potásico es una de las más empleadas en materiales de carbono para aplicaciones de almacenamiento de energía debido a la formación de una distribución de microporos bien definida y una elevada área superficial de hasta 3000 m^2/g. [20] En general, considerando el área superficial disponible electroquímicamente en los carbones activados y la cantidad de carga que puede ser acumulada en la doble capa eléctrica, los valores de capacidad específica (F/g) reportados puede llegar a exceder los 300 F/g. [21]–[23]

Teóricamente, cuanto mayor sea el área superficial específica del material de carbono, mayor es la capacidad de acumulación de carga en la interfase electrodo/electrolito (tal y como se deduce de la ecuación [1.2] anteriormente descrita). Sin embargo, diversos estudios señalan que no toda el área superficial contribuye a la formación de la doble capa. En líneas generales, se considera que los microporos (diámetro < 2nm) juegan un papel esencial en la formación de la doble capa, pero deben ser electroquímicamente accesibles a los iones del electrolito por lo que la presencia de mesoporos (diámetro entre 2 – 50 nm) es necesaria para una eficiente propagación de carga en todo el material del electrodo. [24] Recientemente, se ha descrito un notable incremento de la capacidad específica (F/g) con empleo de materiales de carbono con un tamaño de poro menor de 1 nm, [25]–[27] con un máximo para un tamaño de poro promedio de 0,7 nm para electrolitos acuosos y de 0,8 nm para electrolitos orgánicos. [28] Debido a que el tamaño de los cationes solvatados es mayor de 0,7 nm, los resultados sugieren que los iones desolvatados acceden al interior de los poros más pequeños. [29] Xu y colaboradores [30] han publicado un aumento de la capacidad en materiales de carbono con un tamaño de poro promedio de 0,55 nm en electrolito acuoso, mientras que la capacidad es muy pobre cuando se emplea electrolito orgánico, confirmando así lo descrito por otros autores donde el tamaño de poro debe ser cercano al tamaño de los iones desolvatados del electrolito. Estos resultados evidencian la necesidad de adaptar el tamaño de los poros del material del electrodo a las dimensiones de los iones de la solución utilizada como electrolito.

Dependiendo del tipo de precursor y/o las condiciones de preparación, los materiales de carbono pueden contener otros elementos. Los heteroátomos más comunes presentes en

las estructuras de carbón son: oxígeno, nitrógeno y azufre. Diversos autores señalan que la presencia de heteroátomos en la superficie del electrodo contribuye al aumento de la capacidad total debido a procesos de transferencia de carga a través de reacciones faradaicas, también conocidos como efectos pseudocapacitivos. Por otra parte la presencia de grupos polares asociados a la existencia de heteroatomos contribuye a aumentar localmente el carácter hidrofílico de los materiales de carbono mejorando la mojabilidad del electrodo, lo cual favorece la transferencia de iones. [31]–[33] En este sentido, la pseudocapacidad inducida por funcionalidades de oxígeno es el fenómeno más frecuente. Sin embargo, no todos los grupos funcionales contribuyen de manera positiva al aumento de la capacidad total. Los grupos funcionales que mejores prestaciones aportan son aquellos grupos oxigenados que desorben en forma de CO (p. ej. carbonilos y quinonas), mientras que aquellos que desorben como CO_2 (carácter ácido) no favorecen el aumento de capacidad. [34] Por otra parte, una incorporación excesiva de grupos funcionales oxigenados conduce a un aumento de la resistencia del electrodo muy significativa. Además, dado que las reacciones psuedocapacitivas no son tan estables como las electrostáticas, un aumento excesivo de grupos oxigenados conlleva supercondensadores con una estabilidad empobrecida. La naturaleza y concentración de grupos funcionales superficiales puede ser modificada a través de tratamientos térmicos o químicos. La oxidación a través del empleo de fases líquidas o gaseosas de naturaleza oxidante puede incrementar la concentración de grupos oxigenados en la superficie, mientras que el calentamiento en atmósfera inerte puede ayudar a selectivamente algunos de estos grupos. [35]

1.4.1.2. Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (CNT's) son una forma alotrópica del carbono con una estructura cilíndrica 1-D. Se han descrito dos tipos principales de CNT's: i) aquellos formados por una sola capa atómica, a modo de lámina de grafito enrollada sobre sí misma, denominados CNT's de pared simple, SWNT's, y ii) aquellos con una pared compuesta por dos o más capas grafíticas, equivalentes a dos o más nanotubos de capa única distribuidos de manera concéntrica, y que se denominan CNT's de pared múltiple, MWNT's. Las técnicas de preparación de estos materiales se pueden clasificar en tres fundamentalmente: deposición de vapor en fase química, ablación laser y descarga en arco eléctrico. En contraste con los carbones activados, los CNT's presentan una baja área superficial específica, baja densidad y mayor dificultad de síntesis. Sin embargo, su alta conductividad eléctrica y dimensión nanométrica permiten un rápido transporte de iones y, por lo tanto, una alta potencia, haciendo de estos materiales buenos candidatos para su empleo como electrodos en EDLC's. El empleo de MWNT's como electrodos en supercondensadores ha sido probado satisfactoriamente por multitud de autores [12], [36], [37] que han descrito capacidades de hasta 135 F/g en función del tipo de nanotubo y el tratamiento realizado. [12] Capacidades específicas más elevadas (180 F/g) se han descrito para SWNT's. [38] El carácter mesoporoso de los haces de CNTs juega un papel dominante en las propiedades electroquímicas de estos electrodos. Su enmarañada red y canal central abierto generan un fácil acceso de los iones a la interfase electrodo/electrolito. Además comparados con otros materiales de carbono los CNTs

tienen una elevada velocidad de transferencia electrónica. Por otro lado, la capacidad específica de estos materiales puede verse mejorada gracias a la introducción de procesos pseudocapacitivos por parte de polímeros conductores u óxidos metálicos, entre otros, para dar lugar a materiales de electrodo híbridos.

1.4.1.3. Grafeno y Óxido de Grafeno

El grafeno se puede definir como una lámina esencialmente bidimensional de grosor monoatómico, formada por una red hexagonal de átomos de carbono que se obtiene a partir del grafito. Se han descrito diversos métodos físicos de producción de láminas de grafeno, tales como el CVD (Chemical Vapor deposition) que dan lugar a materiales de alta calidad pero en cantidades exiguas. Por otra parte, existen métodos químicos capaces de producir cantidades mucho mayores, pero también con mayores defectos en su estructura y composición. Uno de los métodos químicos más habituales para su obtención parte de un tratamiento fuertemente oxidativo del grafito y su posterior reducción química. El papel principal de la oxidación es exfoliar los diferentes planos grafíticos, los cuales adquieren un carácter hidrofílico y por lo tanto dispersable en agua, mientras que la reducción permite quitar los grupos funcionales formados manteniendo la exfoliación. Un gran problema al que se enfrenta el óxido de grafeno obtenido de este modo hasta la fecha es su proceso de producción a gran escala y de hecho se sigue en la búsqueda de una solución que permita una producción factible y rentable a escala industrial, que dé lugar a materiales más puros y sin defectos y que lo haga de forma más benigna para el medio ambiente.

Debido a las extraordinarias propiedades del grafeno, que incluyen: i) alta estabilidad química, ii) elevada conductividad eléctrica y iii) elevada área superficial, el grafeno se está convirtiendo en un material muy interesante para aplicaciones de almacenamiento de energía.

El empleo de óxido de grafeno como material para electrodos en supercondesadores fue descrito por primera vez en 2008 por Vivekchand y col. [39] y Stoller y col. [11], en donde a partir de métodos químicos de oxidación y reducción obtuvieron materiales con capacidades específicas de 117 y 135 F/g en electrolitos acuosos y de 75 y 99 F/g en electrolitos orgánicos, respectivamente, basados en multicapas de grafeno. Se han publicado trabajos sobre electrodos de grafeno con mayor capacidad específica en electrolitos acuosos (205 F/g) [40] empleando el método químico para su fabricación. Recientemente, El-Kady y col. [41] han utilizado una unidad óptica estándar LightScribe DVD para llevar a cabo la reducción de las películas de óxido de grafito para producir grafeno. Los electrodos fabricados con este material exhiben una elevada capacidad específica que va desde 265 F/g en electrolito orgánico (ventana de potencial de 3 V) a 276 F/g medido en un líquido iónico como electrolito (ventana de potencial 4 V).

Sin embargo, en la práctica, aún no ha sido posible el desarrollo de todo el potencial que brinda el grafeno como electrodo en supercondensadores, dado que los valores de capacidad específica reportados se encuentran por debajo de los valores teóricos calculados (∼550 F/g). [41] Una de la razones de esta limitación es debido a la agregación o apilamiento

de las láminas de grafeno cuando son empacadas dentro de la estructura del electrodo, reduciendo así el área superficial activa del grafeno. Este apilamiento es causado por fuertes interacciones de Van Der Waals entre las láminas del material. [41], [42] Actualmente, un gran número de técnicas están siendo desarrolladas [43], entre ellas la síntesis de materiales híbridos empleando materiales pseudocapacitivos como: RuO_2 [44], $Ni(OH)_2$ [45], MnO [46], Co_3O_4 [47], MnO_2 [48], entre otros, con el fin de obtener nuevos materiales con efectos sinérgicos.

1.4.2. Polímeros Conductores

Los polímeros conductores son buenos candidatos como materiales para electrodo en supercondensadores debido a: i) fácil síntesis, ii) buena conductividad eléctrica, iii) elevada pseudocapacidad y iv) relativo bajo costo. [49] Los polímeros conductores más comúnmente usados son la polianilina (PAni), polipirrol (PPy) y poli [3,4-etilendioxitiofeno] (PEDOT), los cuales presentan una elevada capacidad específica. Se han llegado a publicar valores de hasta 775 F/g para la PAni, [50] 480 F/g para el PPy [51] y 210 F/g para el PEDOT. [52] Por otra parte este tipo de materiales presenta problemas específicos relacionados con sus propios procesos de intercalación. Así por ejemplo, los tres polímeros mencionados son de tipo p, es decir, son conductores tras un proceso de oxidación en el que sufren la inserción de aniones para compensar la carga positiva derivada de su dopaje oxidativo (con huecos). Pero además de los aniones incorporan moléculas de disolvente que inducen un notable aumento de volumen. Sus ciclos de carga-descarga se ven asociados de esta forma a expansiones y contracciones cíclicas que van en detrimento de la estabilidad estructural de los electrodos y limitan su ciclabilidad a largo plazo. Por este motivo, muchas investigaciones para la aplicación de polímeros conductores en supercondensadores van dirigidas hacia el estudio de electrodos compuestos por materiales capaces de ofrecer elevados valores de energía almacenada y la posibilidad de suministrar dicha energía durante un elevado número de ciclos, características que se pueden conseguir mediante la combinación de materiales de carbono poroso y polímeros conductores. [53]

1.4.3. Óxidos Metálicos

Comparándolo con los materiales de carbono, los óxidos metálicos exhiben una mayor capacidad de almacenamiento de energía. Cuando el óxido en cuestión presenta una baja resistencia, además de alta densidad de energía puede llegar a alcanzar una elevada potencia específica. El óxido de Rutenio (RuO_2) ha sido uno de los óxidos más ampliamente estudiados para su aplicación como electrodo en supercondensadores, la capacidad reportada del RuO_2 ha sido superior a los 500 - 800 F/g en electrolito acuoso. [54]–[56] Sin embargo su elevado coste representa una gran desventaja para la producción comercial de supercondensadores basados en RuO_2, relegándolo únicamente a aplicaciones de tipo aeroespacial. Otros óxidos metálicos que se han planteado como alternativa, son los óxidos de hierro, vanadio, manganeso y

cobalto, siendo los de MnO_2 los que están recibiendo mayor atención debido a su bajo coste y amplio potencial de trabajo comparado con otros óxidos metálicos. [57] Otra alternativa para aprovechar las ventajas que proporcionan estos materiales es la combinación con otro tipo de materiales, como materiales de carbono poroso o polímeros conductores, por ejemplo, bien sea formando un material compuesto o bien utilizando distintos materiales para el ánodo y el cátodo.

Una alternativa a los óxidos metálicos son los polioxometalatos (POM's), una clase de agregados moleculares o nanoclusters relacionados estructural y funcionalmente con los óxidos de metales de transición, con una química redox rápida y reversible que permite el almacenamiento de energía en procesos faradaicos sucesivos. A continuación se describen más detalladamente las características de los POM´s.

1.5. POLIOXOMETALATOS

Los polioxometalatos son una amplia familia de clusters aniónicos de óxidos metálicos de tamaño nanométrico, con estructuras y tamaños variados pero bien conocidos y que resultan de la condensación de aniones volframato, molibdato o vanadato, combinados en ocasiones con otros elementos. De entre esta amplia familia nos centraremos aquí en un tipo de heteropolianiones de molibdeno o volframio con la conocida estructura de Keggin (Figura 1.3), con un tamaño aproximado de 0,8 nm de diámetro [58] y una versátil química redox En particular, los POM's con estructura de Keggin empleados en este trabajo ($XM_{12}O_{40}^{n-}$,donde X: P,Si y M:Mo,W,V) ofrecen accesibilidad favorable a la transferencia de electrones debido a orbitales d vacios en la unión π metal – oxígeno. [59] La estructura se compone de un heteroátomo (en nuestro caso P o Si) rodeado por cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro. Dicho tetraedro ocupa el centro de la molecula y se encuentra confinado por cuatro grupos de tres unidades octaédricas de MO_6 unidos entre sí por los átomos de oxígeno adyacentes, Figura 1.3. [60]

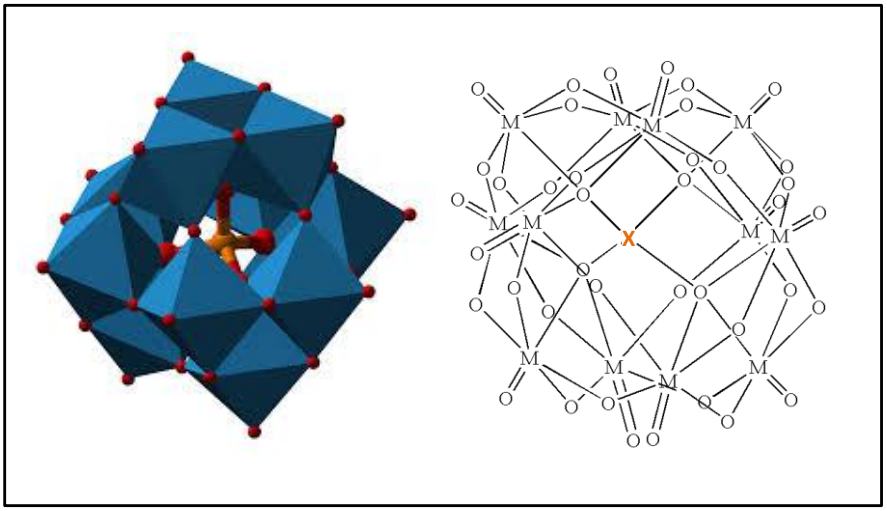

Figura 1.3 Estructura tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$

Entre las principales características de los POM's encontramos:

- Elevada estabilidad térmica,
- Gran solubilidad en medios acuosos y en disolventes orgánicos polares,
- Acidez tipo Brönsted,
- Variada química redox con una rápida y reversible transferencia multielectrónica, sin originar cambios estructurales.

Muchos polioxometalatos y en particular los heteropolianiones que se han empleado en el presente trabajo son capaces de aceptar electrones de forma reversible con procesos de protonación simultánea y por tanto son susceptibles de ser utilizados como materiales activos de electrodo para almacenamiento de energía. Sin embargo, debido precisamente a su dimensión nanométrica y naturaleza molecular son compuestos solubles en agua y disolventes orgánicos, solubilidad que en principio los descartaría como materiales de electrodo. Nuestra hipótesis de trabajo es la posibilidad de anclar o retener estos polioxometalatos en sustratos carbonosos como forma de utilizarlos como materiales electroactivos de electrodo en supercondensadores.

La adsorción de POM's sobre diversas superficies ha sido estudiada por diferentes autores desde un punto de vista de electroquímica fundamental o para uso como catalizadores o electrocatalizadores. Keita y col. estudiaron las propiedades electroquímicas y de transporte de masa durante ciclos voltamperométricos de POM's en una superficie de oro mediante el uso de una microbalanza de cuarzo observando una fácil adsorción [61]. Desde entonces la interacción de los POM's con otras superficies como Hg, carbón vítreo, grafito pirolítico, carbón activado, entre otros [62]–[66] ha sido estudiada observándose que en todos los casos son espontáneas e irreversibles, sin embargo, su naturaleza y extensión aún no es bien entendida, pudiendo estar impulsados por interacciones específicas entre los aniones y la superficie a través de un mecanismo de adsorción química. [62] En este sentido, Alcañiz-Monge y col. [67] estudiaron la adsorción del anión $PMo_{12}O_{40}^{-3}$ en una serie de carbones activados observando que sigue una tendencia similar a la de la adsorción física de N_2, donde la adsorción tiene lugar a concentraciones muy bajas alcanzando la saturación rápidamente cuando la concentración de la disolución se incrementa. Por otro lado, estos autores señalan una disminución del volumen de microporos (< 2nm) del carbón activado después de la impregnación con el anión. Esta reducción del volumen de microporos es más notoria en la zona de los supermicroporos (0,7 – 2 nm), por lo que la amplia área superficial y características del carbón activado favorece la incorporación de los aniones de POM's. La incorporación de POM's en diferentes matrices de carbono como: polímeros conductores [68], [69], nanotubos de carbono [70], [71] y más recientemente en óxido de grafeno [72]–[74] ha sido estudiada por diversos autores. Las aplicaciones de materiales con POM's abarcan un amplio campo de investigación como: catálisis, electrocatálisis, dispositivos electrocrómicos y fotoluminiscentes, entre otros. [75]

En el campo del almacenamiento de energía, los POM's constituyen una alternativa como materiales que proporcionan una capacidad adicional de almacenamiento gracias a sus

procesos faradaicos de oxidación-reducción. A través de la combinación de materiales de carbono y POM's, donde se aproveche la superficie, la conductividad y el almacenamiento de tipo capacitivo de los primeros y la actividad electroquímica de los últimos es posible el desarrollo de materiales de electrodo híbridos orgánico – inorgánicos con altas prestaciones para supercondensadores, siendo éste el objetivo principal de este trabajo de investigación. Sólo unos pocos ejemplos recientes se pueden encontrar en la literatura sobre la aplicación de materiales basados en POM's en supercondensadores. A continuación mostramos los ejemplos más relevantes.

La incorporación de POM's en matrices poliméricas como polianilina (PAni) reportada por Gómez-Romero y col. [76], con capacidades de 195 mF/cm^2 en una ventana de potencial de 0 – 0,5 V manteniendo un 90 – 85 % de la capacidad inicial después de 2.000 ciclos galvanostáticos. Empleando métodos de síntesis química, los mismos autores describieron la síntesis de materiales híbridos PAni/PMo_{12} y PEDOT/PMo_{12} con valores de capacidad de 168 F/g y 130 F/g, respectivamente [68]. En este mismo sentido, Suppes y col. [77] publicaron la síntesis de un material híbrido PPy-PMo_{12} que exhibe una capacidad específica de 210 F/g a una velocidad de barrido de 10 mV/s en H_2SO_4 0,5 M.

Otra clase de materiales híbridos estudiados en el área de los supercondensadores son los constituidos por CNT's y POM's; Cuentas-Gallegos y col. [78] describieron la síntesis y caracterización del material híbrido MWNT's/Cs-PMo_{12} con valores de capacidad de 285 F/g a bajas densidades de corriente (200 mA/g). Por otro lado, el grupo de Lian y col. han reportado la síntesis y caracterización de materiales híbridos: MWNT's/$SiMo_{12}$ y MWNT's/PMo_{12} [79]. A partir de la deposición de varias capas de POM sobre MWNT's previamente oxidados, MWNT's/$PMo_{10}V_2$, [80], se obtiene un incremento de hasta cinco veces la carga almacenada en comparación con el material de partida. Recientemente, estos mismos autores han descrito la modificación de electrodos de MWNT's empleando el mismo método, pero utilizando diferentes soluciones acuosas de diversos POM's, específicamente las combinaciones PMo_{12}/SiW_{12} y PMo_{12}/PW_{12} observando al igual que en los trabajos previos un aumento de la capacidad con respecto al material de partida, pero con características redox diferentes al comportamiento de los componentes puros [81].

Muy pocos estudios en la bibliografía han abordado el estudio de materiales híbridos de óxido de grafeno/POM's como electrodos para almacenamiento de energía. Wang y col. publicaron en 2013 la reducción electroquímica de óxido de grafeno (GO) asistida por $H_4SiW_{12}O_{40}$ seguida de la adsorción espontánea del anión en la matriz del rGO (óxido de grafeno reducido). Este nanocompuesto presenta una capacidad de 275 mAh/g como material activo del cátodo en baterías [82]. Más recientemente, Kume y col. [83] estudiaron las propiedades electroquímicas de nanohíbridos PMo_{12}/rGO como material activo del cátodo en baterías observando una mayor capacidad y una velocidad de carga/descarga más rápida que los materiales de partida y al ser comparado con el híbrido PMO_{12}/SWNT's. Hasta el momento, no se ha publicado el estudio de materiales híbridos POM/óxido de grafeno como material activo para electrodos en supercondensadores, estudio que constituye precisamente uno de los objetivos de esta Tesis tal y como se describe en el siguiente apartado. En todo caso, cabría destacar que la práctica totalidad de los trabajos en el tema genérico de materiales de carbón y polioxometalatos para almacenamiento de energía, que se citan en estos últimos párrafos,

han sido publicados muy recientemente, en su mayoría de forma simultánea a nuestros trabajos y publicaciones de esta Tesis.

OBJETIVO GENERAL

Como objetivo general de esta Tesis se planteó la investigación y el desarrollo de materiales nanocompuestos híbridos de base de carbono con polioxometalatos dirigidos a su aplicación como electrodos en supercondensadores. Con esta estrategia se pretendía llegar a conseguir combinaciones sinérgicas en las que el material de carbón aportase un soporte físico conductor con capacidad de almacenar energía mediante un mecanismo capacitivo de doble capa y el polioxometalato aportase una capacidad adicional de almacenamiento de tipo faradaico que pudiese dar lugar a una densidad de energía mejorada.

Para alcanzar dicho objetivo general se plantearon y se han llevado a cabo los siguientes objetivos específicos:

1.- *Síntesis de materiales híbridos de base de carbono – polioxometalatos*, para ello se seleccionaron tres tipos de materiales de carbono: carbón activado, nanotubos de carbono y óxido de grafeno; y tres polioxometalatos: ácido fosfomolíbdico, ácido fosfovolfrámico y ácido silicovolfrámico, todos con propiedades químicas y electroquímicas diferentes.

2.- En el proceso de preparación de los materiales están involucrados un gran número de factores, tales como la porosidad y química superficial del material de carbono utilizado como soporte, temperatura de reacción, concentración inicial del polioxometalato, método de incorporación, etc., por lo que en el segundo objetivo es el *estudio del efecto de las condiciones de reacción en la incorporación de polioxometalato en el material híbrido*. Para ello, tal y como se muestra en el Capítulo III se emplearon distintos tiempos de reacción, concentraciones iniciales de polioxometalato y temperaturas de reacción. En el caso del material carbón activado, éste se oxidó mediante distintos tratamientos y se reactivó a través del empleo de hidróxido potásico.

Por otro lado, en el Capítulo IV se presenta la caracterización química, estructural y textural de los diferentes materiales híbridos desarrollados.

3.- La *evaluación de la capacidad de almacenamiento de energía de una selección de los materiales híbridos* desarrollados en este trabajo constituye el tercer objetivo de esta investigación. Para ello, en el Capítulo V se presenta la caracterización electroquímica de estos materiales.

4.- Finalmente, el cuarto objetivo se basa en la *evaluación de la estabilidad y ciclabilidad de los materiales híbridos desarrollados como electrodos en supercondensadores en celdas simétricas,* también presentados en el Capítulo V.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. J. Hall and E. J. Bain, "Energy-storage technologies and electricity generation," *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4352–4355, 2008.

[2] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 6–7, pp. 1513–1522, 2009.

[3] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, Oct. 2004.

[4] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.

[5] A. Burke, "Ultracapacitors : why , how , and where is the technology," *J. Power Sources*, vol. 91, pp. 37 – 50, 2000.

[6] E. Frackowiak and F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 6, pp. 937–950, 2001.

[7] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors.," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, Apr. 2014.

[8] X. Li and B. Wei, "Supercapacitors based on nanostructured carbon," *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 159–173, Mar. 2013.

[9] R. Kotz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 2483–2498, 2000.

[10] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 66, no. 1–2, pp. 1–14, May 1997.

[11] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.

[12] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin, "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 15, p. 2421, 2000.

[13] C. Tran and V. Kalra, "Fabrication of porous carbon nanofibers with adjustable pore sizes as electrodes for supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 235, pp. 289–296, Aug. 2013.

[14] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 74–80, Apr. 1998.

[15] E. G. Calvo, C. O. Ania, L. Zubizarreta, J. A. Menéndez, and A. Arenillas, “Exploring New Routes in the Synthesis of Carbon Xerogels for Their Application in Electric Double-Layer Capacitors†,” *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3334–3339, 2010.

[16] A. Ould-Idriss, M. Stitou, E. M. Cuerda-Correa, C. Fernández-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco, and V. Gómez-Serrano, “Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H3PO4,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 2, pp. 261–265, Feb. 2011.

[17] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, a. Macías-García, and V. Gómez-Serrano, “Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 17, pp. 5980–5983, Jun. 2006.

[18] D. C. S. Azevedo, J. C. S. Araújo, M. Bastos-Neto, A. E. B. Torres, E. F. Jaguaribe, and C. L. Cavalcante, “Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 361–364, Mar. 2007.

[19] M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, “Role of chemical activation in the development of carbon porosity,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 15–25, Jul. 2004.

[20] J. Wang and S. Kaskel, “KOH activation of carbon-based materials for energy storage,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 23710–23725, 2012.

[21] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, J. M. Juarez-Galán, and F. Rodríguez-Reinoso, “Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons,” *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 719–724, Jun. 2006.

[22] B. Xu, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, and Y. Yang, “Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 504–509, Nov. 2010.

[23] C. Peng, X. Yan, R. Wang, J. Lang, Y. Ou, and Q. Xue, “Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 87, no. 2013, pp. 401–408, Jan. 2013.

[24] E. Frackowiak, “Carbon materials for supercapacitor application.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 15, pp. 1774–85, Apr. 2007.

[25] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, “Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer,” *Science (80-.).*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–3, Sep. 2006.

[26] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor,” *J. Am. Chem. Soc. Commun.*, vol. 130, pp. 2730–2731, 2008.

[27] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor,” *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 554–556, Mar. 2009.

[28] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Béguin, “Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 12, pp. 2498–2507, Oct. 2006.

[29] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, “Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory,” *Angew. Chemie*, vol. 120, no. 18, pp. 3440–3443, Apr. 2008.

[30] B. Xu, S. Hou, H. Duan, G. Cao, M. Chu, and Y. Yang, “Ultramicroporous carbon as electrode material for supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 228, no. 2013, pp. 193–197, Apr. 2013.

[31] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, and A. Oya, “Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 9, pp. 1765–1775, Jan. 2003.

[32] Y.-R. Nian and H. Teng, “Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 540, pp. 119–127, Jan. 2003.

[33] V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Béguin, and R. Santamaría, “Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 15, pp. 4969–4973, Apr. 2007.

[34] M. J. Bleda-Martínez, J. a. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, and a. Linares-Solano, “Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 13, pp. 2677–2684, Nov. 2005.

[35] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, and J. Orfao, “Modification of the surface chemistry of activated carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 9, pp. 1379–1389, 1999.

[36] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, “High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 11, pp. 1480 – 1482, 1997.

[37] J. . Chen, W. . Li, D. . Wang, S. . Yang, J. . Wen, and Z. . Ren, “Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 8, pp. 1193–1197, Jul. 2002.

[38] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J.-M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, and Y. H. Lee, “Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 387–392, 2001.

[39] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Graphene-based electrochemical supercapacitors," *J. Chem. Sci*, vol. 120, no. 1, pp. 9–13, 2008.

[40] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, and Y. Chen, "Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 30, pp. 13103–13107, Jul. 2009.

[41] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, "Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors," *Sci.* , vol. 335 , no. 6074 , pp. 1326–1330, Mar. 2012.

[42] J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, and M. Ye, "Synthesis of Amphiphilic Graphene Nanoplatelets," *Small*, vol. 5, no. 1, pp. 82–85, 2009.

[43] J. Li and M. Östling, "Prevention of Graphene Restacking for Performance Boost of Supercapacitors—A Review," *Crystals*, vol. 3, no. 1, pp. 163–190, Mar. 2013.

[44] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, and C. S. Ozkan, "Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 4, Mar. 2014.

[45] S. Min, C. Zhao, G. Chen, and X. Qian, "One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)2 films on nickel foam for high performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 115, no. 2014, pp. 155–164, Jan. 2014.

[46] D. Antiohos, K. Pingmuang, M. S. Romano, S. Beirne, T. Romeo, P. Aitchison, A. Minett, G. Wallace, S. Phanichphant, and J. Chen, "Manganosite–microwave exfoliated graphene oxide composites for asymmetric supercapacitor device applications," *Electrochim. Acta*, vol. 101, pp. 99–108, Jul. 2012.

[47] Z. Song, Y. Zhang, W. Liu, S. Zhang, G. Liu, H. Chen, and J. Qiu, "Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of Co3O4/reduced graphene oxide nanosheet composites for supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 120–126, Dec. 2013.

[48] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, "Graphene Oxide - MnO2 Nanocomposites for Supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2822 – 2830, 2010.

[49] G. a. Snook, P. Kao, and A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, Jan. 2011.

[50] V. Gupta and N. Miura, "High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 12, pp. 1466–1469, Jun. 2006.

[51] L.-Z. Fan and J. Maier, "High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 6, pp. 937–940, Jun. 2006.

[52] Y. Xu, J. Wang, W. Sun, and S. Wang, "Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composites," *J. Power Sources*, vol. 159, no. 1, pp. 370–373, Sep. 2006.

[53] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, and G. Z. Chen, "Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors," *Prog. Nat. Sci.*, vol. 18, no. 7, pp. 777–788, Jul. 2008.

[54] J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, "Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 142 , no. 8 , pp. 2699–2703, Aug. 1995.

[55] B.-O. Park, C. . Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung, and O.-S. Joo, "Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes—effect of film thickness," *J. Power Sources*, vol. 134, no. 1, pp. 148–152, Jul. 2004.

[56] I.-H. Kim and K.-B. Kim, "Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 153 , no. 2 , pp. A383–A389, Feb. 2006.

[57] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, "Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte," *J. Solid State Chem.*, vol. 144, no. 1, pp. 220–223, Apr. 1999.

[58] M. S. Kaba, I. K. Song, D. C. Duncan, C. L. Hill, and M. a. Barteau, "Molecular Shapes, Orientation, and Packing of Polyoxometalate Arrays Imaged by Scanning Tunneling Microscopy.," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 3, pp. 398–406, Feb. 1998.

[59] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Berlin: Springer, 1983.

[60] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions.," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–198, Feb. 1998.

[61] B. Keita, L. Nadjo, D. Belanger, C. P. Wilde, and M. Hilaire, "Electrochemical quartz crystal microbalance: evidence for the adsorption of heteropoly and isopoly anions on gold electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 384, no. 1–2, pp. 155–169, Mar. 1995.

[62] M. A. A. Schwegler, P. Vinke, M. van der Eijk, and H. van Bekkum, "Activated carbon as a support for heteropolyanion catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 80, no. 1, pp. 41–57, Jan. 1992.

[63] C. Rong and F. C. Anson, "Spontaneous adsorption of heteropolytungstates and heteropolymolybdates on the surfaces of solid electrodes and the electrocatalytic activity of the adsorbed anions," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 242, pp. 11–16, 1996.

[64] A. Kuhn, N. Mano, and C. Vidal, "Polyoxometalate modified electrodes: from a monolayer to multilayer structures," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 462, no. 2, pp. 187–194, Feb. 1999.

[65] D. Martel and M. Gross, "Electrochemical study of multilayer films built on glassy carbon electrode with polyoxometalate anions and two multi-charged molecular cationic species," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 3, pp. 421–429, Jul. 2006.

[66] S. Choi and J. Kim, "Adsorption Properties of Keggin-type Polyoxometalates on Carbon Based Electrode Surfaces and Their Electrocatalytic Activities," *Bull. Korean Chem. Soc*, vol. 30, no. 4, pp. 810–816, 2009.

[67] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, S. Parres-Esclapez, and J. a. Maciá-Agulló, “Influence of microporosity of activated carbons as a support of polyoxometalates,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, no. 3, pp. 440–446, Nov. 2008.

[68] J. Vaillant, M. Lira-Cantu, K. Cuentas-Gallegos, N. Casañ-Pastor, and P. Gómez-Romero, “Chemical synthesis of hybrid materials based on PAni and PEDOT with polyoxometalates for electrochemical supercapacitors,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 34, no. 2–4, pp. 147–159, Jul. 2006.

[69] M. Lira-Cantú and P. Gómez-Romero, “Electrochemical and Chemical Syntheses of the Hybrid Organic - Inorganic Electroactive Material Formed by Phosphomolybdate and Polyaniline. Application as cation-insertion electrodes,” *Chem. Mater.*, vol. 4756, no. 6, pp. 698–704, 1998.

[70] A. K. Cuentas-Gallegos, R. Martínez-Rosales, M. E. Rincón, G. A. Hirata, and G. Orozco, “Design of hybrid materials based on carbon nanotubes and polyoxometalates,” *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 29, no. 1, pp. 126–133, Oct. 2006.

[71] Z. Kang, Y. Liu, C. H. A. Tsang, D. D. D. Ma, E. Wang, and S.-T. Lee, “Heteropolyacid-assisted fabrication of carbon nanostructures under ambient conditions.,” *Chem. Commun.*, pp. 413–415, Jan. 2009.

[72] J.-P. Tessonnier, S. Goubert-renaudin, S. Alia, Y. Yan, and M. A. Barteau, “Structure, Stability, and Electronic Interactions of Polyoxometalates on Functionalized Graphene Sheets,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 393–402, 2013.

[73] Y. Kim and S. Shanmugam, “Polyoxometalate-reduced graphene oxide hybrid catalyst: synthesis, structure, and electrochemical properties.,” *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 12197–204, Nov. 2013.

[74] D. Zhou and B.-H. Han, “Graphene-Based Nanoporous Materials Assembled by Mediation of Polyoxometalate Nanoparticles,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 16, pp. 2717–2722, Aug. 2010.

[75] S. Liu and Z. Tang, “Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects,” *Nano Today*, vol. 5, no. 4, pp. 267–281, Aug. 2010.

[76] P. Gómez-Romero, M. Chojak, K. Cuentas-Gallegos, J. A. Asensio, P. J. Kulesza, N. Casañ-Pastor, and M. Lira-Cantú, “Hybrid organic–inorganic nanocomposite materials for application in solid state electrochemical supercapacitors,” *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 2, pp. 149–153, Feb. 2003.

[77] G. M. Suppes, B. a Deore, and M. S. Freund, “Porous conducting polymer/heteropolyoxometalate hybrid material for electrochemical supercapacitor applications.,” *Langmuir*, vol. 24, no. 3, pp. 1064–9, Feb. 2008.

[78] A. K. Cuentas-Gallegos, R. Martínez-Rosales, M. Baibarac, P. Gómez-Romero, and M. E. Rincón, “Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 8, pp. 2088–2092, 2007.

[79] T. Akter, K. Hu, and K. Lian, “Investigations of multilayer polyoxometalates-modified carbon nanotubes for electrochemical capacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 14, pp. 4966–4971, May 2011.

[80] G. Bajwa, M. Genovese, and K. Lian, “Multilayer Polyoxometalates-Carbon Nanotube Composites for Electrochemical Capacitors,” *J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 10, pp. M3046–M3050, Aug. 2013.

[81] M. Genovese and K. Lian, “Pseudocapacitive behavior of Keggin type polyoxometalate mixtures,” *Electrochem. commun.*, vol. 43, pp. 60–62, Jun. 2014.

[82] S. Wang, H. Li, S. Li, F. Liu, D. Wu, X. Feng, and L. Wu, “Electrochemical-reduction-assisted assembly of a polyoxometalate/graphene nanocomposite and its enhanced lithium-storage performance.,” *Chem. A Eur. J.*, vol. 19, no. 33, pp. 10895–10902, Aug. 2013.

[83] K. Kume, N. Kawasaki, H. Wang, T. Yamada, H. Yoshikawa, and K. Awaga, “Enhanced capacitor effects in polyoxometalate/graphene nanohybrid materials: a synergetic approach to high performance energy storage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 11, pp. 3801 – 3807, 2014.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe el procedimiento experimental empleado para la síntesis de los diferentes materiales estudiados en esta tesis doctoral, así como la metodología empleada para los ensayos de dichos materiales como electrodos en supercondensadores.

El capítulo se estructura en tres subcapítulos: i) descripción de los materiales de partida empleados en la síntesis de materiales híbridos y la metodología experimental utilizada para dicha síntesis; ii) técnicas de caracterización físico-química utilizadas para el estudio de los materiales híbridos y, finalmente iii) técnicas de caracterización electroquímica utilizadas en la evaluación de los materiales como electrodos en supercondensadores.

2.1. MATERIALES DE CARBONO

Los materiales híbridos preparados en este trabajo se obtuvieron a partir de un material de carbono y un polioxometalato como material inorgánico.

Como materiales de carbono se emplearon: carbón activado, nanotubos de carbono multipared y óxido de grafeno reducido. El carbón activado fue sometido a diferentes tratamientos con la finalidad de modificar químicamente su superficie y textura porosa.

A continuación se describen cada uno de los materiales de carbón empleados.

2.1.1. Carbón Activado

Uno de los materiales de carbono empleado en la preparación de los materiales híbridos, ha sido el carbón activado NORIT DLC SUPER 30 (AC) comercializado por la empresa CABOT NORIT ACTIVATED CARBON®. La elección de este adsorbente se basó en sus adecuadas características químicas y texturales para su utilización como material de electrodo en supercondensadores de doble capa eléctrica, siendo éste el nicho de mercado hacia donde la empresa enfoca su comercialización.

En una primera aproximación se utilizó el carbón activado NORIT DLC SUPER 30 sin ningún tipo de tratamiento previo. Sin embargo, con la intención de estudiar la influencia del contenido de funcionalidades oxigenadas y textura porosa en la incorporación del material inorgánico, el AC fue sometido a diferentes procedimientos experimentales para modificar las ya mencionadas características.

2.1.2. Carbón Activado Modificado

El material de partida fue modificado con la intención de aumentar la cantidad de funcionalidades oxigenadas y modificar sus propiedades texturales. El procedimiento experimental llevado a cabo para cada tipo de modificación se presenta a continuación.

2.1.2.1. Oxidación del Carbón Activado

El carbón activado fue tratado con diversos agentes oxidantes: HNO_3, H_2SO_4 y H_2O_2 con la intención de aumentar la concentración de funcionalidades oxigenadas [1], [2] en la superficie del material de acuerdo a sus características y a las condiciones del proceso. La selección de estas condiciones de oxidación se realizó en función de diversos métodos encontrados en la bibliografía como efectivos para la incorporación de oxígeno en materiales de carbono. En la siguiente Tabla se resumen las condiciones del tratamiento empleado para cada uno de los agentes oxidantes:

Tabla 2.1 Condiciones de reacción en los procesos de oxidación del carbón activado

AGENTE OXIDANTE	CANTIDAD (mL)	CARBÓN (g)	TEMPERATURA DE REACCIÓN (°C)	CONDICIONES DE REACCIÓN	NOMENCLATURA
HNO_3 (2,5 M)	250	2,500	80 °C	Reflujo - 20h	$ACHNO_3$
H_2SO_4 (2,5 M)	250	2,500	80 °C	Reflujo - 0,5h	ACH_2SO_4-0,5
H_2SO_4 (2,5 M)	250	2,500	80 °C	Reflujo - 5h	ACH_2SO_4 - 5
H_2O_2 (30% v/v)	20	2,000	25 °C	Agitación - 48h	ACHRT
H_2O_2 (30% v/v)	20	2,000	80 °C	Reflujo - 48h	ACH80
H_2O_2 (30% v/v)	100	1,000	25 °C	Agitación - 48h	ACHRT100

Finalizado el proceso de oxidación de todas las muestras, estas fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro, posteriormente fueron filtradas y secadas en una estufa de vacío a 80 °C durante 24h.

2.1.1.2. Reactivación Química del Carbón Activado con Hidróxido de Potasio

La reactivación del carbón activado se lleva a cabo con la intención de aumentar su porosidad y área superficial [3], [4] y evaluar su influencia en el proceso de incorporación de los polioxometalatos. Para este estudio, se empleó hidróxido potásico (KOH) (*Sigma - Aldrich*) como agente activante.

El carbón activado y el KOH se mezclaron homogéneamente en un mortero de ágata y posteriormente la mezcla se trasvasó a una navecilla cerámica. Dicha navecilla se introdujo en un horno tubular con tubo cerámico y controlador de temperatura digital. La velocidad de

calentamiento empleada fue de 2 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 650 °C durante 1h bajo un flujo de nitrógeno (100 mL/min). El proceso de enfriamiento también se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno. Una vez alcanzada la temperatura ambiente la muestra se lavó con etanol y posteriormente fue neutralizada con 220 mL de una solución de HCl 1M en reflujo a 85 °C durante 1h para eliminar los restos de agente activante. Finalizado este proceso de neutralización la muestra fue filtrada y lavada con agua destilada hasta pH neutro. El sólido obtenido se secó en una estufa de vacío por un período de 24h a 80 °C.

Para el proceso de activación se ensayaron tres relaciones AC:KOH 1:1, 1:2, 1:3, siendo nombrados los materiales obtenidos ACK1, ACK2 y ACK3, respectivamente.

2.1.2. Nanotubos de Carbono Multipared

Los nanotubos de carbono multipared (MWNT's, por sus siglas en inglés) reúnen diversas características como: elevada área superficial, enmarañada red, porosidad, buena conductividad, estabilidad química y bajo coste relativo que hacen de ellos buenos candidatos como electrodos en supercondensadores. [5], [6]

Los nanotubos de carbono estudiados en este trabajo fueron adquiridos de *Sigma - Aldrich* y sintetizados por el método CoMoCAT® (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*).

Antes de utilizar este material como adsorbente en la síntesis de materiales híbridos, se procedió a la purificación de los mismos.

2.1.2.1. Purificación de los Nanotubos de Carbono Multipared

Con la intención de eliminar las posibles impurezas remanentes de la síntesis de los nanotubos de carbono se realizó su purificación siguiendo la metodología descrita por Ling y colaboradores [7], donde 3 g de MWNT's fueron calentados en un horno horizontal con tubo cerámico y controlador de temperatura digital a 400 °C durante 4h bajo una atmósfera de aire con un flujo de 100 mL/min, con la finalidad de eliminar parte del carbón amorfo y oxidar parcialmente el catalizador. Este material fue nombrado MWNT's-I. Posteriormente, 1 g de MWNT's-I fue tratado con 250 mL de una solución 3M de HNO_3 a 80 °C en reflujo durante 24h, para eliminar completamente las trazas de carbón amorfo y del catalizador, además de crear grupos funcionales en la superficie de los MWNTs. Finalizado el tiempo de reacción la muestra fue filtrada y lavada con agua destilada hasta pH neutro, posteriormente fue secada en una estufa de vacío a 80 °C durante 24h, este material fue denominado MWNT's-II. Finalmente, 1 g de MWNT's-II fue tratado con 200 mL de una solución 6M de HCl por 6h a 100 °C con la finalidad de limpiar los posibles restos del catalizador. El procedimiento de lavado y secado de la muestra MWNT's-III es igual al descrito para las muestras MWNT's-I y II.

2.1.3. Derivados del Grafeno

De forma similar a los nanotubos de carbono, el grafeno se ha convertido en una de las nuevas formas alotrópicas de carbono que ha suscitado mayores expectativas en torno a su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía y en particular en supercondensadores. En este sentido se planteó su uso y modificación con polioxometalatos partiendo de materiales preparados por vía química, que consiste en la oxidación del grafito y la posterior reducción del óxido de grafeno formado.

2.1.3.1. Síntesis del Óxido de Grafeno

La síntesis del óxido de grafeno (GO) fue realizada siguiendo la metodología de Hummers modificada. [8], [9] 5 g de grafito (polvo, tamaño de partícula < 20 μm, *Sigma - Aldrich*) se mezclaron con 6 g de KNO_3 en 230 mL de H_2SO_4 concentrado en agitación por 10 minutos a temperatura ambiente. Trascurrido este tiempo se añadió cuidadosamente 30 g de $KMnO_4$ y se dejó en agitación durante 5h a 35 °C. Finalizado este tiempo se agregó gota a gota 80 mL de agua destilada, dejando la suspensión en agitación durante toda la noche. Posteriormente se añadió 8 mL de H_2O_2 (30 % v/v) y 200 mL de agua destilada. La suspensión marrón oscura obtenida de óxido de grafeno se dializó durante 3 semanas con agua destilada hasta obtener pH neutro (pH 6,5 aproximadamente). Las membranas de diálisis empleadas fueron adquiridas por *SpectrumLabs®* modelo spectra/Por 3 con MWCO (Molecular Weight Cut-off, por sus siglas en inglés) de 3,5 kD. Para completar la exfoliación del GO se llevó a cabo un tratamiento por ultrasonidos empleando una sonda ultrasonicador de Columbia International durante un período de 15 minutos bajo las siguientes condiciones: 1s on – 1s off a una potencia de 500 W.

La dispersión obtenida presentó una composición de 10 mg GO/L suspensión, determinada a partir de medidas volumétricas y de peso. Para ello se midió con una pipeta volumétrica 10 mL ± 0,04 mL de la suspensión de GO y posteriormente esta cantidad de suspensión fue pesada en una balanza con apreciación de 0,0001 g. La suspensión de GO medida se colocó en una estufa de vacío a 80 °C durante 48h con la intensión de eliminar toda el agua. Trascurrido este tiempo el sólido remanente fue pesado y a partir de este valor y con el volumen inicial medido se calculó la composición de la suspensión de GO.

2.1.3.2. Reducción Química del Óxido de Grafeno

La reducción química del óxido de grafeno se hizo en presencia de hidracina (N_2H_4, 80% v/v en agua, *Sigma - Aldrich*). En un vaso de precipitados se agregó 40 mL de la suspensión de GO anteriormente descrita, 20 mL de agua destilada y 8 mL de hidracina. Se emplearon tres concentraciones de hidracina con la finalidad de evaluar el efecto de la oxidación del óxido de

grafeno reducido en la incorporación del material inorgánico, las concentraciones de hidracina utilizadas fueron: 50, 30, 10 % v/v. La mezcla se colocó en un baño de ultrasonidos de baja potencia durante 3h tras lo cual se dejó en reposo durante toda una noche. El sólido negro obtenido fue lavado con agua destilada hasta pH neutro. Seguidamente, se lavó con etanol al 96 % y se secó en una estufa durante 48h a 50 °C. El óxido de grafeno reducido mediante este método se denominó CRGOXX siendo XX= 50, 30, 10, que corresponden a las concentraciones de hidracina empleada: 50, 30 y 10 % v/v respectivamente.

2.1.3.3. Reducción Hidrotermal del Óxido de Grafeno

En un frasco Pyrex de 50 mL de capacidad y con tapón de rosca (tipo red-cap, que soporta temperaturas hasta 160 °C) se colocó 30 mL de la suspensión de óxido de grafeno y 10 mL de agua destilada. La mezcla se calentó en una estufa a 120 °C durante 24h. El sólido obtenido se lavó por triplicado con agua destilada hasta pH neutro y un último lavado con etanol al 96 %. La muestra fue secada en una estufa a 50 °C durante 48h. El óxido de grafeno reducido en estas condiciones fue nombrado HT-RGO.

2.2. MATERIALES INORGÁNICOS

Tres tipos de polioxometalatos (POM's) han sido empleados en este trabajo como materiales que proporcionan una capacidad adicional de almacenamiento de energía gracias a sus procesos faradaicos de oxidación-reducción. Los POM's estudiados fueron: $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$, $H_3PW_{12}O_{40.}xH_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40.}xH_2O$, todos con estructura de Keggin (Capítulo I, Fig. 1.3), adquiridos en *Sigma – Aldrich*. En la Tabla 2.2 se resumen algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 2.2 Propiedades Fisicoquímicas de los Heteropoliácidos.

ÁCIDO	PESO MOLECULAR ANHIDRO (g/mol)	CONSTANTE DE DISOCIACIÓN EN ACETONA A 25 °C [10]			POTENCIAL DE REDUCCIÓN [11], [12] (V vs SCE)
		pK1	pK2	pK3	
$H_3PMo_{12}O_{40}$	1825,25	2,0	3,6	5,3	+0,271[a]
$H_3PW_{12}O_{40}$	2880,05	1,6	3,0	4,0	-0,023[b]
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2877,28	2,0	3,6	5,3	-0,228[b]

Electrolito acuoso: [a]0,5M H_2SO_4 [b]1M H_2SO_4

Mediante análisis termogravimétrico se determinó la cantidad de agua de hidratación de estos POM's obteniendo las siguientes fórmulas moleculares: $H_3PMo_{12}O_{40}.13H_2O$ (PMo_{12}), $H_3PW_{12}O_{40}.7H_2O$ (PW_{12}), $H_4SiW_{12}O_{40}.16H_2O$ (SiW_{12}).

Para la incorporación de los diferentes POM's se preparó una disolución inicial de 10 mM de concentración de cada uno de los POM's y a partir de esta disolución se tomaron las alícuotas necesarias para obtener las diferentes concentraciones iniciales de trabajo. A lo largo del trabajo se presentan los resultados de concentración en unidades de mmol POM's/g de AC.

2.3. SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO - INORGÁNICO

Se llevaron a cabo dos vías de incorporación del material inorgánico sobre la matriz carbonosa: i) condiciones normales (presión y temperatura ambiente) y ii) condiciones hidrotermales.

2.3.1. Condiciones Normales, Presión y Temperatura Ambiente

La metodología empleada para la incorporación del material inorgánico en el sustrato carbonoso está basada en los resultados publicados por Alcañiz-Monge y colaboradores, [13] donde estudiaron la incorporación de PMo_{12} en diferentes matrices de carbono a través de una variedad de concentraciones iniciales. Con nuestra investigación se pretende realizar un trabajo más exhaustivo que complemente las conclusiones obtenidas por estos autores, mediante el empleo de tres polioxometalatos de diferentes propiedades químicas, matrices de carbono variadas, además del estudio de la influencia de diferentes parámetros de reacción. Dirigidos a su aplicación como electrodos en supercondensadores.

La incorporación del material inorgánico en el sustrato carbonoso se realizó a partir de la mezcla de una solución acuosa del respectivo polioxometalato con el material de carbono en suspensión y con agitación constante durante tiempos variables. Transcurrido el tiempo de reacción determinado, el sólido obtenido fue lavado con agua mili-Q hasta pH neutro. Las muestras resultantes ACPOM's fueron secadas en una estufa de vacio a 80 °C durante 24h. En el caso de las muestras de CRGOXXPOM's y MWNT's POM's el último lavado se realizó con etanol al 96 % y las muestras se secaron en una estufa a 50 °C durante 48h.

En una primera aproximación, la cantidad de material inorgánico incorporado en la matriz carbonosa fue determinada por diferencia de peso entre el peso del material de carbono inicial y tras la incorporación del polioxometalato. Sin embargo, con la intención de tener un resultado más exacto se realizaron medidas de análisis termogravimétrico, empleando las condiciones que se describirán más adelante.

En los materiales de sustrato carbonoso AC diferentes variables fueron estudiadas, tales como la influencia del tiempo de reacción, temperatura y concentración de la solución de polioxometalato.

2.3.2. Condiciones Hidrotermales

Para la incorporación de los materiales inorgánicos en los materiales de carbono se evaluó una metodología hidrotermal, siguiendo las condiciones que se detallan a continuación para los distintos tipos de materiales de carbono.

2.3.2.1. Tratamiento hidrotermal para las mezclas carbón activado comercial y nanotubos de carbono multipared – polioxometalatos

En un frasco Pyrex con tapa de rosca se colocaron 10 mL de una solución acuosa 10mM del respectivo polioxometalato, 10 mL de H_2O y 0,1 g del material de carbono. La mezcla fue colocada en una estufa a 120 °C por 24h. Finalizado este tiempo, el sólido obtenido fue lavado con agua mili-Q hasta pH neutro, para la serie MWNT's POM el último lavado se realizó con etanol al 96 %. Finalizado el lavado, las muestras ACPOM´s fueron secadas en una estufa de vacío a 80 °C por 24h, el procedimiento de secado para las muestras MWNT's POM fue de 48h en una estufa a 50 °C.

2.3.2.2. Tratamiento Hidrotermal para la Mezcla Óxido de Grafeno – Polioxometalatos

Una alícuota de 10 mL de la suspensión de GO (0,1 g GO), 5 mL de H_2O y 10 mL de una solución 10 mM del respectivo polioxometalato fueron introducidos en un frasco Pyrex con tapa de rosca. A continuación el frasco fue tratado térmicamente en una estufa durante 24h a 120 °C. Transcurrido este tiempo, el sólido obtenido fue lavado con agua mili-Q hasta pH neutro, el último lavado se hizo con etanol al 96 %. El sólido obtenido fue filtrado y secado en una estufa a 50 °C durante 48h.

2.3.3. Nomenclatura empleada en los materiales híbridos

La nomenclatura utilizada para denominar los materiales híbridos sintetizados se realizó utilizando la siguiente fórmula:

Nombre = Material de carbono – POM´s – concentración – tiempo de reacción – temperatura

donde,

- *Material de carbono (MC)* = carbón activado (AC), MWNTs (I-II-III), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido químicamente (CRGOXX), HT-RGO óxido de grafeno reducido hidrotermalmente.
- *Polioxometalatos (POM's)* = $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo_{12}), $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW_{12}), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW_{12}).
- *Concentración* (C)= mmoles de POM/g carbón.

- *Tiempo de reacción* (t)= expresados en minutos.
- *Temperatura (T)*= expresada en °C

En la Tabla 2.2 se presentan la nomenclatura empleada para los diferentes materiales sintetizados.

Tabla 2.2 Listados de materiales híbridos sintetizados y su nomenclatura

Variable en estudio	Material de carbono	POM´s	Concentración (mmoles POM´s/g C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Denominación
Tiempo	AC	PMo_{12}	1	t	25	$ACPMo_{12}$-1-t-25
Concentración	AC	PMo_{12}	C	1440	25	$ACPMo_{12}$-C-1440-25
Temperatura	AC	PMo_{12}	1	1440	T	$ACPMo_{12}$-1-1440-T
Oxidación	ACOX	PMo_{12}	1	1440	25	$ACOXPMo_{12}$-1-1440-25
POM´s	AC	POM	1	1440	25	ACPOM-1-15-25
Activación	ACKX	PMo_{12}	1	1440	25	$ACKXPMo_{12}$-1-1440-25
Material de carbono	MC	PMo_{12}	1	1440	25	$MCPMo_{12}$-1-1440-25
Tratamiento hidrotermal	HT	PMo_{12}	1	1440	120	HT-$ACPMo_{12}$-1-1440

Donde: t (tiempo) corresponde a : 0,5 – 5 – 15 – 60 – 300 -1440 – 10080 min; C (concentración) corresponde a : 0,25 – 0,33 – 0,5 – 1 – 3 – 5 -10 mmol POM/g de carbono; T (temperatura) corresponde a : 0 – 25 – 60 – 100 °C; ACOX (oxidación) corresponde a materiales oxidados (Tabla 2.1); POM (polioxometalato) corresponden a $H_3PMO_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ Y $H_4SiW_{12}O_{40}$; ACKX (activación): ACK1, ACK2 y ACK3; MC (material de carbono) que corresponde a AC, MWNTs, CRGO y finalmente HT que son muestras realizadas bajo condiciones hidrotermales.

2.4. CARACTERIZACIÓN FISICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Los materiales obtenidos en este trabajo han sido caracterizados mediante diferentes técnicas experimentales con el objetivo de determinar sus propiedades químicas, texturales y estructurales.

2.4.1. Análisis Químico - Físicos

2.4.1.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) permite determinar cambios de las propiedades físicas o químicas de un material cuando es sometido a un cambio de temperatura bajo una atmósfera controlada. Esta técnica de análisis proporciona información sobre la ganancia o pérdida de masa debida a la descomposición, oxidación y pérdida de componentes volátiles, entre otros.

Con la finalidad de determinar la cantidad de materia orgánica y de residuo inorgánico en el material híbrido, así como la estabilidad térmica de las muestras en estudio se utilizó una termobalanza *TGA Q500 TA Instruments* (Centro de Investigación MATGAS, Campus UAB) con una sensibilidad de 0,1 µg. Para los ensayos se utilizaron entre 3 - 5 mg de muestra en un crisol de platino de alta temperatura bajo una atmosfera de aire sintético con un flujo de 25 mL/min y un programa de temperatura desde 25 °C hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La cantidad de POM incorporados en las diferentes matrices de carbón se realizó a partir del análisis de los termogramas de los materiales híbridos. A modo de ejemplo se presenta el termograma de un material híbrido en la Figura 2.1. La discusión detallada del termograma se realizará en el Capítulo IV Caracterización Fisicoquímica de los Materiales. A efectos del cálculo de POM incorporado es necesario considerar el porcentaje del POM incorporado que corresponde a la zona estable del termograma (rango de temperatura 600 – 800 °C). A partir de este valor porcentual y considerando los gramos finales obtenidos luego de la síntesis del material híbrido se obtienen los gramos de POM incorporado, que son llevados a moles mediante el peso molecular del mismo. La concentración final del POM incorporado corresponde a los moles de POM obtenido entre los gramos de material de carbón inicial.

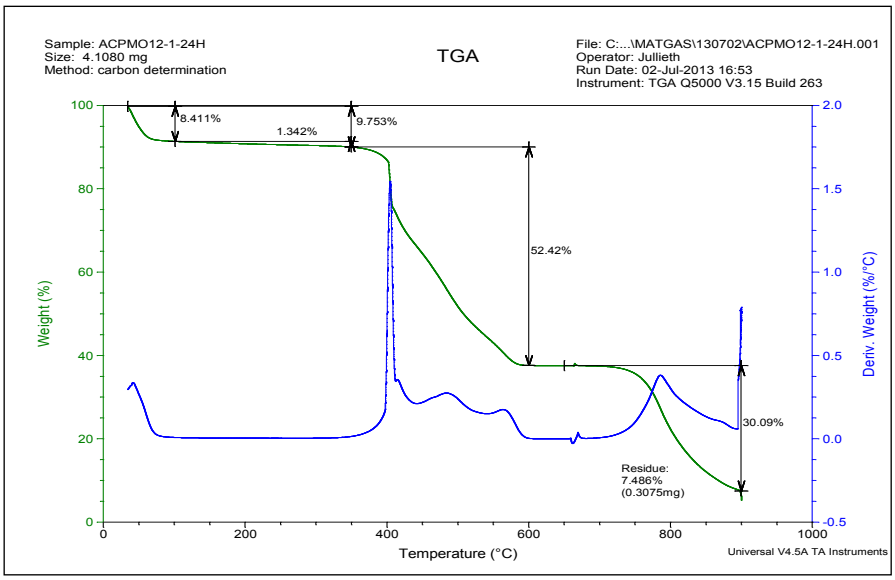

Figura 2.1 Termograma del material híbrido

2.4.1.2. Análisis Elemental, determinación de Oxígeno

El análisis elemental es una técnica empleada para la determinación porcentual de los diferentes elementos que componen una muestra. Esta técnica fue empleada para caracterización de la química superficial de los materiales carbonosos, específicamente la determinación de la cantidad total de oxígeno. La cantidad de oxígeno de los materiales de carbono sintetizados fue determinada en un Analizador Elemental *Flash-2000 C.E Instruments Thermo Fisher Scientific* del Centres Científics i Tecnològics Universitat de Barcelona. Para ello se pesó en torno a 1,000 mg de muestra con una microbalanza en cápsulas de Ag y se analizó por pirolisis usando como patrón atropina.

2.4.1.3. Valoración Potenciométrica

Una valoración potenciométrica es una técnica analítica que permite conocer la concentración de un analito a partir de una reacción de óxido reducción.

Con objeto de determinar el grado de reducción del fosfomolibdato se realizó una valoración en retroceso, en donde la cantidad de Mo(V) fue determinada a partir de la oxidación de éste con una solución de $K_2Cr_2O_7$ 0,3mM - H_2SO_4 0,5M, según la siguiente reacción:

$$[H_4PMo_4^{+5}PMo_8^{+6}O_{40}]^{-3} \leftrightarrow 4e^- + 4H^+ PMo_{12}O_{40}^{-3} \quad \textbf{[2.1]}$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2\,Cr^{+3} + 7H_2O \quad \textbf{[2.2]}$$

$$6[H_4PMo_4^{+5}PMo_8^{+6}O_{40}]^{-3} + 4Cr_2O_7^{-2} + 32H^+ \leftrightarrow 6PMo_{12}O_{40}^{-3} + 8\,Cr^{+3} + 28H_2O \quad \textbf{[2.3]}$$

El $[Cr_2O_7]^{-2}$ en exceso fue valorado con una solución de sulfato amónico ferroso $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$ (sal de Mohr) de concentración 2mM - H_2SO_4 0,5M. Previamente, esta solución fue estandarizada con una solución de $K_2Cr_2O_7$ 2mM- H_2SO_4 0,5M. La ecuación redox de este proceso es la siguiente:

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2\,Cr^{+3} + 7H_2O \quad \textbf{[2.4]}$$

$$Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3} + 1e^- \quad \textbf{[2.5]}$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6Fe^{+2} \leftrightarrow 2\,Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7H_2O \quad \textbf{[2.6]}$$

El potenciómetro utilizado fue un *Eutech Instruments PH 1500 – Cyberscan* con un electrodo redox gelificado.

Todos los reactivos utilizados han sido suministrados por *Sigma-Aldrich* sin tratamiento de purificación previa.

2.4.1.4. Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)

Esta técnica analítica empleada para la determinación de trazas de metales consiste en que el plasma acoplado por inducción produce la excitación de átomos e iones que emiten radiación electromagnética a longitudes de onda características del elemento en estudio. La intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

Esta técnica se empleó para la determinación de la cantidad total de Mo en los filtrados de reacción. Se utilizó un equipo de *ICP-OES Perkin-Elmer, modelo Optima 4300DV*. Las muestras fueron tratadas previamente con HF 0,1 % en el Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

2.4.2. Caracterización Espectroscópica

2.4.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier

La espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas más empleadas para la caracterización estructural de materiales debido a su elevada sensibilidad, resolución y alta velocidad de adquisición de datos. Ésta técnica se fundamenta en la absorción parcial de la energía de un haz de luz infrarroja por parte de la molécula en estudio. La absorción solo puede ocurrir si la energía emitida es igual a la energía necesaria para que ocurra la transición vibracional en la molécula. La radiación infrarroja remanente es medida en un detector y esta señal es traducida electrónicamente a un espectro. A cada grupo funcional se le asocia una o varias bandas características que corresponden a los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

La caracterización por IR permitió corroborar la presencia del material inorgánico en el compuesto híbrido en base a las señales características de los grupos funcionales de los polioxometalatos utilizados. El equipo empleado fue un Espectrómetro *Tensor 27 Brucker* (ICN2-CSIC) equipado con un módulo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con una placa plana de cristal de diamante, donde la muestra en polvo fue medida sin tratamiento previo.

2.4.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X ((XPS)

La caracterización por XPS nos permite identificar los elementos presentes en la superficie de la muestra, además de conocer el entorno molecular y estado de oxidación de los mismos. Esta técnica implica la irradiación en alto vacío de un sólido con rayos X blandos, monoenergéticos y el análisis de la energía de los electrones emitidos. El espectro, el cual representa la estructura electrónica del material, se obtiene como una representación del número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética.

Para estas medidas se utilizó un analizador semiesférico SPECS EA10P a temperatura ambiente usando una fuente monocromática de Al Kα (1489 eV) como fuente de excitación a una presión de 10^{-9} mBar del servicio de Espectroscopía del Institut Catàla de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2-CSIC). Las energías fueron determinadas con un error de 0,3 eV. Las cuantificaciones de los espectros generales de XPS así como las deconvoluciones y los ajustes de los espectros se realizaron con el programa CASAXPS, los picos fueron deconvolucionados mediante funciones Gaussianas-Lorentzianas.

Las medidas de XPS se realizaron sobre los electrodos de los materiales en estudio. La mezcla de los electrodos consiste en un 85 % material en estudio, 10 % carbón super P y 5 % de politetrafluoroetileno (PTFE), el método de preparación se explicará más adelante en la sección de Caracterización Electroquímica.

2.4.2.3. Desorción Térmica Programada (TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada, TPD, consiste en el registro de la concentración de gas desorbido en función de la temperatura producto del desprendimiento de una serie de gases fruto de la descomposición de ciertos grupos funcionales presentes en el material a estudiar. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura puede ser monitorizada por cromatografía o por espectrometría de masas.

La utilización de esta técnica en materiales de carbono resulta de gran utilidad en la caracterización de la química superficial de los mismos, ya que los grupos oxigenados existentes en la superficie de estos materiales se descomponen a distintas temperaturas, desprendiendo CO o CO_2. A pesar de que existe controversia en la asignación de los picos de las curvas de desorción a determinadas especies de grupos funcionales, [14] de forma general se admite que los grupos ácidos fuertes se descomponen a bajas temperaturas en forma de CO_2, y que los ácidos débiles, los grupos neutros y los básicos se descomponen a altas temperaturas en forma de CO. Los grupos carboxílicos, anhídrido y lactonas se consideran ácidos fuertes, mientras que los grupos fenol, carbonilo, quinona y otros son básicos ó ácidos débiles. [15] De esta forma, por deconvolución de los perfiles de CO y CO_2 se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de la concentración de cada uno de los grupos funcionales presentes.

Las medidas de TPD fueron realizadas en los Servicios Cientifico-Técnicos del Instituto Nacional del Carbón (INCAR), para ello se ha utilizado un equipo de Quimisorción, Autochem II 2920 (Micromeritcs), acoplado a un espectrómetro de masas OmniStar TM (PFEIFFER VACUUM). La rampa de calentamiento es 10 °C/min hasta 1000 °C, bajo un flujo de Argón (50 mL/min).

2.4.2.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización asociada a excitaciones vibracionales que se ha empleado recientemente con especial dedicación para la identificación y caracterización de las diferentes formas alotrópicas del carbono. Es una técnica que se distingue por ser rápida, no destructiva, de alta resolución y por brindar información sobre la estructura y electrónica del material.

Las medidas de dispersión micro-Raman de las muestras de óxido de grafeno fueron realizadas en un espectrómetro modelo *LAbRAM HR Horiba Jobin Yvon*, empleando como fuente de excitación un láser de Argón de λ = 514 nm. Los espectros se obtuvieron en aire a temperatura ambiente. Las medidas fueron realizadas en el Centro de Investigación MATGAS, Campus UAB.

2.4.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X es una técnica empleada para identificar fases cristalinas presentes en los materiales y para medir propiedades estructurales tales como tensiones, tamaños de grano, orientación preferencial y defectos estructurales, entre otros. En materiales de carbono, no sólo permite diferenciar las estructuras de carbono sino también determinar el grado en que una determinada forma del carbono se aproxima a la estructura grafítica [16], adicionalmente la técnica de XRD se empleó para obtener información sobre la cristalinidad de la muestra tras la incorporación del POM.

Las muestras en polvo fueron analizadas en un equipo XPert PRO de PANalytical del ICN2-CSIC usando radiación de CuKα (λ: 1,5418 Å) entre un ángulo de 5 y 70°.

Para relacionar el ancho de pico de una fase difractante en el difractograma de los materiales híbridos con el tamaño de cristalita del POM incorporado se empleó la ecuación de Scherrer:

$$D_{p=}\frac{0{,}94\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \qquad \textbf{[2.7]}$$

donde Dp es el tamaño del dominio cristalino difractante, λ es la longitud de onda empleada, $\beta_{1/2}$ la anchura de pico a media altura y theta el ángulo de difracción.

2.4.3. Caracterización Microestructural

2.4.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El principio fundamental de la microscopia electrónica de barrido es la utilización un haz lineal de electrones como fuente de luz. Los electrones que han interactuado con la superficie de la muestra son recogidos por una serie de detectores para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de la forma, textura y composición química de sus constituyentes.

El análisis microestructural de las muestras se realizó en los microscopios electrónicos de barrido:

1) *Magellan 400L XHR* marca *FEI*: Este microscopio ofrece una resolución extremadamente elevada (< 1nm) y permite trabajar en modo de transmisión (STEM, Microscopia Electrónica de Barrido en modo Transmisión), lo que permite obtener información de la microestructura interna de una muestra suficientemente delgada (espesor menor a 100 - 200 nm). Este microscopio fue empleado para en análisis microestructural de las muestras de óxido de grafeno. Para ello, las muestras fueron dispersadas en etanol 96 % y depositadas sobre una rejilla de cobre Lacey carbón sin formvar, 300 mesh, con un tamaño de agujero de aproximadamente 63 µm suministradas por T*ED PELLA, INC*.

2) *Quanta 650 FEG* marca *FEI*: Este microscopio fue empleado para el análisis microestructural de los materiales obtenidos a partir de carbón activado. Las muestras fueron soportadas sobre una cinta de carbono y no se realizó ningún tratamiento previo. Con la intención identificar la distribución cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, se realizaron medidas de Espectrometría de Energía Dispersada de Rayos X (EDX) usando un detector 250 SSD XMax20 marca *Inca* de 20 mm^2 de área activa y 129 eV de resolución.

Los equipos utilizados pertenecen a la División de Microscopía Electrónica del Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2-CSIC).

2.4.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

En la microscopia electrónica de transmisión, los electrones atraviesan la muestra generando una serie de señales que están directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. Los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, entre otras.

En todos los casos, las muestras se han preparado dispersando la muestra en etanol (aprox. 10 mL) mediante ultrasonicación y depositando unas 1-3 gotas de dicha suspensión sobre rejillas de cobre con membranas de carbón (Lacey carbón) sin formvar, 300 mesh, con un tamaño de agujero de aproximadamente 63 µm suministradas por *TED PELLA, INC*. Las medidas se hicieron en un *Tecnai G^2 F20 S-TWIN HR(S)TEM* marca *FEI*. Empleando un detector de rayos X de ventana súper ultra delgada marca *EDAX* con resolución de 136 eV fue posible realizar análisis de Espectrometría de Energía Dispersada de Rayos X (EDX). División de Microscopía Electrónica del Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2-CSIC).

2.4.3.3. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica es una técnica de medida superficial en donde una punta muy aguda localizada al final del brazo de un cantiléver barre la superficie de la muestra, registrándose las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra. La fuerza que se genera entre ambas hace que el cantiléver se doble o flexione, ésta flexión se va midiendo con un detector lo que permite obtener un mapa topográfico de la superficie en estudio.

Para las medidas de AFM se depositaron sobre una lámina de mica, previamente exfoliada, unas gotas de la dispersión del material a estudiar en etanol (concentración 0,1 mM aproximadamente). El equipo empleado para la toma de imágenes fue un *Agilent 5500 AFM/SPM Microscope* combinado con *PicoScan Software* de *Agilent Technologies*. Las medidas fueron hechas en modo tapping utilizando unas puntas de NCHR conocidas como PointProbe®

(PPP) NCHR de la casa comercial NanosensorsTM. Los ensayos de AFM se realizaron en colaboración con el grupo Nanosfun del Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2-CSIC).

2.4.4. Caracterización Textural

2.4.4.2. Adsorción Física de Gases

En los materiales de carbono la adsorción se produce en los poros distribuidos en el interior de la partícula. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) ha acordado clasificar los poros según su anchura en tres tipos [17]:

- Macroporos: poros que exceden los 50 nm.
- Mesoporos: poros entre 2 – 50 nm.
- Microporos: poros cuyo tamaño sea inferior a 2 nm.

La caracterización textural comprende un conjunto de técnicas que permiten obtener información acerca del tamaño, forma, volumen y distribución de tamaños de poro. Entre las más usadas se encuentra la técnica de adsorción de gases. El principio de esta técnica es fundamentalmente termodinámico, ya que se produce como consecuencia de las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas, permitiendo cuantificar el área superficial y la distribución del tamaño de poro en el material adsorbente. La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los materiales implicados, pero generalmente los procesos de adsorción se clasifican como adsorción física o adsorción química. La adsorción física se caracteriza por interacciones débiles tipo Van der Waals y la adsorción química ocurre cuando el adsorbato forma enlaces fuertes (covalentes) en los centros activos del adsorbente.

Cuando el objetivo es determinar parámetros estructurales del sólido, es necesario seleccionar condiciones donde la adsorción física prevalezca sobre la adsorción química, es por ello que se emplean gases inertes a baja temperatura como: N_2, CO_2, Ar, benceno, He, CH_4, entre otros. La interacción entre las moléculas del gas y sólido dependen de la composición química o estructural de cada superficie. La mayoría de las estructuras porosas no son simples, sino que son el resultado de interconexiones entre poros de distinta forma y tamaño, lo que produce diferentes formas y tipos de isotermas de adsorción. Las más aceptadas son las propuestas por la IUPAC [18] que clasifican los procesos de adsorción en seis isotermas, Figura 2.2:

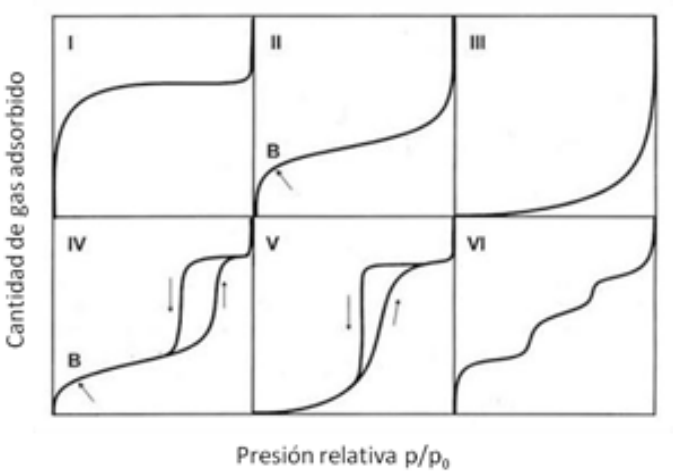

Figura 2.2 Clasificación IUPAC de las isotermas de adsorción de gases. Adaptado de la referencia [19]

Tipo I: Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones.

Tipo II: Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión, adsorción en mono-multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos.

Tipo III: Esta isoterma es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrase con este tipo de isotermas.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su ciclo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrase con este tipo de isotermas.

Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato.

Con la intensión de complementar el estudio de adsorción de N_2 en el rango de microporosidad estrecha (< 0,7 nm) se realizó la adsorción de CO_2, ya que la mayor temperatura de adsorción de la molécula de CO_2 (0 °C) con respecto a la de N_2 (-196 °C) hace que la energía cinética de ésta sea mayor, permitiendo penetrar en los poros más estrechos evitando los problemas difusionales que pueden afectar a la molécula de N_2. [20], [21]

En este trabajo, los materiales de carbono utilizados, así como los materiales híbridos sintetizados se caracterización atendiendo a sus propiedades texturales mediante adsorción física de gases. Para la adsorción de N_2 a -196 °C se utilizaron los equipos: *ASAP 2020* y *ASAP 2420* de *Micromeritics*. Por otro lado, se también se realizaron isotermas de adsorción de CO_2 a

25 °C y 0 °C en los equipos *ASAP 2020* de *Micromeritics* y *NOVA-4200* de *Quantachrome*, respectivamente. (Centro de Investigación MATGAS e Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC)).

Los modelos matemáticos aplicados a las isotermas de adsorción-desorción para la caracterización textural de los materiales preparados en este trabajo, se describen a continuación. Todos los cálculos de las propiedades texturales se realizaron considerando solamente la masa del material de carbón presente, ya que en el caso de los materiales híbridos, los POM no son sólidos porosos por lo cual no adsorben físicamente a los gases.

- *Ecuación Brunauer-Emmett-Teller*

El método de Brunauer-Emmett-Teller [22], BET, es una extensión de la teoría de Langmuir donde las fuerzas de Van Der Waals son las únicas responsables del proceso de adsorción. Este modelo supone que la superficie del material es intrínsecamente homogénea, en la que todos los centros activos son equivalentes y la energía de adsorción de una molécula no depende de la presencia de otras moléculas. Además, presupone que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las capas sucesivas que sí son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación.

Con estos postulados, y a partir de los datos de volumen adsorbido y presión relativa de la isoterma de N_2, la ecuación BET permite determinar el área o superficie específica de un sólido mediante la adsorción de moléculas de gas sobre su superficie, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)}{V\left(1-\left(\frac{p}{p^0}\right)\right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m C}\left(\frac{p}{p^0}\right) \qquad \textbf{[2.8]}$$

en donde $\left(\frac{p}{p^0}\right)$ es la presión relativa, V es el volumen de gas adsorbido, V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa y C un parámetro dado por la ecuación:

$$C = A \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \qquad \textbf{[2.9]}$$

donde E_1 es la entalpía media de adsorción en la primera capa, E_L es la entalpía de licuefacción del adsorbato y A una constante.

Diversos autores coinciden que para sólidos microporosos la teoría BET presenta ciertas limitaciones al no considerar las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas

adsorbido y las paredes de los microporos [23]. Sin embargo, a pesar de las críticas en la utilización de la ecuación BET para materiales microporosos, éste modelo es usado como referencia para todo proceso de adsorción complementándose con otros modelos matemáticos.

Las propiedades que fueron determinadas empleando este modelo matemático fue el área superficial específica, para el cálculo de los diferentes volúmenes se empleó el modelo de Dubinin-Radushkevich.

- *Ecuación Dubinin-Radushkevich*

La ecuación de Dubinin-Radushevich (DR) [24] es ampliamente usada para la adsorción en materiales microporosos, específicamente aquellos de origen carbonoso. La utilidad de la ecuación radica en el hecho de que la dependencia de la temperatura no se refleja en el potencial de adsorción, es decir, si todos los datos de adsorción a diferentes temperaturas se representan como el logaritmo de la cantidad adsorbida frente al cuadrado del potencial de adsorción, todos los puntos deben coincidir en una sola curva, esta curva se conoce en el bibliografía como curva estándar o característica. Los métodos de caracterización basados en las isotermas estándar, permiten un estudio más completo de la microporosidad del absorbente y de su área de superficie, detectando la presencia de microporos y su volumen.

La ecuación de DR viene expresada de la siguiente manera:

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \ln^2\left(\frac{p^0}{p}\right) \qquad \textbf{[2.10]}$$

donde V es el volumen del adsorbato condensado en los microporos a la temperatura T y la presión relativa $\frac{p^0}{p}$, V_0 es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato, β es el factor de afinidad adsorbato/adsorbente (0,33 y 0,46 para CO_2 y N_2, respectivamente), E_0 es la energía característica de adsorción. De esta forma una representación del $\ln V$ frente al $\ln^2\left(\frac{p^0}{p}\right)$ será una línea recta, cuya intersección en el origen dará el valor de $\ln V_0$, obteniéndose así V_0.

A partir de este modelo matemático para la isoterma de adsorción de N_2 se realizaron los cálculos de volumen total de microporos (tamaño de poro < 2nm) $V_{0\text{-}N2}$ y de la isoterma de adsorción por CO_2 se obtuvo el valor del volumen de microporos estrechos o ultramicroporos $V_{0\text{-}CO2}$ (< 0,7nm). El cálculo de los supermicroporos (0,7 nm < tamaño de poro < 2 nm) se obtuvo de la resta de $V_{0\text{-}N2} - V_{0\text{-}CO2}$.

- *Density Functional Theory (DFT)*

Este método también conocido como NL-DFT (siglas del inglés: Non Local Density Functional Theory) realiza una aproximación calculando, mediante simulación molecular, el potencial químico del fluido adyacente a la pared del sólido. El potencial químico estará determinado por diferentes contribuciones que dependerán de la posición o la localización en la pared del poro de las diferentes moléculas del adsorbato.

El cálculo de este método requiere la resolución numérica de un sistema de ecuaciones integrales tipo:

$$N\left(\frac{p}{p^0}\right) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N\left(\frac{p}{p^0}, W\right) \cdot f(W) \cdot dW \qquad \textbf{[2.11]}$$

donde $N\left(\frac{p}{p^0}\right)$ es la cantidad adsorbida de forma experimental (datos experimentales de la isoterma de adsorción), $f(W)$ representa el área total de poros de tamaño W en la muestra, $\left(\frac{p}{p^0}, W\right)$ es la función de distribución de tamaño de poro, que cuantifica la cantidad adsorbida por unidad de área a esa misma presión en un poro ideal de tamaño W.

La resolución de la ecuación anterior se lleva a cabo en todo el rango de tamaño de poro. La función $N\left(\frac{p}{p^0}, W\right)$ se conoce como la función de Kernel, que se calcula mediante simulación molecular. La función de Kernel utilizada para el cálculo de distribución de tamaño de poro para los materiales sintetizados en el presente trabajo de investigación es la correspondiente al par adsorbato-adsorbente Nitrógeno-carbón a -196 °C, asumiendo un modelo de rendija y considerando únicamente la rama de adsorción [25].

2.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES

2.5.1. Preparación de los Electrodos

La metodología que se llevó a cabo para la preparación de los electrodos de los materiales híbridos, así como de los sustratos de carbono, fue la siguiente: en 50 mL de etanol se mezclaron 85 % en peso del material en estudio, y 10% de Carbón Súper P usando como polímero de adhesión 5 % de Politetrafluoroetileno (PTFE, suspensión al 60 % en H_2O *Sigma-Aldrich*). Esta mezcla, se calentó bajo agitación magnética hasta la completa evaporación del disolvente. La pasta obtenida se mezcló hasta su completa integración, luego se extendió en un soporte de vidrio, se enrolló y se cortaron discos de 1cm^2. Dichos discos se secaron en una estufa de vacío a 80 °C durante la noche. Luego se almacenaron en un desecador hasta su utilización.

2.5.2. Ensamblaje de la Celda Electroquímica

2.5.2.1. Configuración en 3 Electrodos

La caracterización fundamental de electrodos individuales formados por los materiales bajo estudio se llevó a cabo en celdas electroquímicas convencionales de tres electrodos. Mediante la utilización de esta configuración se puede determinar la ventana de potencial en la que el sistema es estable, así como observar los procesos redox y de doble capa eléctrica de los mismos. Para ello, sobre un colector de corriente de grafito se adhiere el electrodo del material en estudio (electrodo de trabajo). Una lámina de platino de área 1 cm^2 y un electrodo de Ag|AgCl (KCl 1M) se utilizaron como contra-electrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Como electrolito se utilizó una solución acuosa 1M de H_2SO_4. En la siguiente Figura se ilustra el montaje empleado:

Figura 2.3 Esquema de una celda electroquímica de configuración 3 electrodos.

2.5.2.2. Configuración en 2 Electrodos

El estudio de los materiales híbridos obtenidos como electrodos para supercondensadores se realizó en una celda de dos electrodos en configuración T, en la Figura 2.3 se esquematiza el montaje de la celda. Si bien la caracterización en configuración de tres electrodos proporciona una información más fundamental de los materiales, la configuración de dos electrodos aporta información enfocada a la aplicación real de los materiales en dispositivos de almacenamiento de energía. Para ello, en una celda del tipo Swagelok® de teflón-Perfluoroalcoxi (teflón-PFA) con tres vías (forma de T) se ensamblaron dos electrodos de aproximadamente igual peso del material en estudio. Una membrana de filtro de polifluoruro

de vinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de 0,45 µm y 13 mm de diámetro se usó como separador (*Sigma – Aldrich*). En la tercera apertura de la celda se colocó un electrodo de Ag|AgCl como electrodo de referencia para seguir el comportamiento por separado de cada uno de los electrodos. Como electrolito se utilizó una solución acuosa de H_2SO_4 1M.

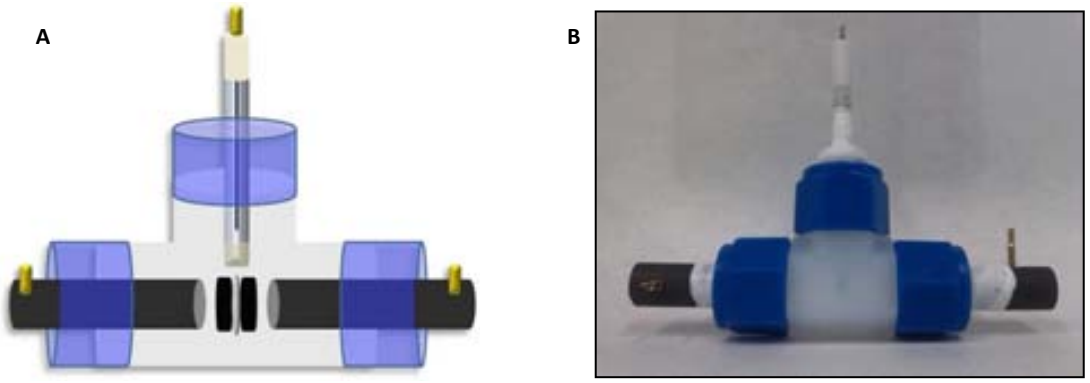

Figura 2.4 (A) Esquema de una celda electroquímica de configuración 2 electrodos, tipo T y (B) fotografía real de la celda.

2.5.3. Técnicas de Caracterización Electroquímica

Las técnicas empleadas para la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados fueron la voltamperometría cíclica (CV) y la cronopotenciometría galvanostática de carga y descarga.

2.5.3.1. Voltamperometría Cíclica (CV)

La voltamperometría de barrido lineal es la técnica más ampliamente usada para obtener información sobre: presencia de par redox, rango de potencial donde ocurren los procesos redox del electrodo, estabilidad del electrolito usado y fenómenos de formación de doble capa eléctrica en un sistema electroquímico.

Esta técnica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante, controlando la velocidad de barrido (v= mV/s). Por lo general, en un ciclo voltamperométrico el barrido de potencial comienza con el sistema en estado de reposo, llamado potencial de circuito abierto, y se lleva a cabo un barrido de potencial hacia valores positivos para estudiar oxidaciones o hacia potenciales negativos si se quiere estudiar reducciones en el electrodo de trabajo. Si durante este barrido se alcanzan valores de potencial a los cuales se produce un proceso de transferencia de carga entre el conductor eléctrico y el iónico, el valor absoluto de la corriente

aumenta hasta un valor máximo lo que se traduce en la aparición de un máximo de la curva del tipo de la que aparece en la Figura 2.5:

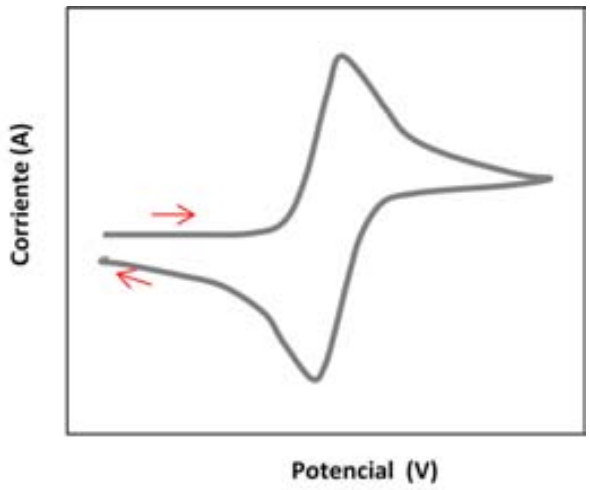

Figura 2.5 Respuesta de la intensidad de corriente en una voltamperometría cíclica, procesos Redox.

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico Ipa, de la corriente catódica en el pico catódico Ipc, el potencial del pico catódico Vpc, el potencial del pico anódico Vpa, y el potencial de semipico Vp/2, que es potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente del pico correspondiente.

La dependencia de *Ip* con la velocidad de barrido se utiliza como diagnostico de si la reacción está controlada por procesos difusivos, ya que si esto es así *Ip* debe ser proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($Ip \propto v^{1/2}$), cumpliendo la ecuación:

$$Ip = (n^2\ F^2\ \Gamma A v)/4RT \qquad \textbf{[2.12]}$$

donde n: número de electrones; F: Constante de Faraday; Γ: superficie cubierta (mol/cm^2); A: área superficial BET (cm^2/g); R: constante de los gases ideales y T: temperatura (K). A partir de la ecuación 2.12 es posible estimar el valor de la superficie cubierta del electrodo.

Por otro lado

El comportamiento ideal de materiales capacitivos de doble capa eléctrica es el representado en la Figura 2.6, curva A. A diferencia de los procesos faradaicos estos procesos capacitivos no acumulan carga a un potencial determinado y característico, sino de forma inespecífica en todo el rango de voltaje. Asimismo, el signo de la corriente se invierte inmediatamente al cambiar el sentido del barrido de potencial. En este tipo de materiales el almacenamiento de energía es puramente electrostático. La inclinación en un CV (Figura 2.6, curva B) es producto de la resistencia del material, la cual depende de la resistividad del

electrolito empleado y del tamaño de los iones del electrolito que difunden a los poros del electrodo. En pseudocondensadores de materiales de carbono la respuesta al potencial es el mostrado en la Figura 2.6 curva C en donde es posible observar la contribución de procesos farádicos en forma de un par de picos, y de doble capa eléctrica simultáneamente.

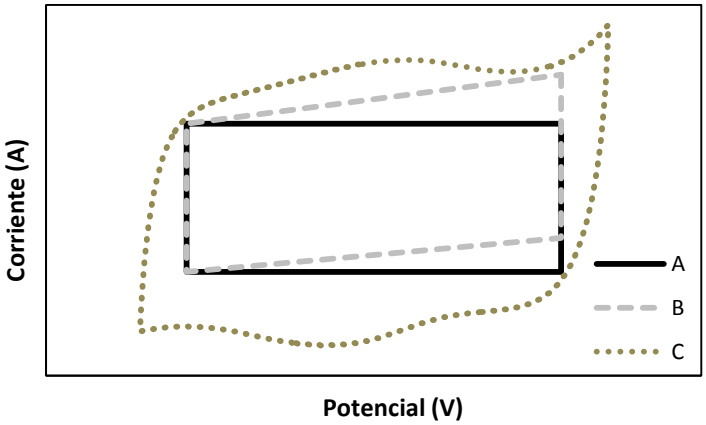

Figura 2.6 Respuesta de la intensidad de corriente en una voltamperometría cíclica de un electrodo con comportamiento capacitivo, Doble Capa Eléctrica.

Los límites de potencial vienen condicionados por la estabilidad del electrolito utilizado, en este trabajo se empleó como electrolito una solución acuosa de H_2SO_4 1M. De esta manera, se debe evitar alcanzar los valores de voltaje que puedan inducir reacciones de oxidación del agua y reducción de protones, ya que en el electrodo de trabajo se produciría desprendimiento de gas (O_2 y H_2 respectivamente), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

Oxidación (ánodo): $$2\,H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2\,(g)} + 4H^+ + 4e^- \qquad E_0 = +1{,}23V$$ **[2.13]**

Reducción (cátodo): $$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E_0 = 0{,}00\,V$$ **[2.14]**

En este trabajo, el punto inicial de los CVs fue el potencial de circuito abierto y el barrido se dirigió hacia potenciales positivos; tras alcanzar el límite de estabilidad anódico (Emax), se invirtió el barrido de potencial hacia valores negativos (Emin) hasta el límite de estabilidad catódico repitiéndose este proceso para completar varios ciclos. Las velocidades de barrido que se han utilizado están en el orden de decenas y centenas de milivoltios por segundo (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 mV/s). Los límites de potencial varían según el material electródico estudiado, si bien generalmente se encuentran entre -0,2 y +1,0 V vs Ag|AgCl.

A partir de los valores obtenidos e integrando el área de la zona de reducción fue posible calcular los valores de capacidad específica $\left({}^{F}/_{g}\right)$ del material mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Integral\ (mA.V)}{m * v\ * 1000 * \Delta V} \quad \textbf{[2.15]}$$

en donde m es la cantidad de carbono en el electrodo en gramos, v es la velocidad de barrido $\left(\frac{V}{s}\right)$ y ΔV es el rango de potencial donde se realiza la integración.

La metodología empleada para cada celda consistió en un acondicionamiento previo a una velocidad de 10 mV/s durante dos ciclos, luego se cambió el electrolito por uno nuevo y se realizaron series de varios ciclos a diferentes velocidades de barrido. Los valores de capacidad que se reportan corresponden al ciclo número 20 de cada material híbrido en estudio. El motivo es asegurar el mismo acondicionamiento para cada electrodo y, en el caso de que ocurra difusión del POM hacia el electrolito, evitar la re-adsorción.

2.5.3.2. Cronopotenciometría Galvanostática (Ciclos de Carga - Descarga)

La cronopotenciometría galvanostática de carga y descarga es una técnica electroquímica que involucra la medición del potencial de un sistema en función del tiempo, durante la aplicación de una intensidad de corriente constante. [26] Durante la carga, los iones migran hacia la superficie de los electrodos y quedan almacenados en ella, al invertir el valor de la corriente el sistema procederá a descargarse liberando energía. En la Figura 2.7 se presentan ciclos de carga y descarga. La Figura 2.7A corresponde al comportamiento de un supercondensador ideal, donde se observa una dependencia lineal del voltaje con el tiempo. Sin embargo, en la práctica es posible encontrar que la repuesta del sistema durante el proceso de carga y descarga se asemeja a la Figura 2.7B donde se observa una caída óhmica como consecuencia de la resistencia de los iones del electrolito al movimiento hacia o desde los electrodos, el tipo de separador, y por la resistencia de contacto que ocurre en la interface (electrodo – electrolito), entre otros. [27] Finalmente, la Figura 2.7C es la que corresponde a un supercondensador híbrido donde la curvatura de las ramas de carga y descarga es producto de la contribución de los procesos faradaicos.

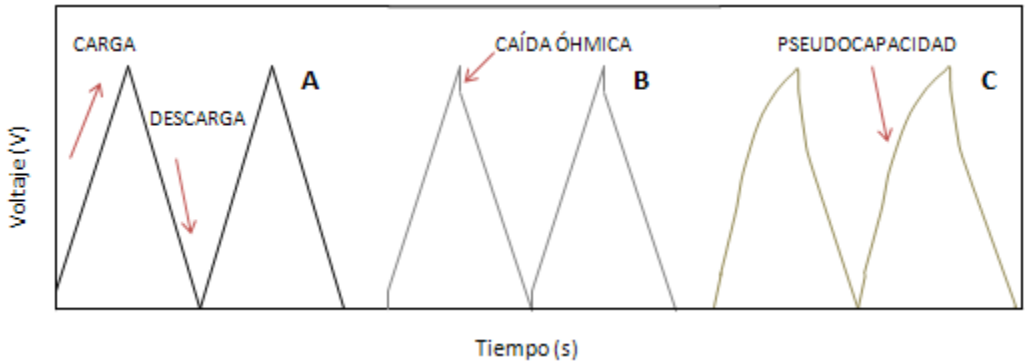

Figura 2.7 Carga – descarga de: (A) supercondensador ideal, (B) supercondensador con caída óhmica y (C) supercondensador híbrido.

En los ensayos de carga y descarga los parámetros a controlar son la ventana de potencial y la densidad de corriente que se le aplica al sistema. El rango de potencial empleado en estos ensayos fue entre 0 – 1V, ya que son los límites donde el material y el electrolito son estables. Las densidades de corriente estudiadas fueron de: 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 6000, 10000, 14000, 20000, 25000 mA/g, aproximadamente.

A partir de la pendiente de la curva de descarga en $\left({}^{V}/_{S}\right)$ se determina la capacidad del electrodo (en Faradios) utilizando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{I}{\left(\frac{dV}{dt}\right)} \qquad \textbf{[2.16]}$$

donde C es la capacidad de la celda (Faradios), I la intensidad de la corriente aplicada (Amperes) y (dV/dt) la pendiente de la curva de descarga. La capacidad específica del electrodo es determinada a partir de la división de la ecuación 2.16 por la masa del material activo del electrodo, en nuestro caso el 85 % de la masa total (m) del electrodo:

$$C_e = \frac{F}{m} \qquad \textbf{[2.17]}$$

Por otro lado, la capacidad obtenida a partir de la ecuación 2.16 está asociada a la capacidad total de la celda, la cual se relaciona con la capacidad del ánodo (Ca) y cátodo (Cc) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} \qquad \textbf{[2.18]}$$

En sistemas simétricos donde la capacidad del electrodo y la masa son iguales, la capacidad específica la celda viene dada por la simplificación de la ecuación 2.17 y 2.18 donde C_{Tesp}:

$$C_{Tesp} = \frac{C_e}{2m} \qquad \textbf{[2.19]}$$

Sin embargo, en sistemas donde las capacidades de los electrodos difieren pero la masa es igual, la capacidad específica de la celda viene defina mediante la ecuación:

$$\frac{1}{C_{Tesp}} = \frac{\left(\frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c}\right)^{-1}}{(m_a + m_c)} \qquad \textbf{[2.20]}$$

Para determinar el rendimiento electroquímico de una celda usualmente se determinan la energía específica (E) y la potencia específica (P). Conociendo la capacidad total de la celda se puede calcular el valor de energía específica del sistema (Wh/Kg), mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{2} * C * V^{2} \quad \textbf{[2.21]}$$

El cálculo de la potencia máxima (W/Kg) viene dado por la siguiente ecuación:

$$P = \frac{V^{2}}{4 * (ESR) * m_{T}} \quad \textbf{[2.22]}$$

donde V es el voltaje de la celda, m_T es la masa (g) total de material activo de los dos electrodos, y ESR es la resistencia equivalente en serie (Ω) que se calcula a partir de los datos de la caída óhmica mediante la ecuación:

$$ESR = \frac{\Delta V}{I} \quad \textbf{[2.23]}$$

en donde ΔV es la caída de voltaje al comienzo de la descarga en Voltios e I es la corriente aplicada en Amperios. La ESR engloba la suma de la contribución electrónica y una contribución iónica. La primera está relacionada con la resistencia intrínseca del material activo de electrodo así como la del electrodo y el colector de corriente; [28] mientras que la contribución iónica es debida al transporte iónico en los poros del material del electrodo, dentro de la doble capa y en la solución electrolítica. [29]

Por último, es posible evaluar la eficiencia del dispositivo en el proceso de almacenamiento energético mediante esta técnica, a partir de la relación de los tiempos invertidos en los procesos de carga (Δt_c) y descarga (Δt_d), mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon\ (\%) = \frac{\Delta t_c}{\Delta t_d} \quad \textbf{[2.24]}$$

Para determinar la estabilidad del sistema se sometió a la celda a procesos de carga y descarga durante 5.000 – 10.000 ciclos a una densidad de corriente de 1600 mA/g.

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. K. Pradhan and N. K. Sandle, "Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 8, pp. 1323–1332, Jan. 1999.

[2] M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, "Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 4, pp. 811–821, 2003.

[3] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Béguin, "Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 12, pp. 2498–2507, Oct. 2006.

[4] J. Wang and S. Kaskel, "KOH activation of carbon-based materials for energy storage," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 23710–23725, 2012.

[5] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin, "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 15, p. 2421, 2000.

[6] E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, and F. Béguin, "Nanotubular materials for supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 97–98, pp. 822–825, Jul. 2001.

[7] X. Ling, Y. Wei, L. Zou, and S. Xu, "The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 159–166, Jul. 2013.

[8] X. Zhou and Z. Liu, "A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 15, pp. 2611–2613, 2010.

[9] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.

[10] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions.," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–198, Feb. 1998.

[11] E. Itabashi, "Medium Effects on the Redox Properties of 12-Molybdophosphate and 12-Molybdosilicate," *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 60, pp. 1333–1336, 1987.

[12] M. T. Pope and G. M. Varga, "Heteropoly Blues. I. Reduction Stoichiometries and Reduction Potentials of Some 12-Tungstates," *Inorg. Chem.*, vol. 5, no. 7, pp. 1249 – 1254, 1966.

[13] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, S. Parres-Esclapez, and J. a. Maciá-Agulló, "Influence of microporosity of activated carbons as a support of polyoxometalates," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, no. 3, pp. 440–446, Nov. 2008.

[14] G. S. Szymański, Z. Karpiński, S. Biniak, and A. Świątkowski, “The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 14, pp. 2627–2639, Jan. 2002.

[15] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, and J. Orfao, “Modification of the surface chemistry of activated carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 9, pp. 1379–1389, 1999.

[16] J. M. D. Tascón, “Materiales de Carbono : estructuras y formas,” *Óptica Pura y Apl.*, vol. 40, no. 2, pp. 149–159, 2007.

[17] D. H. Everett, “Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II Definitions, Terminology ans Symbols in Colloid ans Surface Chemistry,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 577 – 638, 1972.

[18] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603 – 619, 1985.

[19] J. M. Martin-Martinez, “Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones,” in *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Espagrafic, Ed. Alicante - España: Universidad de Alicante, 1988.

[20] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, and A. Linares-Solano, “Characterization of Activated Carbon Fibers by CO2 Adsorption,” *Langmuir*, vol. 12, no. 11, pp. 2820–2824, Jan. 1996.

[21] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, and A. Linares-Solano, “CO2 As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons,” *Langmuir*, vol. 14, no. 16, pp. 4589–4596, Jul. 1998.

[22] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938.

[23] J. M. Martín Martínez, “Evaluación de superficie de carbones,” in *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Espagrafic, Ed. Alicante - España: Universidad de Alicante, 1988.

[24] M. M. Dubinin, *Progress in Surface and Membrane Science*, D. A. Cade. New York, USA, 1975.

[25] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, and N. Quirke, “Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 18, pp. 4786–4796, 1993.

[26] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.

[27] a. G. Pandolfo and a. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.

[28] A. Celzard, F. Collas, J. F. Marêché, G. Furdin, and I. Rey, “Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance,” *J. Power Sources*, vol. 108, no. 1–2, pp. 153–162, Jun. 2002.

[29] S. Yoon, J. H. Jang, B. H. Ka, and S. M. Oh, “Complex capacitance analysis on rate capability of electric-double layer capacitor (EDLC) electrodes of different thickness,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 11, pp. 2255–2262, Apr. 2005.

SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS

En este capítulo se van a presentar los aspectos relacionados con la preparación de materiales híbridos de tipo carbón - polioxometalato sintetizados a lo largo de esta tesis doctoral. Las distintas matrices orgánicas utilizadas como soporte han sido: carbón activado, óxido de grafeno reducido y nanotubos de carbono multipared; en el caso del carbón activado, éste ha sido tratado con el objetivo de modificar su superficie activa, composición química y textura porosa. Los materiales inorgánicos incorporados en las diversas matrices de carbón son polioxometalatos ácidos (POM's) con estructura de Keggin, específicamente: ácido fosfomolíbdico, $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo_{12}), ácido fosfotúngstico (o fosfovolfrámico), $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW_{12}) y ácido silicotúngstico (o silicovolfrámico), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW_{12}). El estudio de los materiales híbridos obtenidos está dirigido hacia la comprensión del proceso de incorporación de los POM's en la matriz de carbón con el objeto de desarrollar su aplicación como electrodos en supercondensadores.

En una primera aproximación la cantidad de polioxometalato incorporado se determinó por diferencia de peso entre el material inicial (material de carbón) y el material híbrido obtenido (matriz de carbón más POM), sin embargo con la intención de tener un resultado más exacto se realizó un análisis termogravimétrico, ATG, tal y como se ha descrito en el Apartado 2.2.1.1 Capítulo II.

3.1. CARBÓN ACTIVADO – POLIOXOMETALATO

En este apartado se explica el proceso de preparación de los diferentes materiales híbridos empleado como material orgánico un carbón activado comercial, NORIT DLC SUPER 30. En los primeros apartados de ésta sección el carbón activado (AC) fue utilizado sin tratamiento previo. Posteriormente, con la intención de hacer un estudio más detallado de la influencia de la naturaleza del AC en la incorporación de los POM's, el AC fue tratado para modificar su textura porosa y su composición química (e.g. contenido en funcionalidades oxigenadas).

3.1.1. Carbón Activado – Ácido Fosfomolíbdico

La preparación del material híbrido $ACPMo_{12}$ se realizó estudiando diferentes parámetros de reacción como: la concentración del material inorgánico en la mezcla de reacción, el tiempo de reacción, la química superficial del AC, así como su textura porosa (porosidad y área superficial efectiva).

Los materiales híbridos sintetizados en este Apartado se prepararon siguiendo la metodología descrita en el Apartado 2.3.1 del Capítulo II Métodos Experimentales.

3.1.1.1. Efecto de la Concentración de Polioxometalato

Con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración inicial de PMo_{12} en el medio de reacción en su incorporación en el material híbrido final, se estudiaron dispersiones acuosas con diferentes concentraciones iniciales (Ci): 0,25 – 0,33 – 0,5 – 1 – 3 – 5 y 10 mmol PMo_{12}/g AC, manteniendo la temperatura y el tiempo de reacción inalterados a 25 °C y 24 h (1440 minutos), respectivamente. La nomenclatura para esta serie de materiales híbridos es: $ACPMo_{12}$-C-1440-25, donde C corresponde a las Ci empleadas. Durante los primeros segundos de contacto entre el carbón activado y la disolución acuosa de PMo_{12} se observó un cambio de coloración de la misma de amarilla a azul/verde característica de la formación de compuestos de valencia mixta comúnmente llamados polioxoaniones azules*, heteropoly blue*, producto de rápidas reducciones reversibles de uno o dos electrones del heteropolianión [1], [2].

En la Figura 3.1 se representa la concentración de polioxometalato incorporado (Cf) en la matriz carbonosa en unidades de mmol de PMo_{12} por gramos de carbón activado en función de la concentración de POM en la dispersión inicial (Ci). Para una Ci de 0,25 mmol de PMo_{12}/g AC la cantidad de PMo_{12} incorporado en la matriz del AC es de 0,19 mmol de PMo_{12}/g AC, que corresponden a un 75 % de la cantidad inicial presente en la dispersión. Al ir aumentando la concentración de PMo_{12} en la dispersión inicial, aumenta rápidamente la cantidad de material inorgánico incorporado en el material híbrido hasta alcanzar un punto de saturación para la concentración de 3 mmol PMo_{12}/g AC. En este caso se incorporan 0,46 mmol PMo_{12}/g AC (15 % del PMo_{12} de la dispersión de partida).

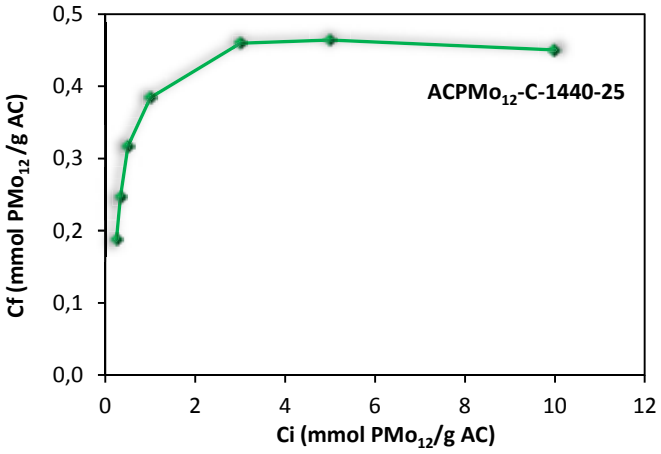

Figura 3.1 Evolución de la cantidad de PMo_{12} incorporado en la matriz de AC frente a la concentración inicial de PMo_{12} por gramo de carbón activado durante un tiempo de reacción de 1440 min a 25 °C.

El análisis de la Figura 3.1 muestra que una gran parte de la incorporación de PMo_{12} tiene lugar a concentraciones relativamente bajas, alcanzando la saturación cuando aumenta la cantidad de mmoles de PMo_{12} en la solución de partida. A partir de este punto, un aumento

de la concentración inicial no conduce a una mayor incorporación de POM. Una parte muy importante de este trabajo consiste en tratar de identificar a qué se atribuye esta limitación en la incorporación del polioxometalato. Una posible hipótesis que explique este límite de incorporación alcanzado, puede ser el bloqueo de las posiciones reactivas del AC al polioxometalato, como por ejemplo funcionalidades oxigenadas, poros de tamaño adecuado, entre otras, tal y cómo trataremos de elucidar más adelante.

Después de evaluar el efecto de la concentración inicial de POM, a continuación se evalúa el tiempo de reacción en el proceso de incorporación del material inorgánico.

3.1.1.2. Efecto del Tiempo de Reacción

En el estudio de la influencia del tiempo de reacción en la cantidad de material inorgánico incorporado se realizaron diferentes ensayos a distintos tiempos de reacción, manteniendo la reacción a temperatura ambiente. Los tiempos de reacción empleados para este estudio fueron: 0,5 – 5 – 15 – 60 – 300 – 1440 (24 horas) y 10080 (una semana) minutos.

La Figura 3.2 representa la evolución de la cantidad de materia inorgánica incorporada en la matriz de carbón determinada a partir de los análisis por ATG en función del tiempo de reacción para cuatro concentraciones iniciales: 0,25 – 0,33 – 0,5 y 1 mmol PMo_{12}/g AC. Se observa una tendencia análoga para todas las concentraciones estudiadas: un aumento de la cantidad de PMo_{12} incorporado a medida que aumenta el tiempo de reacción, hasta alcanzar un punto de máxima incorporación y la posterior saturación del sistema.

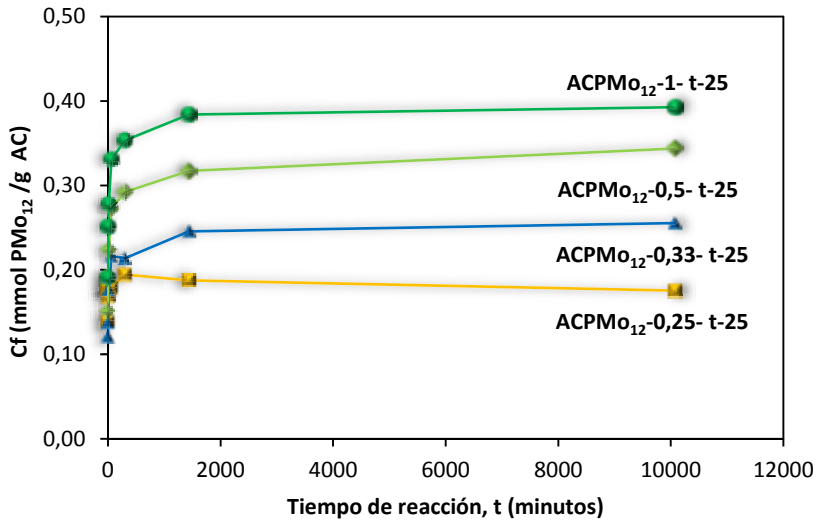

Figura 3.2 Efecto del tiempo de reacción (t) en la incorporación del PMo_{12} en la matriz de AC a diferentes concentraciones iniciales, donde t indica los diferentes tiempos en minutos.

Las cantidades de PMo_{12} incorporadas para cada uno de los tiempos de reacción empleados y para las diferentes concentraciones estudiadas se resumen en la Tabla 3.1. En

dicha tabla se observa como la incorporación de PMo_{12} en el material híbrido es un proceso muy rápido, ya que tras solo medio minuto de reacción se incorpora gran parte del PMo_{12} presente en la dispersión. De hecho, para tiempos de reacción cortos (0,5 min) la cantidad incorporada en material híbrido es prácticamente independiente de la concentración inicial de la dispersión. Esto podría indicar la existencia de dos tipos de incorporación, una de rápido acceso, donde entre 0,12 - 0,19 mmol PMo_{12}/g AC son incorporados, y otro tipo de incorporación, donde el PMo_{12} requiere más tiempo para difundir y/o reaccionar.

Adicionalmente, se puede observar que para Ci bajas el punto máximo de incorporación POM ocurre a tiempos más cortos, mientras que para Ci superiores o iguales a 0,33 mmol PMo_{12}/g AC se requiere bastante más tiempo (1440-10080 minutos) para alcanzar la saturación del sistema. Este fenómeno se puede explicar atendiendo a la mayor movilidad iónica en el caso de Ci bajas. Por razones prácticas se considera que tras 1440 minutos (24 h) se ha alcanzado el equilibrio y este tiempo se utilizará para evaluar otros aspectos del proceso.

Tabla 3.1 Cantidad incorporada de PMo_{12} (mmol/g AC) para diferentes concentraciones iniciales y tiempos de reacción, donde t hace referencia al tiempo en minutos.

TIEMPO(min)	ACPMo$_{12}$-0,25-t-25	ACPMo$_{12}$-0,33-t-25	ACPMo$_{12}$-0,5-t-25	ACPMo$_{12}$-1-t-25
0,5	0,14 (55 %)	0,12 (37 %)	0,15 (30 %)	0,19 (19 %)
5	0,18 (70 %)	0,14 (42 %)	0,19 (39 %)	0,25 (25 %)
15	0,17 (67 %)	0,18 (54 %)	0,22 (45 %)	0,28 (28 %)
60	0,18 (72 %)	0,22 (66 %)	0,27 (55 %)	0,33 (33 %)
300	**0,20 (78 %)**	0,21 (65 %)	0,29 (59 %)	0,35 (35 %)
1440	0,19 (75 %)	**0,25 (74 %)**	**0,32 (64 %)**	**0,38 (38 %)**
10080	0,18 (70 %)	**0,26 (78 %)**	**0,34 (69 %)**	**0,39 (39 %)**

La tendencia general observada en las Figuras 3.1 y 3.2 recuerda tendencias que se dan típicamente en isotermas de adsorción de gases de tipo I, y que son características de materiales fundamentalmente microporosos. Esto conduce a pesar que la incorporación del anión PMo_{12} puede deberse posiblemente a un proceso de adsorción física, donde los aniones de PMo_{12} se incorporan en los sitios activos del AC accesibles a dichos iones. Este comportamiento donde se observa el rápido incremento en la cantidad adherida del polioxometalato en la matriz de carbones ha sido observado previamente por otros autores, [3], [4] atribuyendo ésta tendencia a la porosidad del material usado como soporte.

Un parámetro adicional de gran interés para caracterizar los procesos de adsorción física se puede estimar evaluando el comportamiento del sistema en función de la temperatura de reacción. Haciendo una similitud con los procesos de adsorción física de gases en materiales sólidos, cabría esperar que al aumentar la temperatura disminuyese la cantidad de polioxometalato adsorbida debido a que los procesos son básicamente controlados por la

termodinámica. Sin embargo, en el caso de los carbones activados diversos estudios señalan que la adsorción de compuestos orgánicos e iones de metales pesados presentan un aumento de la concentración de material adsorbido conforme aumenta la temperatura debido a que el proceso de difusión es más rápido. [5]–[7] En el siguiente apartado se estudia el efecto de la modificación de la temperatura de reacción en el proceso de incorporación del anión fosfomolibdato en la matriz del AC.

3.1.1.3. Efecto de la Temperatura de Reacción

Para este estudio se trabajó a temperaturas de reacción de 0 °C, 25 °C, 60 °C y 100 °C, con un error en todas las medidas de ± 3 °C, manteniendo la concentración inicial de 1 mmol PMo_{12}/g AC y un tiempo de reacción de 1440 minutos. Para cada temperatura se preparó una mezcla de reacción nueva. En el caso del estudio a 0 °C, la temperatura fue controlada durante todo el proceso de preparación del material, controlando la temperatura de la mezcla de reacción así como su filtrado.

La Figura 3.3 representa la cantidad de PMo_{12} incorporado por gramo de AC a diferentes temperaturas de reacción. Se observa que a una temperatura de 0 °C la concentración de PMo_{12} incorporado es de 0,26 mmol PMo_{12}/g AC (26 % de la Ci). Al aumentar la temperatura de reacción a 25 °C se obtiene una concentración de 0,38 mmol PMo_{12}/g AC (38 %), la cual se mantiene para los ensayos a 60 y 100 °C. El hecho de que la cantidad de PMo_{12} se mantenga constante en el intervalo de temperaturas 25 - 100 °C es un indicio de que la incorporación de PMo_{12} no es un proceso puramente de adsorción física en donde sólo actúan las fuerzas de Van der Waals que se ven afectadas por la termodinámica del sistema. Por otro lado, el hecho de que la cantidad incorporada a 0 °C esté por debajo de las otras temperaturas estudiadas puede deberse a que el proceso de incorporación esté impedido cinéticamente. Una vez pasada la barrera de activación del proceso la temperatura deja de ser un factor determinante en el proceso de incorporación.

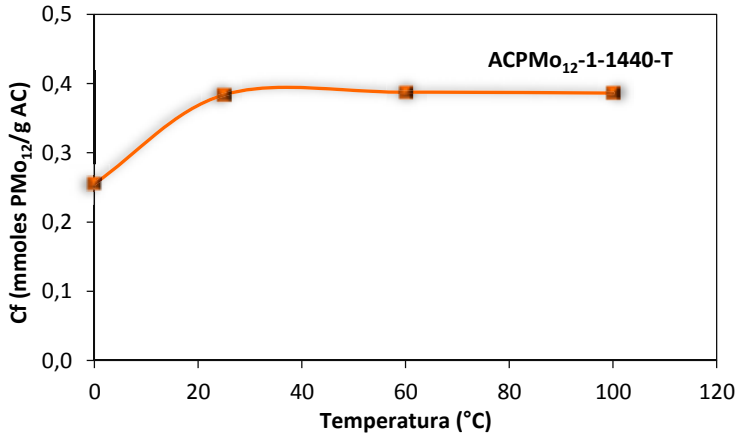

Figura 3.3 Efecto de la temperatura en la incorporación del PMo_{12} en el AC para una relación de 1 mmol PMo_{12}/g AC durante un periodo de reacción de 1440 minutos, donde T: 0 – 25 – 60 - 100 °C.

Del mismo modo, se llevó a cabo el proceso de incorporación del anión PMo_{12} a diferentes tiempos de reacción (300 – 1440 – 4500 – 14400 minutos) manteniendo la temperatura a 0 °C empleando una dispersión cuya concentración fue de 1 mmol PMo_{12}/g AC. Los resultados obtenidos para esta serie de materiales híbridos, $ACPMo_{12}$-1-t-0, son comparados con los obtenidos para estos mismos tiempos de reacción a una temperatura de 25 °C, híbridos $ACPMo_{12}$-1-t-25 Figura 3.4. En ambas temperaturas de reacción, al aumentar el tiempo de reacción de 300 a 1440 minutos aumenta la cantidad de PMo_{12} incorporado, manteniéndose prácticamente constante hasta los 10080 minutos (1 semana), si bien para la mezcla de reacción a 0 °C se observa un ligero descenso en la cantidad de PMo_{12} incorporada desde 0,26 a 0,23 mmol PMo_{12}/g AC. Por otro lado, las cantidades incorporadas a temperatura ambiente son superiores en todos los casos a las cantidades incorporadas a 0 °C, tal y como cabría esperar, debido a que la disminución de la viscosidad y el aumento movimiento molecular a temperatura más alta permite la captación de las moléculas en los poros más fácilmente, causando un aumento de la adsorción a medida que aumenta la temperatura.

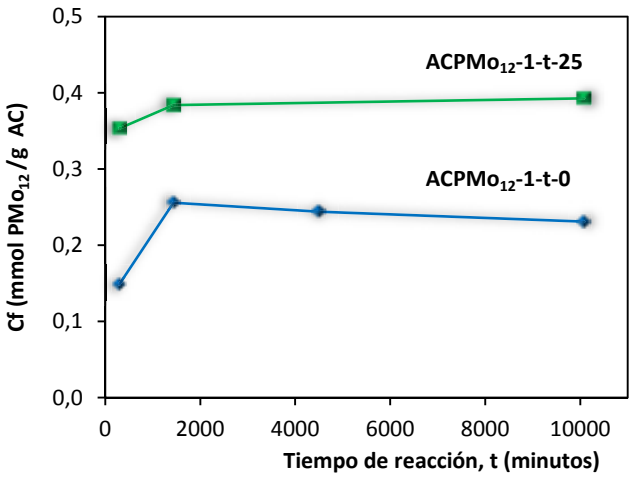

Figura 3.4 Efecto del tiempo de reacción en la síntesis de los materiales híbridos: $ACPMo_{12}$-1-t-25 y $ACPMo_{12}$-1-t-0, donde t: 300 – 1440 – 4500 – 14400 min.

La Tabla 3.2 presenta los valores de las concentraciones finales para cada uno de los materiales híbridos obtenidos a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Se observa que a baja temperatura el punto máximo de saturación se alcanza a tiempos mayores, producto de las limitaciones cinéticas, con respecto a los materiales sintetizados a temperatura ambiente.

Tabla 3.2 Cantidad incorporada de PMo_{12} para diferentes temperaturas y tiempos de exposición.

TIEMPO (min)	$ACPMo_{12}$-1-t-0	$ACPMo_{12}$-1-t-25
300	0,15 (15 %)	0,35 (35 %)
1440	0,26 (26 %)	0,38 (38 %)
4320	0,24 (25 %)	-
10080	0,23 (23 %)	0,39 (39 %)

Estos resultados indican que la temperatura afecta por tanto más marcadamente al proceso de incorporación durante los primeros minutos (hasta alcanzar la saturación al cabo de 24h aproximadamente) y a la cantidad total de POM incorporada. La primera observación es coherente con una limitación cinética del proceso de adsorción a bajas temperaturas. La segunda parece indicar un equilibrio dinámico (adsorción-desorción) que también se ve afectado por la temperatura pero que es de naturaleza termodinámica y lleva a niveles de incorporación inferiores a baja temperatura. Por otro lado, el hecho de que la concentración final de los materiales híbridos obtenidos a partir de temperaturas superiores a 25 °C indica que a esta temperatura se ha alcanzado el máximo punto de incorporación del POM, por lo que un aumento de la temperatura no genera un incremento de la Cf de POM incorporado.

3.1.1.4. Efecto de la Modificación de la Química Superficial del Carbón Activado

La capacidad de incorporación de moléculas inorgánicas y orgánicas en carbones activados depende de dos factores: morfología de poros (área superficial y estructura de poro) y la química superficial (grupos funcionales presentes en la superficie del material carbonoso) [8], [9]. En este apartado la investigación se centra en la influencia de la modificación química de la superficie del AC sobre la incorporación del anión PMo_{12}.

La modificación de la química superficial en carbones activados generalmente se centra en la creación de nuevos enlaces oxigenados, como por ejemplo, grupos funcionales carboxílicos, quinonas, hidroxilos, entre otros. En general estos grupos oxigenados se pueden generar mediante dos vías de oxidación: oxidación seca y húmeda [10]. Este apartado se centra en el tratamiento por vía húmeda del carbón activado empleando tres medios oxidantes: HNO_3 (2,5 M), H_2SO_4 (2,5 M) y H_2O_2 (30 % $^{v}/_{v}$). La metodología empleada para la modificación del AC es la descrita en la Sección 2.1.2.1 del Capítulo II de Métodos Experimentales. La cantidad de oxígeno incorporado se determinó mediante análisis elemental de oxígeno siguiendo el procedimiento del Apartado 2.4.1.2.

En la Tabla 3.3 se muestra la cantidad de oxígeno introducido en la superficie del AC mediante los diferentes tratamientos con los agentes oxidantes. Se incluye el resultado del análisis del AC comercial de partida para comparación:

Tabla 3.3 Cantidad de oxígeno incorporada para cada uno de los tratamientos oxidantes realizados en el AC.

MATERIAL	CANTIDAD DE OXÍGENO (%)
AC	2,1
$ACHNO_3$	9,3
ACH_2SO_4 -0,5	3,4
ACH_2SO_4 - 5	4,5
ACHRT	3,7
ACH80	3,1
ACHRT100	4,6

$ACHNO_3$: AC tratado con HNO_3 (2,5 M) a 80 °C por 20h; **ACH_2SO_4-0,5**: AC tratado con H_2SO_4 (2,5 M) a 80 °C por 30 minutos; **ACH_2SO_4-5**: AC tratado con H_2SO_4 (2,5 M) a 80 °C por 5h; **ACHRT**: AC tratado con H_2O_2 relación 1:1 a 25°C; **ACH80**: AC tratado con H_2O_2 relación 1:1 a 80°C; **ACHRT100**: AC tratado con H_2O_2 relación 1:100 a 25°C.

En todos los tratamientos realizados al AC se observa un incremento en la cantidad de oxígeno total. En primer lugar se observa que el tratamiento que incorpora una mayor cantidad de oxigeno fue conseguido mediante el uso de HNO_3 después de 20 horas de reacción obteniendo un material con 9,3 % en peso de oxígeno. El tratamiento con esta solución oxidante promueve la formación de grupos carboxílicos y carbonilos en los bordes de las aperturas de los poros [11], [12]. El tratamiento realizado con una solución de H_2SO_4 (2,5 M) se llevó a cabo a dos tiempos de reacción: 30 minutos y 5 h; proporcionando un 3,4 y 4,5 % de oxígeno en peso, respectivamente. El empleo de esta solución oxidante también genera grupos funcionales ácidos (carbonilos y carboxílicos) [13]. Por último, se realizó la oxidación del AC empleando una solución de H_2O_2 (30 % $^{v}/_{v}$) a diferentes relaciones y temperaturas. Para el AC modificado empleando una relación 1:1 (AC:H_2O_2) a temperatura ambiente (ACHRT) la cantidad de oxígeno total es de 3,7 %, en el caso del carbón ACH80 (temperatura de reacción de 80 °C) la cantidad de oxígeno total es de 3,1 %, mientras que el mayor aumento de la cantidad de oxígeno (4,6 %) se obtuvo para una relación 1:100 (AC:H_2O_2) a temperatura ambiente. La modificación de la química superficial del AC no se ve significativamente afectada por el tratamiento con H_2O_2 a bajas concentraciones y temperatura ambiente [14], a elevadas concentraciones de H_2O_2 la formación de grupos oxigenados de tipo carboxilos es favorecida [15], mientras que el tratamiento con H_2O_2 a altas temperaturas presenta un aumento de los grupos de tipo lactona con respecto al material de partida [16].

Una vez obtenidos los diferentes AC oxidados, se procedió a la incorporación del anión PMo_{12} y se evaluó el efecto de la cantidad de oxígeno y cómo ésta puede influenciar la incorporación de material inorgánico. El procedimiento experimental empleado para la síntesis de estos materiales se describe en el Apartado 2.3.1 del Capítulo de Métodos Experimentales. Las condiciones de reacción utilizadas han sido de temperatura ambiente, concentración inicial de 1 mmol PMo_{12}/g AC y un tiempo de reacción de 1440 minutos.

En la Figura 3.5 se muéstrala relación de la cantidad de PMo_{12}/g AC incorporado (Figura 3.5A, B y C) y la relación mmol O/g AC (Figura 3.5D) para cada uno de los materiales

híbridos sintetizados en función de la cantidad de oxígeno total presente en el material de carbono. La Figura 3.5A muestra los resultados para el AC modificado con HNO_3. La cantidad de PMo_{12} incorporado en este material híbrido es de 0,18 mmol PMo_{12}/g AC (18 % Ci). Al comparar este valor con el obtenido para el AC sin modificar (0,38 mmol PMo_{12}/g AC) se puede estimar que el aumento de la cantidad de oxígeno de 2,1 a 9,3 % ha reducido en un 47 % la cantidad de PMo_{12} incorporado. Análogamente, los materiales híbridos obtenidos a partir de los carbones tratados con H_2SO_4 (Figura 3.5B) muestran una disminución de la cantidad de materia inorgánica incorporada en relación al AC sin modificar. Las cantidades incorporada en ACH_2SO_4-0,5 y ACH_2SO_4-5 corresponden a 0,26 mmol PMo_{12}/g AC en ambos casos, 32 % menos que en el material híbrido $ACPMo_{12}$-1-1440-25. Asimismo, al comparar los materiales híbridos obtenidos a partir del AC modificado con H_2O_2 con el híbrido sintetizado a partir de AC (Figura 3.5C) se observa una cantidad de PMo_{12} incorporado inversamente proporcional a la cantidad de oxígeno total presente. La cantidad de oxígeno en los diversos carbones es de: AC<ACH80<ACHRT<ACHRT100 y la cantidad de PMo_{12} incorporada en estos materiales es de: 0,38>0,31>0,29>0,27 mmol PMo_{12}/g AC, respectivamente.

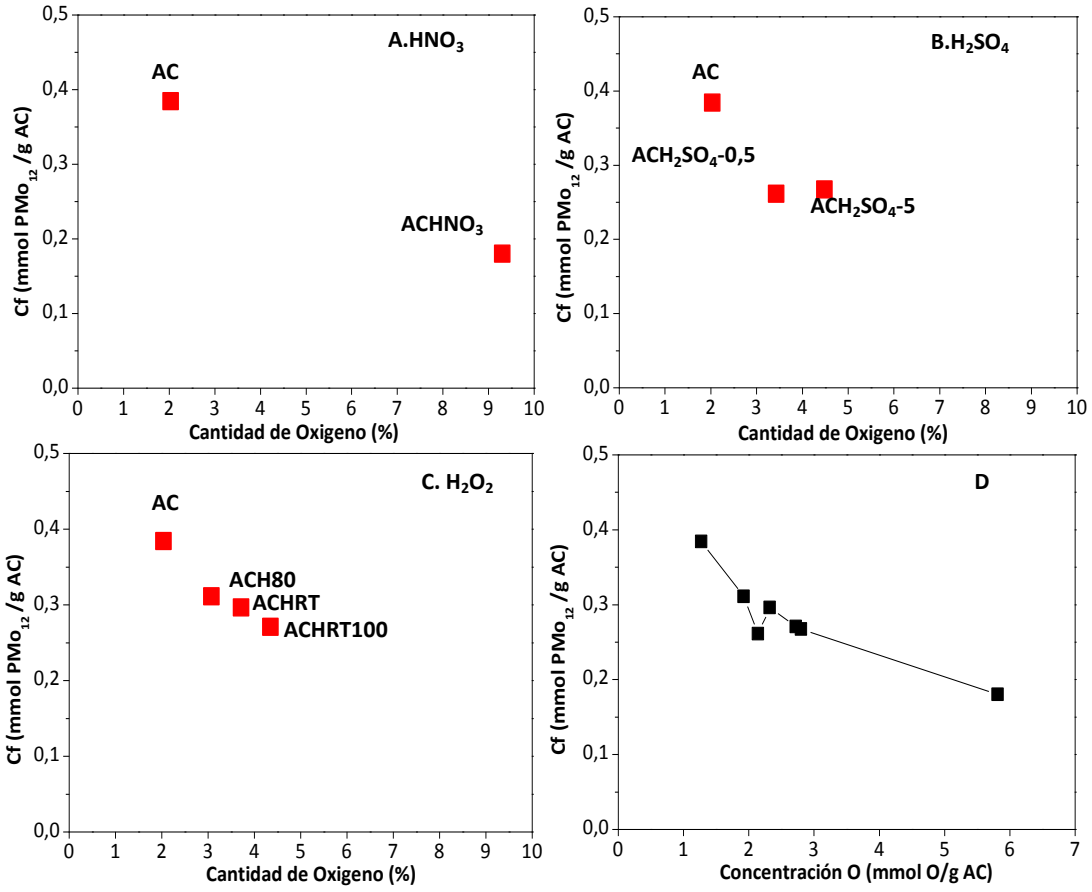

Figura 3.5 Efecto de la modificación química de la superficie del AC en la incorporación del anión PMo_{12} para cada uno de los agentes oxidantes empleados, (A) HNO3, (B) H_2SO_4 y (C) H_2O_2. (D) Relación de la Cf (mmol PMo_{12} /g AC) en función de la concentración de oxígeno (mmol O/g AC).

A modo de resumen, la Figura 3.5D presenta la cantidad de mmoles de PMo_{12} incorporada en función de los moles de O presente en cada uno de los AC modificados. Se aprecia claramente que a medida que aumenta la concentración de oxígeno (mmol O/g AC) disminuye la cantidad de PMo_{12} incorporado. Es importante en este punto considerar el tipo de grupo funcional oxigenado que se crea con cada uno de los agentes oxidantes empleados. Sin embargo, se puede deducir que la accesibilidad del anión PMo_{12} se ve bloqueada por la presencia de los grupos funcionales presentes en la superficie del material de carbón a priori independientemente del tipo de funcionalidad.

3.1.1.5. Efecto de la Textura Porosa del Carbón Activado

La modificación de la textura porosa (área superficial, tamaño y distribución de poros) se realizó mediante el proceso de activación química, empleando como agente activante hidróxido potásico, KOH. La metodología empleada es la descrita en el Apartado 2.1.1.2 del Capítulo de Métodos Experimentales. Obtenidos los carbones reactivados se procedió a la síntesis del material híbrido incorporando el anión PMo_{12} durante un tiempo de reacción de 1440 minutos, a temperatura ambiente y una concentración inicial de 1 mmol PMo_{12}/g ACKX siguiendo la metodología descrita en el Apartado 2.3.1 del Capítulo II. La nomenclatura de ACKX corresponde a la relación empleada X: AC:KOH para cada uno de los procesos de reactivación (1:1, 1:2 y 1:3).

La Tabla 3.4 muestra la cantidad de PMo_{12} incorporada para cada uno de los AC reactivados y el AC de partida. En líneas generales, se observa como el proceso de reactivación del AC con KOH genera una disminución de la cantidad de PMo_{12} incorporado. Al analizar la cantidad incorporada para el material reactivado ACK1 se observa que disminuye con respecto al material de partida de 0,38 a 0,28 mmol PMo_{12}/g AC, mientras que en los carbones ACK2 y ACK3 hay una disminución más significativa de la cantidad de PMo_{12} incorporado: 0,08 mmol PMo_{12}/g AC para el ACK2 y 0,13 mmol PMo_{12}/g AC para el ACK3 en comparación con el que se incorpora para el AC. La relación entre esta disminución en la cantidad de PMo_{12} incorporado y la modificación de la textura porosa del material de carbono será estudiada con más profundidad en el Capítulo IV de Caracterización Química, Apartado 4.1.3 en donde un estudio de las propiedades texturales mediante la técnica de adsorción física de gases aportarán la información necesaria para comprender el comportamiento observado. Sin embargo, a priori nos podemos imaginar que se debe a un bloqueo o disminución del tipo de poros accesibles al POM.

Tabla 3.4 Cantidad de PMo_{12} incorporado para cada uno de los AC reactivados.

MATERIAL HÍBRIDO	CANTIDAD DE PMo_{12} INCORPORADA (mmol PMo_{12}/g AC)
$ACPMo_{12}$-1-1440-25	0,38 (38 %)
$ACK1PMo_{12}$-1-1440-25	0,28 (28 %)
$ACK2PMo_{12}$-1-1440-25	0,08 (8 %)
$ACK3PMo_{12}$-1-1440-25	0,13 (13 %)

Tras la evaluación de los diferentes parámetros que influencian la síntesis de materiales híbridos $ACPMo_{12}$ se procedió a estudiar otros POM's de igual estructura pero con propiedades químicas diferentes con el objetivo de estudiar su comportamiento.

3.1.2. Carbón Activado – Ácido Fosfovolfrámico

El siguiente POM estudiado es el ácido fosfovolfrámico (PW_{12}). Este heteropoliácido presenta la misma estructura molecular que el estudiado en el apartado anterior siendo un ácido de Keggin, pero difiere en sus propiedades químicas y electroquímicas, entre ellas presenta un menor poder oxidante y una mayor constante de acidez con respecto al PMo_{12}. Para esta nueva clase de materiales híbridos, $ACPW_{12}$, se realizó el estudio del efecto de la concentración, tiempo de reacción, superficie química y textura porosa, parámetros más relevantes tal y como se determinó en el caso de los híbridos $ACPMo_{12}$.

3.1.2.1. Efecto de la concentración de polioxometalato

Se estudió el efecto de la variación de la concentración inicial del heteropoliácido en la incorporación de PW_{12} en el material híbrido, empleando diferentes concentraciones iniciales: 0,25 – 0,5 – 1 – 3 – 5 y 10 mmol PW_{12}/g AC. Para esta serie de experimentos el tiempo de reacción establecido fue de 1440 minutos a temperatura ambiente.

La Figura 3.6 muestra la cantidad de PW_{12} incorporado a medida que aumenta la concentración inicial de la disolución en la que se dispersa el AC. En líneas generales se observa cómo hay una relación aproximadamente lineal entre la cantidad de PW_{12} en la mezcla de reacción inicial y la cantidad del anión que se incorpora en el material de carbono hasta una Ci de 1 mmol PW_{12}/g AC. En este punto la incorporación máxima de POM es de 0,28 mmol PW_{12}/g AC. A concentraciones superiores (3, 5 y 10 mmol PW_{12} por gramo de AC) se observa un pequeño descenso de la cantidad incorporada a 0,25 mmol PW_{12}/g AC aproximadamente. Así pues, la incorporación del PW_{12} en la matriz del AC a diferentes concentraciones iniciales, difiere ligeramente del comportamiento encontrado para el anión PMo_{12}, donde la incorporación del POM presenta un aumento más progresivo hasta alcanzar la saturación.

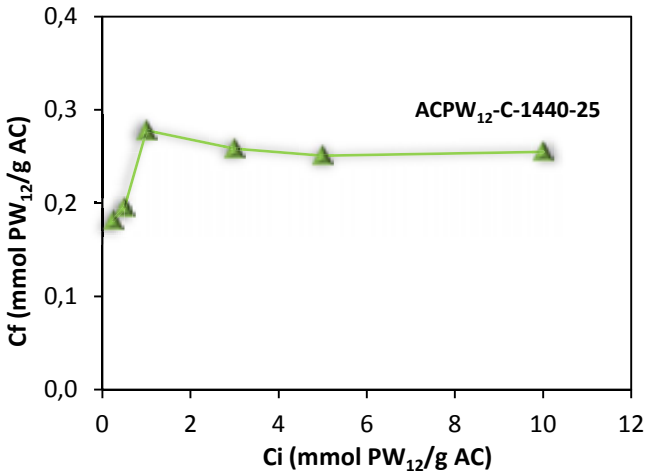

Figura 3.6 Evolución de la cantidad de PW_{12} incorporado en la matriz de AC frente a la concentración inicial de PW_{12} por gramo de carbón activado (AC) durante un tiempo de reacción de 1440 min, donde C: 0,25 – 0,5 – 1 – 3 – 5 – 10 mmol PW_{12}/g AC.

3.1.2.2. Efecto del tiempo de reacción

Con la finalidad de evaluar el comportamiento de este nuevo material inorgánico en la incorporación sobre la matriz de carbón se realizó la síntesis del material híbrido a dos concentraciones iniciales de PW_{12}: 1 mmol PW_{12}/g AC y 0,25 mmol PW_{12}/g AC, variando los tiempos de reacción a temperatura ambiente. Los tiempos de reacción analizados fueron: 0,5 – 5 – 15 – 60 - 300 - 1440 –10080 minutos (Figura 3.7). En líneas generales, se observa el mismo comportamiento observado en la incorporación del anión PMo_{12} (Figura 3.2), donde la concentración del POM aumenta a medida que aumenta el tiempo de reacción, llegando a un punto donde se alcanza un máximo, siendo este tiempo de 1440 min para los híbridos de mayor Ci, mientras que en el de Ci de 0,25 mmol PW_{12}/g de AC ocurre a tiempos más cortos.

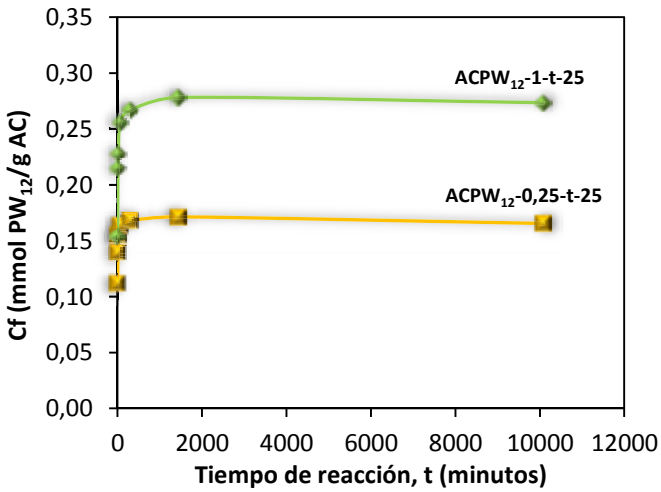

Figura 3.7 Efecto del tiempo de reacción (t) en la incorporación del PW_{12} en la matriz de AC a diferentes relaciones de concentración inicial, donde t: 0,5 – 5 – 15 – 60 - 300 - 1440 –10080 min.

La Tabla 3.5 resume los valores de Cf para cada uno de los híbridos obtenidos del estudio del tiempo de reacción para las dos concentraciones iniciales: 0,25 – 1 mmol PW_{12}/g AC. Como se mencionó anteriormente, la tendencia general de la influencia del estudio del tiempo de reacción en la Cf de PW_{12} incorporado es similar a la observada para los materiales híbridos con PMo_{12}. Sin embargo, al comparar los datos presentados para los híbridos con PW_{12} en la Tabla 3.5 con los reportados para los híbridos con PMo_{12} (Tabla 3.1) se observa una disminución de la Cf en los primeros, por ejemplo para la Ci de 1 mmol POM/g AC a un tiempo de reacción de 1440 min las Cf son de 0,38 mmol PMo_{12}/g AC vs. 0,28 PW_{12}/g AC. Estas diferencias pueden estar asociadas a las propiedades químicas de ambos POM, como por ejemplo el poder oxidante y acidez, las cuales serán discutidas en el Capítulo IV Caracterización Fisicoquímica de estos materiales híbridos.

Tabla 3.5 Cantidad incorporada de PW_{12} (mmol/g AC) para diferentes concentraciones iniciales y tiempos de reacción, donde t hace referencia al tiempo en minutos.

TIEMPO (min)	ACPW$_{12}$-0,25-t-25	ACPW$_{12}$-1-t-25
0,5	0,11 (44 %)	0,15 (15 %)
5	0,14 (56 %)	0,22 (22 %)
15	0,16 (64 %)	0,23 (23 %)
60	0,16 (64 %)	0,26 (26 %)
300	**0,17 (68 %)**	0,27 (27 %)
1440	0,17 (68 %)	**0,28 (28 %)**
10080	0,17 (68 %)	**0,27 (27 %)**

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la incorporación del anión PW_{12} en la matriz de los carbones tratados con agentes oxidantes, serie ACOX.

3.1.2.3. Efecto de la Modificación en la Química Superficial del Carbón Activado

Para el análisis de la influencia de la química superficial en la incorporación del anión PW_{12} se escogieron tres tipos de carbones con distintos contenidos en funcionalidades oxigenadas: ACH80 (H_2O_2 como agente oxidante, 3,1 % O), ACH_2SO_4-5 (tratamiento en H_2SO_4 2,5 M - 5 horas, 4,5 % O) y ACHNO_3 (modificación con HNO_3 2,5 M - 20 horas, 9,3 % O). Se añadió una disolución de PW_{12} para obtener una concentración inicial de 1 mmol PW_{12}/g AC a temperatura ambiente durante un tiempo de reacción de 1440 minutos.

La Figura 3.8A presenta la cantidad de PW_{12} incorporada en función de la cantidad de oxígeno para cada AC oxidado. Lo primero que se observa es que a medida que aumenta la cantidad de oxígeno en la matriz del AC disminuye la cantidad de PW_{12} incorporado de forma

análoga a lo anteriormente observado para PMo_{12}. Un aumento del 51 % de oxígeno en el material ACH80 representa una disminución del 29 % de la cantidad de PW_{12} incorporado (0,20 mmol PW_{12}/g AC con respecto a los 0,28 mmol PW_{12}/g AC del AC sin tratar). En el caso del carbón tratado con H_2SO_4 el porcentaje de oxígeno es de un 4,49 % y la cantidad incorporada por gramo de AC es de 0,17 mmol PW_{12}, mientras que para el AC obtenido a partir del tratamiento con HNO_3 la cantidad incorporada es 0,14 mmol PW_{12}/g AC.

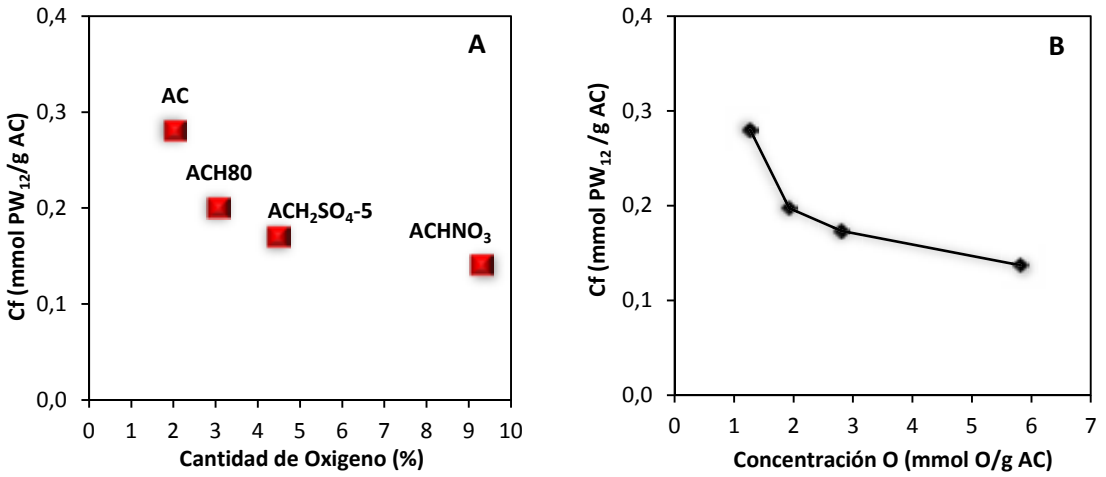

Figura 3.8 (A) Efecto de la modificación de la química superficial en la incorporación del anión PW_{12} para cada uno de los agentes oxidantes empleados; (B) Relación de la Cf (mmol PW_{12} /g AC) en función de la concentración de oxígeno (mmol O/g AC).

En la Figura 3.8B se representa la Cf de PW_{12} en función de la concentración de oxígeno para cada carbón oxidado. Este comportamiento en la disminución de la cantidad de heteropolianión incorporado cuando se modifica la química superficial del AC con la creación de nuevos grupos funcionales oxigenados sigue la misma tendencia observada previamente para el caso del heteropoliácido PMo_{12}, la cual ha sido atribuida una disminución de la accesibilidad del polioxometalato a los sitios activos de la matriz de carbón producto de la presencia de los nuevos grupos funcionalizados.

3.1.2.4. Efecto de la Textura Porosa del Carbón Activado

Para el estudio del efecto de la textura porosa se realizó la incorporación del anión PW_{12} en la matriz de los AC reactivados previamente con KOH (ACK1, ACK2 y ACK3), manteniendo la concentración inicial de 1 mmol PW_{12}/g ACKXX a temperatura ambiente y durante un tiempo de reacción de 1440 minutos.

La cantidad de PW_{12} incorporado para cada uno de los materiales híbridos sintetizados, se resume en la Tabla 3.6. En general se observa que la Cf de PW_{12} en los carbones reactivados es menor que en el material híbrido obtenido a partir del AC sin modificar al igual que lo

observado para los materiales híbridos obtenidos a partir de la síntesis de los ACOX con PMo_{12} (Tabla 3.3). La diferencia más significante en estas dos series ocurre para el carbón ACK3. Si bien el orden de Cf para la serie de materiales $ACKXPMo_{12}$ es de ACK1>ACK3>ACK2 en los materiales híbridos $ACKXPW_{12}$ es de ACK3>ACK1>ACK2. Para comprender este aumento de la cantidad de POM incorporado en el carbón ACK3 con respecto al ACK1 es necesario un estudio detallado de las características químicas y propiedades texturales de estos materiales, la cual será discutida en el Capítulo IV Apartado 4.1.3.

Tabla 3.6 Cantidad de PW_{12} incorporado para cada uno de los AC reactivados.

MATERIAL HÍBRIDO	CANTIDAD DE PW_{12} INCORPORADA (mmol PW_{12}/g AC)
$ACPW_{12}$-1-1440-25	0,28 (28 %)
$ACK1PW_{12}$-1-1440-25	0,17 (17 %)
$ACK2PW_{12}$-1-1440-25	0,07 (7 %)
$ACK3PW_{12}$-1-1440-25	0,22 (22 %)

En esta sección hemos mostrado el estudio de la influencia del tiempo de reacción, concentración, química superficial y textura porosa en la incorporación del anión PW_{12} sobre la superficie del AC. El comportamiento y/o tendencia de esta nueva serie de materiales híbridos presenta ciertas similitudes y ciertas diferencias también con respecto a los híbridos sintetizados a partir del anión PMo_{12}. A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos para la tercera serie de híbridos preparada a partir del ácido silicovolfrámico, SiW_{12}, una nueva serie que podría contribuir a establecer pautas comunes en el proceso de incorporación de estos polioxometalatos en carbones activados.

3.1.3. Carbón Activado – Ácido Silicovolfrámico

El tercer polioxometalato estudiado corresponde al ácido silicovolfrámico, SiW_{12}, el cual presenta la misma estructura molecular que los anteriores POM empleados pero difiere en el heteroátomo central (Si), lo que le confiere propiedades químicas y electroquímicas diferentes. Para esta nueva serie de materiales híbridos también se estudió el efecto de la concentración, tiempo de reacción, modificación de la química superficial y textura porosa en el proceso de incorporación en la matriz de AC, del mismo modo que en los anteriores POM estudiados.

3.1.3.1. Efecto de la Concentración del Polioxometalato

Para el estudio de la influencia de la concentración inicial en la cantidad de anión SiW_{12} incorporado en la matriz del AC se fijó el tiempo de reacción en 1440 minutos y se emplearon disoluciones de polixometalato en varias concentraciones: 0,25 – 0,5 – 1 – 3 – 5 y 10 mmol SiW_{12} por gramo de AC suspendido, siguiendo la metodología explicada en el Capítulo de Métodos Experimentales 2.3.1. Análogamente, la cantidad de SiW_{12} incoporado para cada una de las concentraciones estudiadas fue determinada y los resultados calculados se representan en la Figura 3.9.

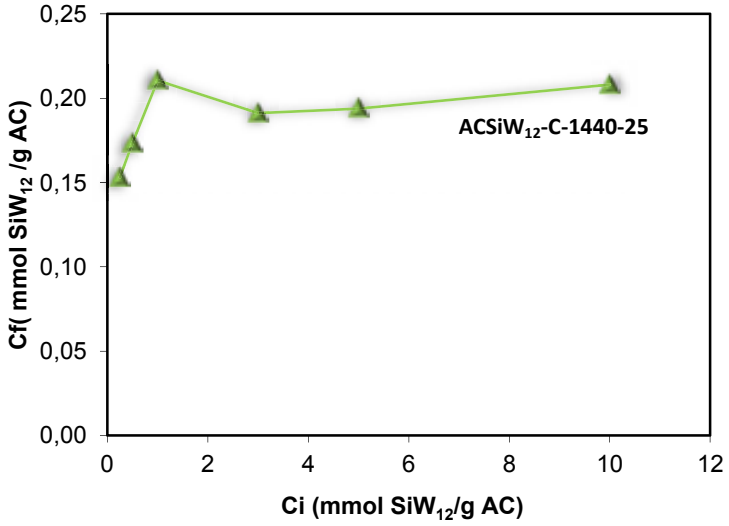

Figura 3.9 Evolución de la cantidad de SiW_{12} incorporado en la matriz de AC frente a la concentración inicial de SiW_{12} por gramo de carbón activado (AC) durante un tiempo de reacción de 1440 min, donde C: 0,25 – 0,5 – 1 – 3 – 5 – 10 mmol SiW_{12}/g AC.

En la Figura 3.9 se observa como la cantidad de SiW_{12} en el material híbrido aumenta a medida que aumenta la concentración inicial. Para 0,25 y 0,50 mmol SiW_{12}/g AC la cantidad calculada de material inorgánico incorporada es 0,15 y 0,17 mmol SiW_{12} por gramo de AC, respectivamente. Esta cantidad se va incrementando hasta alcanzar un punto máximo de 0,21 mmol SiW_{12}/g AC, para la relación inicial de 1 mmol SiW_{12}/g AC. A concentraciones superiores la cantidad incorporada se mantiene alrededor de los 0,20 mmol SiW_{12} incorporado por gramo de AC. Este comportamiento se asemeja en gran medida al anteriormente observado para la serie de materiales donde se utiliza PW_{12} como anión. .

Una vez conocido que la cantidad máxima incorporada de SiW_{12} en la matriz del AC ocurre para la relación inicial de 1 mmol SiW_{12}/g AC, se realizó un estudio del tiempo de reacción para la concentración inicial más baja estudiada y para la concentración del mayor porcentaje incorporado.

3.1.3.2. Efecto del Tiempo de Reacción

La Figura 3.10 muestra la evolución en el tiempo del proceso de incorporación del anión SiW_{12} en la matriz del AC, para dos concentraciones iniciales de 0,25 y 1 mmol SiW_{12}/g AC. Los tiempos estudiados han sido de: 0,5 – 5 – 15 – 60 – 300 -1440 – 10080 minutos. En líneas generales, al igual que en los otros POM's estudiados, la cantidad incorporada se estabiliza después de aproximadamente 1440 minutos (24 h) para ambas concentraciones, alcanzando a partir de este punto el equilibrio. La concentración de SiW_{12} en el punto de máxima incorporación es de 0,21 y 0,15 mmol SiW_{12}/g AC para los materiales híbridos $ACSiW_{12}$-1-1440-25 y $ACSiW_{12}$-0,25-1440-25, respectivamente.

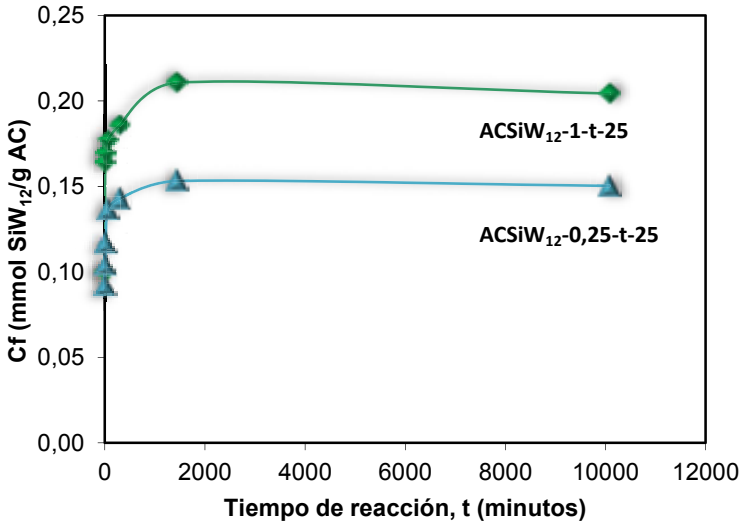

Figura 3.10 Efecto del tiempo de reacción (t) en la incorporación del SiW_{12} en la matriz de AC con diferentes relaciones de concentración inicial, donde t: 0,5 – 5 – 15 – 60 – 300 -1440 – 10080 min.

De forma similar a los materiales híbridos presentados previamente, la incorporación del SiW_{12} ocurre a tiempos muy cortos (30 segundos) alcanzando una concentración final de aproximadamente 0,10 mmol SiW_{12}/g AC para las dos concentraciones en estudio. Los valores de Cf de SiW_{12} para cada una de las concentraciones estudiadas a los diferentes tiempos de reacción se muestran en la Tabla 3.7. Se observa que el punto de saturación para bajas concentraciones se alcanza a un tiempo menor (300 min) en comparación con la Ci: 1 mmol SiW_{12}/g AC (1440 min), lo cual ha sido atribuido a la mayor movilidad iónica en el caso de Ci bajas.

Tabla 3.7 Cantidad incorporada de SiW_{12} (mmol/g AC) para diferentes concentraciones iniciales y tiempos de reacción, donde t hace referencia al tiempo en minutos.

Tiempo (min)	$ACSiW_{12}$-0,25-t-25	$ACSiW_{12}$-1-t-25
0,5	0,09 (36 %)	0,10 (10 %)
5	0,10 (40 %)	0,16 (16 %)
15	0,12 (48 %)	0,17 (17 %)
60	0,14 (56 %)	0,18 (18 %)
300	**0,15 (60 %)**	0,19 (19 %)
1440	0,15 (60 %)	**0,21 (21 %)**
10080	0,15 (60 %)	**0,20 (20 %)**

3.1.3.3. Efecto de la Modificación en la Química Superficial del Carbón Activado

Empleando los AC modificados químicamente con soluciones oxidantes se realizó la incorporación del anión SiW_{12} partiendo de una concentración inicial de 1 mmol SiW_{12}/g AC durante un tiempo de reacción de 1440 minutos a temperatura ambiente. Los AC seleccionados y su porcentaje en oxígeno en peso son: ACH80 (3,1 % O), ACH_2SO_4-5 (4,5 % O) y $ACHNO_3$ (9,3 % O).

En la Figura 3.11A se presentan los valores obtenido para esta serie de materiales híbridos en donde al igual que para los otros POM's estudiados, se observa que la cantidad de material inorgánico incorporado disminuye a medida que aumenta la cantidad de oxígeno en la composición del carbón activado. En el material híbrido que corresponde al ACH80 (3,1 % O) se aprecia una disminución con respecto al híbrido obtenido a partir del AC (2,1 % O) de 0,21 a 0,19 mmol SiW_{12}/g AC. Al aumentar la cantidad de oxígeno a 4,5 %, que corresponde a la matriz modificada ACH_2SO_4-5, la cantidad del heteropolianión incorporado es de 0,18 mmol SiW_{12}/g AC, mientras que el híbrido sintetizado a partir de $ACHNO_3$, con la mayor proporción de O (9,3 %), la concentración del SiW_{12} cae a 0,14 mmol/g AC. Al comparar con los resultados obtenidos para esta serie de materiales con los híbridos con PMo_{12} (Fig. 3.5) y PW_{12} (Fig. 3.8) se observa que el efecto de la disminución de la Cf de SiW_{12} incorporado no es tan acentuado como en los materiales híbridos antes mencionados (Figura 3.11B), donde las variaciones de la concentración final son de: 0,38 a 0,31 mmol PMo_{12}/g AC y de 0,28 a 0,20 mmol PW_{12}/g AC para el carbón ACH80 con respecto al AC.

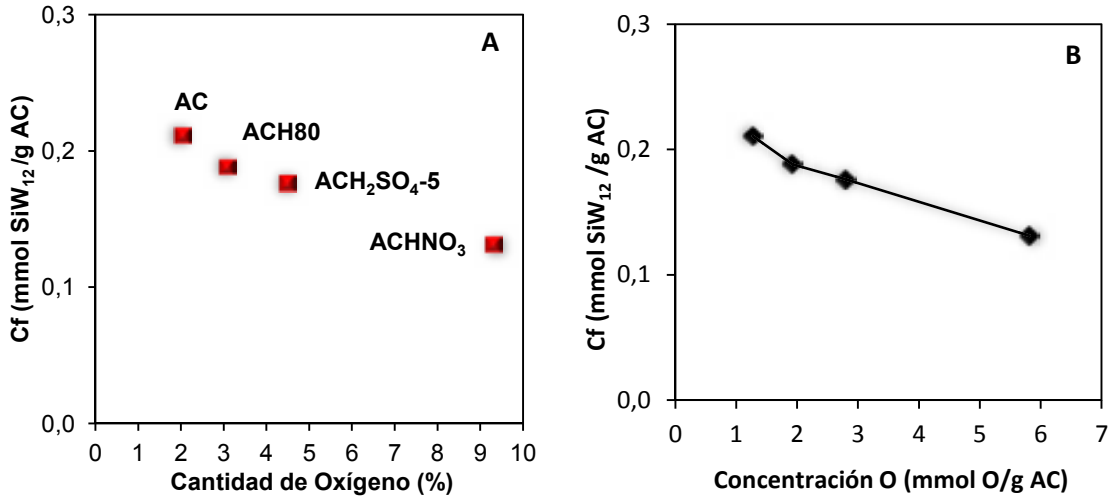

Figura 3.11 (A) Efecto de la química superficial en la incorporación del anión SiW_{12} para cada uno de los agentes oxidantes empleados; (B) Relación de la Cf (mmol SiW_{12} /g AC) en función de la concentración de oxígeno (mmol O/g AC).

3.1.3.4. Efecto de la Textura Porosa del Carbón Activado

Con la finalidad de estudiar la incorporación del anión SiW_{12} en carbones de diferente textura porosa se llevó a cabo el tratamiento con carbones reactivados químicamente con KOH a diferentes relaciones KOH:AC. Para este estudio se empleó una concentración inicial de 1 mmol SiW_{12}/g AC y un tiempo de reacción de 1440 minutos a temperatura ambiente.

En la Tabla 3.8 se resumen los valores de las concentraciones finales de los materiales híbridos sintetizados para cada uno de los AC reactivados y el AC. En líneas generales se observa una disminución de la concentración final de SiW_{12} incorporado con respecto al material híbrido obtenido para el carbón sin tratar (0,21 mmol SiW_{12}/g AC). Para el carbón ACK1 (relación AC:KOH, 1:1), la cantidad de material inorgánico incorporado es 0,14 mmol SiW_{12}/g AC, mientras que para el material híbrido ACK2 (relación AC:KOH, 1:2) la Cf es de 0,10 mmol SiW_{12}/g AC. En el caso del material híbrido ACK3SiW_{12}-1-1440-25 se obtiene un aumento en la concentración final a 0,19 mmol SiW_{12}/g AC con respecto a los carbones reactivados ACK1 y ACK2. Esta tendencia también se ha detectado para el PW_{12} (Tabla 3.6), pero difiere de la mostrada por el PMo_{12} (Tabla 3.4), donde la concentración del híbrido ACK3 no supera a la obtenida para el híbrido ACK1. Para explicar estos resultados es necesaria la caracterización de la textura porosa de los diversos materiales, que se analizará con detalle en el Capítulo IV Caracterización Química.

Tabla 3.8 Cantidad de SiW_{12} incorporado para cada uno de los AC reactivados.

MATERIAL HÍBRIDO	CANTIDAD DE SiW_{12} INCORPORADA (mmol SiW_{12}/g AC)
$ACSiW_{12}$-1-1440-25	0,21 (21 %)
$ACK1SiW_{12}$-1-1440-25	0,14 (14 %)
$ACK2SiW_{12}$-1-1440-25	0,10 (10 %)
$ACK3SiW_{12}$-1-1440-25	0,19 (19 %)

Hasta este punto se han presentado todos los materiales híbridos sintetizados empleando como matriz orgánica carbón activado, y se han estudiado los efectos de diferentes parámetros que pueden intervenir en el proceso de incorporación de los aniones de POM's. Asimismo se han empleado diferentes POM's con propiedades electroquímicas diferentes para posteriormente evaluar su comportamiento como electrodos en supercondensadores.

3.1.4 Estudio comparativo de los materiales híbridos ACPOM

La Figura 3.12 compara los resultados obtenidos a distintas concentraciones iniciales de polioxometalato en la matriz del AC para los tres aniones estudiados. En líneas generales, para todos los materiales híbridos de la serie ACPOM la tendencia encontrada es que a medida que aumenta la concentración inicial de material inorgánico, aumenta la cantidad de POM incorporado, hasta alcanzar un punto de saturación. En el caso del anión PMo_{12} este incremento ocurre de forma progresiva hasta alcanzar la saturación en la Ci 3 mmol PMo_{12}/g AC, mientras que para los aniones PW_{12} y SiW_{12} hay un punto máximo de incorporación a Ci 1 mmol POM's/g AC seguido de un estado de equilibrio para Ci mayores.

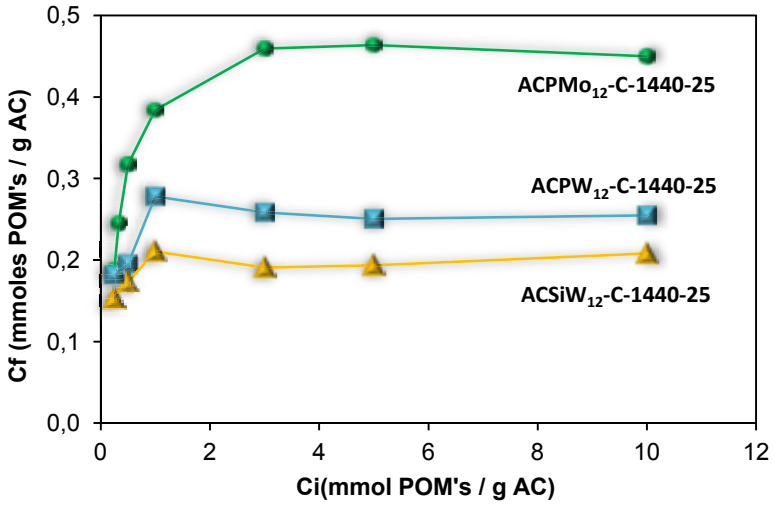

Figura 3.12 Evolución de la cantidad de POM's incorporado en el material híbrido frente a la concentración inicial de POM's por gramo de carbón activado (AC) para un tiempo de reacción de 1440 minutos.

Asimismo, en la Figura 3.12 se observa que para los tres aniones estudiados, el que presenta una mayor incorporación por gramo de AC es el anión PMo_{12} seguido del anión PW_{12} y por último el SiW_{12}. Estas diferencias pueden estar relacionadas con las propiedades químicas de los POM en estudio, que presentan la siguiente tendencia [17]:

Acidez	$PW_{12} > SiW_{12} > PMo_{12}$
Potencial Redox	$PMo_{12} > PW_{12} > SiW_{12}$
Estabilidad en disolución	$SiW_{12} > PW_{12} > PMo_{12}$
Tamaño del ión	$PW_{12} \sim PMo_{12} \sim SiW_{12}$

Al evaluar el efecto del tiempo de reacción en el proceso de incorporación del POM se observa la misma tendencia para los tres POM's estudiados, Figura 3.13. Se trata de un proceso muy rápido ya que a tiempos cortos de reacción (0,5 minutos) la cantidad incorporada es de 0,14 – 0,11 – 0,09 mmol POM/g AC en el orden PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12}, respectivamente, para una concentración inicial de 1 mmol POM/g AC. Conforme aumenta el tiempo de reacción aumenta la Cf de POM incorporado hasta alcanzar un máximo de POM incorporado a un tiempo de 1440 minutos en los hibridos $ACSiW_{12}$ y $ACPW_{12}$, en el caso del híbrido $ACPMo_{12}$ a los 10080 minutos (1 semana) la Cf es ligeramente mayor que para los 1440 minutos (0,39 a 0,38 mmol PMo_{12}/g AC).

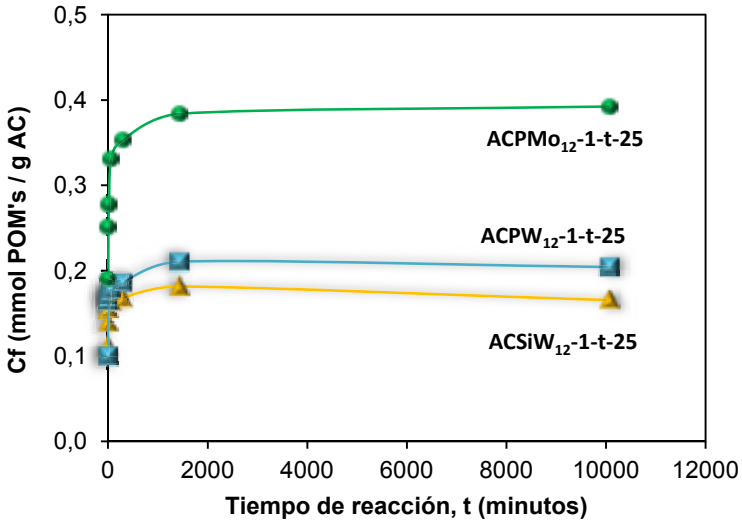

Figura 3.13 Efecto del tiempo de reacción (t) en la incorporación de POM's en la matriz de AC para una Ci de 1 mmol POM's/g AC.

De los datos presentados en las Figuras 3.12 y 3.13 se confirma que la incorporación de los aniones tiene sigue la tendencia: PMo_{12} > PW_{12} > SiW_{12}, siendo para el primer caso aproximadamente el doble de material incorporado que para los aniones de Volframio.

Después de conocer las condiciones óptimas para la incorporación de los aniones de POM se realizaron modificaciones en la química superficial del AC para evaluar su influencia en la síntesis de los híbridos ACPOM's. La modificación de la química superficial se realizó empleando el método vía húmeda con diferentes agentes oxidantes. En líneas generales se observó que al aumentar la cantidad de grupos funcionalizados oxigenados en la superficie del AC disminuye la cantidad de POM incorporado con respecto a los híbridos obtenidos a partir del AC. Para determinar la influencia de estas modificaciones en los tres POM estudiados se presenta en la Figura 3.14 la relación de la Cf de POM incorporado en las matrices de los ACOX, normalizados por la Cf de los materiales híbridos ACPOM's, en función de la cantidad de oxígeno total. Las áreas sombreadas corresponden a los ACOX: ACH80 (naranja), ACH_2SO_4-5 (azul) y $ACHNO_3$ (rosa). Se observa que el efecto de la modificación química de la superficie del AC afecta la incorporación de los POM's en el siguiente orden: SiW_{12} < PMo_{12} < PW_{12}.

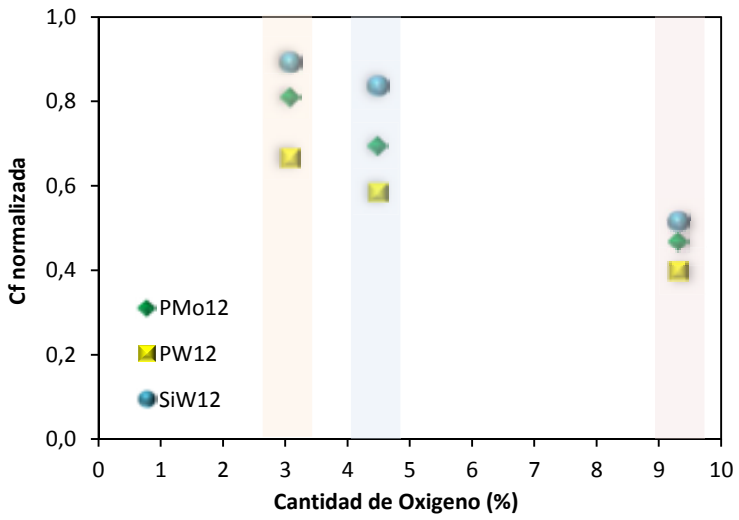

Figura 3.14 Efecto de la química superficial en la incorporación de los aniones POM's para cada uno de los agentes oxidantes empleados.

Otra de las modificaciones que se realizó fue la reactivación del AC empleado KOH. La tendencia observada para esta serie de materiales reactivados se presenta en la Tabla 3.9, adicionalmente se incluyen los valores de los híbridos obtenidos con ACPOM's para facilitar la discusión. La modificación de la textura porosa (área superficial, tamaño y distribución de poros) del AC con KOH genera una disminución de la cantidad de POM incorporado con respecto al AC sin tratar, en todos los materiales híbridos estudiados. El orden de la cantidad de POM incorporado en las matrices de ACKX difiere para los tres POM's estudiados siendo en el caso del PMo_{12}: ACK1>ACK3>ACK2, mientras que en los híbridos de PW_{12} y SiW_{12} es: ACK3>ACK1>ACK2.

Tabla 3.9 Cantidad incorporada de POM's para los diferentes ACKX y AC.

MATERIAL	PMo_{12} (mmol POM's/g AC)	PW_{12} (mmol POM's/g AC)	SiW_{12} (mmol POM's/g AC)
AC	0,38	0,28	0,21
ACK1 PMo_{12}	0,28	0,17	0,14
ACK2 PW_{12}	0,08	0,07	0,10
ACK3 SiW_{12}	0,13	0,22	0,19

Hasta este momento los resultados presentados indican que la incorporación de los aniones POM's en la matriz del AC se ve afectada por la química superficial y la textura porosa del material de carbón empleado. Para conocer en más profundidad los factores que afectan a la incorporación de los aniones POM en la matriz del AC es necesaria la caracterización de los materiales precursores así como también de los materiales híbridos obtenidos, mediante

diferentes técnicas de análisis. Esta explicación será detallada en el Capítulo IV Caracterización Fisicoquímica.

Con la finalidad de profundizar en la comprensión del proceso de incorporación de los aniones POM's en diversas estructuras de carbón y luego en la utilización de estos materiales híbridos en supercondensadores se realizó la incorporación de dichos materiales inorgánicos en otras bases de carbón como lo son los nanotubos de carbono multipared y el óxido de grafeno reducido.

A partir de los datos obtenidos para el estudio realizado en los materiales híbridos carbón activado – polioxometalatos, se fijaron las condiciones idóneas de síntesis que se emplearon como punto de partida en la síntesis de los materiales híbridos: NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED – POLIOXOMETALATOS y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO – POLIOXOMETALATOS.

3.2. NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED – POLIOXOMETALATOS

Los nanotubos de carbono multipared (MWNT's) comerciales fueron previamente purificados antes de su utilización con la finalidad de eliminar el catalizador y carbón grafitico remanente de la síntesis, además de crear sitios activos en la superficie de los nanotubos. La purificación de los MWNT's se realizó siguiendo la metodología descrita en el Capítulo de Métodos Experimental Apartado 2.1.2.1.

Los MWNT's obtenidos fueron denominados MWNT's-I, MWNT's-II y MWNT's-III dependiendo del proceso realizado para su purificación: I) tratamiento térmico en atmósfera de aire, II) tratamiento ácido con HNO_3 y III) tratamiento ácido con HCl. Dado que estos tratamientos tienen un marcado carácter oxidante, se cuantificó mediante pruebas de análisis elemental la cantidad de oxígeno incorporado (Tabla 3.10). Se observa un ligero aumento del contenido en oxígeno para los tres tratamientos de purificación con respecto al material de partida. En el caso del tratamiento térmico en atmósfera de aire la cantidad de oxígeno aumenta de 0,8 a 1,1 %, ligeramente superior al contenido del material de partida. Los tratamientos ácidos conducen a materiales con un 2,2-2,3 % O.

Tabla 3.10 Cantidad de oxígeno incorporada para los MWNT's y cada uno de los tratamientos realizados en los MWNT's.

MATERIAL	CANTIDAD DE OXÍGENO (%)
MWNT's	0,8
MWNT's-I	1,1
MWNT's-II	2,2
MWNT's-III	2,3

Una vez tratados los MWNT's se procedió a la incorporación de los diferentes aniones de los polioxometalatos estudiados en este trabajo. A continuación se describen los resultados obtenidos.

3.2.1. Nanotubos de Carbono Multipared – Polioxometalatos

La incorporación del anión PMo_{12} en los diferentes MWNT's purificados y en el MWNT's sin purificar se realizó empleando una suspensión de los nanotubos en una disolución de concentración 1 mmol PMo_{12}/g MWNT's en agitación durante 1440 minutos a temperatura ambiente, empleando la metodología descrita en el Capítulo II, Apartado 2.3.1. En la Tabla 3.9 se resumen los valores obtenidos de la cantidad incorporada del anión PMo_{12} por gramo de MWNT's determinados a partir de los valores obtenidos por ATG.

Tabla 3.11 Cantidad de PMo_{12} incorporado en la matriz de los diferentes MWNT's.

MATERIAL HÍBRIDO	CANTIDAD DE PMo_{12} INCORPORADA (mmol PMo_{12}/g MWNT's)	CANTIDAD DE PMo_{12} INCORPORADA (%)
MWNT's PMo_{12}-1-1440-25	0,0303	3,03
MWNT's-I PMo_{12}-1-1440-25	0,0413	4,13
MWNT's-II PMo_{12}-1-1440-25	0,0108	1,08
MWNT's-III PMo_{12}-1-1440-25	0,0135	1,35

En el material de partida sin modificar se incorporaron 0,03 mmol PMo_{12}/g MWNT's que corresponden al 3,0 % de la cantidad PMo_{12} presente en la disolución inicial. El material

híbrido obtenido a partir de los MWNT's tratados térmicamente (MWNT's-I) presenta una concentración de PMo_{12} de 0,04 mmol PMo_{12}/g MWNT's, mientras que la cantidad incorporada en los MWNT's tratados en medio ácido es de 0,01 mmol PMo_{12}/g AC para los MWNT's-II (HNO_3) y MWNT's-III (HCl). Estos resultados muestran claramente que la incorporación del anión PMo_{12} tiene lugar en cantidades muy pequeñas para los diferentes MWNT's empleados en comparación con los valores anteriormente presentados para el carbón activado.

Dado que la mayor concentración de POM ocurre para los MWNT's-I (tratados térmicamente) se seleccionó esta matriz para los siguientes estudios de incorporación de POM.

De forma análoga a los ensayos con ACs se llevó a cabo un estudio del posible efecto de la concentración inicial de la solución de POM sobre la cantidad de POM incorporada a los nanotubos. Se emplearon diferentes Ci del ácido fosfomolíbdico (PMo_{12}) entre 0,25 y 10 mmol por gramo de MWNT's-I, a temperatura ambiente y con un tiempo de reacción de 1440 minutos. Dada la pobre incorporación de PMo_{12} detectada en el experimento anterior, este ensayo pretendía detectar un posible aumento de la incorporación del clúster inorgánico para mayores concentraciones iniciales. Lejos de obtener ese aumento, los resultados confirmaron una aparente limitación intrínseca para la adsorción de POMs en los nanotubos de carbono en las condiciones usadas. La Figura 3.15 representa los valores obtenidos de PMo_{12} incorporado para las diferentes Ci empleadas.

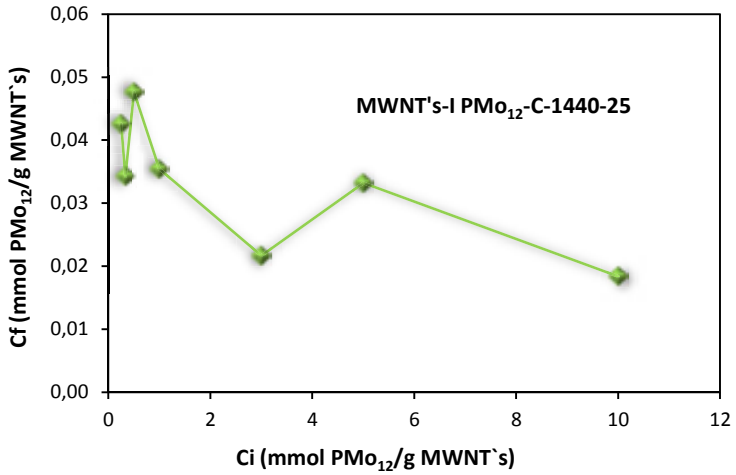

Figura 3.15 Evolución de la cantidad de PMo_{12} incorporado en el material híbrido frente a la concentración inicial de PMo_{12} por gramo de MWNT's-I para un tiempo de reacción de 1440 minutos a 25 °C.

A pesar de estos resultados poco esperanzadores pero con el objetivo de completar nuestro trabajo llevamos a cabo ensayos de la posible incorporación de los otros dos POM's estudiados en matrices de MWNTs. Empleando las mismas condiciones de síntesis y partiendo de MWNT's-I como matriz de carbón se realizó la incorporación de los aniones de PW_{12} y

SiW_{12}. En la Tabla 3.12 se muestran los valores de la concentración final obtenida para cada uno de los materiales híbridos sintetizados. Al igual que en el caso del PMo_{12}, la cantidad incorporada para ambos aniones es muy baja, alrededor de 0,05 mmol POM/g MWNT's, en comparación con la obtenida para los híbridos con AC. Por otro lado, si se comparan los valores de Cf de la Tabla 3.12 con los obtenidos para el híbrido MWNT's-I PMo_{12} (0,04 mmol PMo_{12}/g MWNT's-I) se observa un ligero aumento de la cantidad incorporada, lo cual es contrario a la tendencia observada para los carbones activados.

Tabla 3.12 Cantidad de POM's incorporado en los materiales híbridos MWNT's-I – PW_{12} y MWNT'S-I - SiW_{12}.

MATERIAL HÍBRIDO	CANTIDAD DE POM's INCORPORADA (mmol POM's/g de MWNT's)	CANTIDAD DE POM's INCORPORADA (%)
MWNT's-I PW_{12}-1-1440-25	0,0461	4,61
MWNT's-I SiW_{12}-1-1440-25	0,0498	4,98

Podemos concluir que los tres POMs estudiados presentan valores similares y muy bajos de incorporación en el seno de los nanotubos multipared MWNT, con independencia de los tratamientos realizados sobre estos. Dichos valores (0,04 - 0,05 mmoles POM/ g MWNT I) son un orden de magnitud inferiores a los que se conseguían con matrices de carbones activados. Con los datos recogidos hasta aquí sería difícil establecer la causa o las causas de esta diferencia, que podrían estar relacionadas tanto con la naturaleza química de cada tipo de carbón como con su microestructura y porosidad. En el Capítulo IV se incluye toda una serie de medidas de caracterización básica de ambos tipos de materiales que permitirán acotar mejor el origen de estas diferencias con el objetivo de identificar qué factor o factores podrían permitir aumentar la incorporación de POM's en la matriz de los MWNT's.

Finalmente, el último material de carbón estudiado como matriz para la incorporación de los aniones POM's es el óxido de grafeno reducido. En el siguiente apartado se describe los resultados obtenidos para estos nuevos materiales híbridos.

3.3. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO – POLIOXOMETALATOS

La síntesis del óxido de grafeno (GO) se realizó siguiendo la metodología descrita en el Capítulo de Métodos Experimentales 2.1.3.1. Este material fue caracterizado y posteriormente se llevó a cabo su reducción con la finalidad de reducir el exceso de átomos de oxígeno y obtener un material con mejor conductividad eléctrica (dependiendo del grado de oxidación el GO se encuentra en el intervalo entre semiconductor y aislante). [18] El proceso de reducción se llevo a cabo empleando dos vías, el primer tratamiento fue en condiciones normales de reacción, que consiste en la reducción química del GO con hidracina (N_2H_4) y posteriormente la

incorporación de los POM's a temperatura ambiente. La nomenclatura para esta serie de materiales es CRGOXX, donde XX corresponde a la concentración de N_2H_4 empleada: 10 – 30 – 50 % $^{v}/_{v}$. El segundo método empleado fue la reducción hidrotermal a una temperatura de 120 °C y presión autógena del sistema con la incorporación simultánea de los POM's durante el proceso de reducción, los materiales así obtenidos se denominaron HT-RGO. Por otra parte también se ensayó un método "mixto" entre los dos descritos, consistente en un tratamiento hidrotermal de una mezcla de POM con un óxido de grafeno previamente reducido por vía química (nomenclatura: HT-CRGOXX). La sección 2.3.2 del Capítulo II describe detalladamente los pasos realizados para la incorporación de los clúster de POM's.

3.3.1. Tratamiento en Condiciones Normales de Reacción

Siguiendo la metodología descrita en el Capítulo de Métodos Experimentales se realizó la reducción del GO empleando como agente reductor N_2H_4. Para este proceso se emplearon tres concentraciones de N_2H_4 al 10, 30 y 50 %, con la finalidad de obtener diferentes grados de reducción del GO con diferentes contenidos de oxígeno en la superficie del mismo. La Tabla 3.11 muestra la cantidad de oxígeno obtenida por análisis elemental para las tres concentraciones de N_2H_4 empleada así como la cantidad de oxígeno correspondiente al GO de partida.

Tabla 3.13 Cantidad de oxígeno presente en las muestras GO y CRGOXX, donde XX: 10 – 30 – 50 % N_2H_4.

MATERIAL	CANTIDAD DE OXÍGENO (%)
GO	42,6
CRGO10	22,9
CRGO30	21,4
CRGO50	21,0

En los tres casos se observa una reducción aproximada del 50 % en la cantidad de oxígeno respecto del GO de partida, después de su reducción química con N_2H_4. A pesar de que se puede detectar una ligera disminución del contenido de oxígeno a medida que aumenta la cantidad (10 – 30 – 50 % v/v) de hidracina empleada, dicha disminución es mínima y poco significativa.

Una vez reducido el GO se procedió a la incorporación del anión PMo_{12} siguiendo la metodología utilizada en los apartados anteriores. Para ello se empleó una solución 1 mmolar de PMo_{12} en la que se suspendió 1 g de CRGO50, ya que es el que presenta una menor concentración porcentual de oxígeno, a temperatura ambiente durante un tiempo de 1440 minutos con agitación constante. Bajo estas condiciones de síntesis el material híbrido obtenido presento una concentración final de 0,0397 mmol PMo_{12}/g CRGO, un valor bajo si se

compara con el híbrido ACPMo$_{12}$-1-1440-25 (0,38 mmol PMo$_{12}$/g AC) pero comparable con los valores obtenidos para los híbridos obtenidos a partir de MWNT's.

En busca de nuevas alternativas que permitan una mayor incorporación del anión de POM en la matriz del RGO se emplearon como ruta de incorporación técnicas hidrotermales.

3.3.2. Tratamientos en Condiciones Hidrotermales

Los procesos de reducción del GO e incorporación de partículas inorgánicas empleando métodos hidrotermales han sido estudiados recientemente por varios autores [19]–[23]. El empleo de técnicas hidrotermales para la reducción del GO tiene como ventaja que es un método simple y menos agresivo con el medio ambiente además de que se evita introducir otros reactivos en la síntesis, lo que previene la presencia de impurezas. Por estos motivos, hemos llevado a cabo la reducción e incorporación de aniones POM's sobre la superficie de GO empleando condiciones hidrotermales.

En primer lugar describiremos la reacción hidrotermal entre POMs y sustratos de RGO, es decir, óxido de grafeno previamente reducido con hidracina (método "mixto" al que nos referíamos más arriba). Una vez obtenido el material de carbón reducido (CRGOXX) por métodos químicos se realizó la incorporación del anión PMo$_{12}$ bajo condiciones hidrotermales. A partir de una mezcla de concentración inicial 1 mmol PMo$_{12}$/g CRGOXX se llevó a cabo el tratamiento hidrotermal para los tres sustratos reducidos con N_2H_4. Las condiciones empleadas son las descritas en el apartado 2.3.2 del Capítulo II.

La Tabla 3.14 presenta la cantidad de PMo$_{12}$ incorporada en la matriz del CRGOXX mediante el tratamiento hidrotermal. La primera apreciación que cabe destacar es que los valores son notablemente mayores que el obtenido para el tratamiento en condiciones normales: 0,20 comparado con 0,0397 mmol PMo$_{12}$/g de CRGO. Por otro lado, la cantidad de PMo$_{12}$ incorporada es similar para las tres matrices de CRGOXX empleadas.

Tabla 3.14 Cantidad de PMo$_{12}$ incorporado en los materiales híbridos HT-CRGOXX – PMo$_{12}$.

MATERIAL HÍBRIDO	CANTIDAD DE POM's INCORPORADA (mmol POM's/g HT-CRGO)
HT-CRGO10PMo$_{12}$-1-1440	0,20
HT-CRGO30PMo$_{12}$-1-1440	0,20
HT-CRGO50PMo$_{12}$-1-1440	0,20

La Figura 3.16 muestra la relación de la concentración final de PMo$_{12}$ incorporado para cada uno de los sustratos de CRGOXX empleados en función de la cantidad de oxígeno total (Tabla 3.11). Se observa que a pesar de las diferencias en la cantidad de oxígeno total la

cantidad de PMo_{12} incorporado es prácticamente igual, a diferencia de lo observado para los híbridos ACPOM donde un aumento de la cantidad de oxígeno generaba una disminución en la cantidad de POM incorporado.

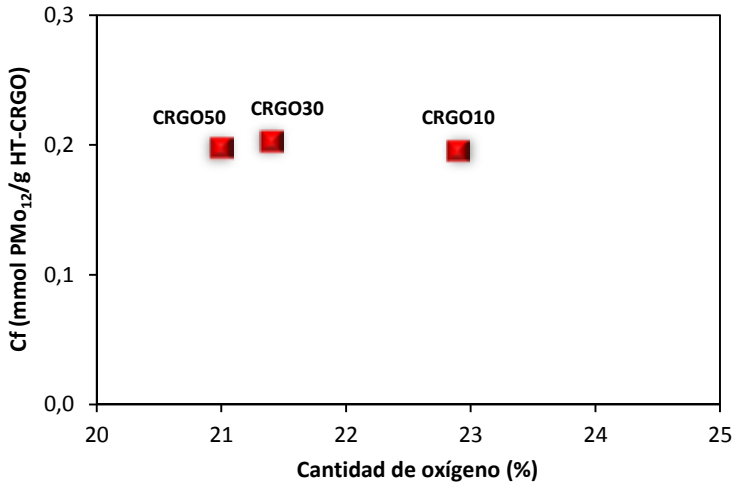

Figura 3.16 Relación de la concentración final de PMo_{12} incorporado (mmol PMo_{12} /g CRGOXX) en función de la cantidad de oxígeno total (%) para cada una de las matrices CRGOXX.

Una vez observado que la incorporación del anión de PMo_{12} es factible bajo condiciones hidrotermales a partir del sustrato ya reducido, nos planteamos realizar una reducción simultanea de GO e incorporación de los nanoclústers de PMo_{12}. Sin embargo, primeramente se llevó a cabo el tratamiento hidrotermal en el GO sólo para poder estudiar el alcance de la reducción. La Tabla 3.15 muestra los resultados de análisis elemental de O para las muestras de GO (sin reducir) y HT-RGO (reducción hidrotermal). Se observa una reducción del 55 % en la cantidad de O después de la reducción hidrotermal, con respecto al GO de partida. Al comparar este resultado con los obtenidos para la reducción con N_2H_4, que se recogen en la Tabla 3.13, podemos constatar que el proceso de reducción hidrotermal es tan eficiente como el proceso de reducción con N_2H_4, ya que ambos dan lugar a reducciones de la cantidad de oxígeno en torno al 50 %, siendo el método hidrotermal menos agresivo con el medio ambiente [24].

Tabla 3.15 Cantidad de oxígeno presente en las muestras GO y HT-RGO.

MATERIAL	CANTIDAD DE OXÍGENO (%)
GO	42,6
HT-RGO	23,5

De los resultados que se muestran en la Tabla 3.15 y 3.14, se deduce que la reducción del GO y la incorporación del anión PMo_{12} son efectivas en condiciones hidrotermales. A partir

de esta información, se procedió a realizar la síntesis del material híbrido en un solo paso, es decir, partiendo de la suspensión de GO se añadió la cantidad necesaria de una disolución de PMo_{12} para mantener la concentración inicial de 1 mmol PMo_{12}/g GO y esta mezcla fue tratada en un horno a una temperatura de 120 °C y presión autógena del sistema durante un tiempo de 1440 minutos. En este caso por el diseño del experimento no fue posible la agitación de la mezcla de reacción. Bajo estas condiciones de síntesis se obtiene una concentración final en el material híbrido de 0,18 mmol PMo_{12}/g HT-RGO lo que equivale a una incorporación del 18 % del material inorgánico inicial. Este valor es similar al obtenido mediante el experimento "mixto" realizado en dos pasos, donde primero se reduce el GO con hidracina y después se incorpora el anión inorgánico por vía hidrotermal (0,20 mmol PMo_{12}/g HT-CRGO, Tabla 3.14). Así pues, hemos podido demostrar que es posible obtener los mismos resultados en un solo paso y empleando agentes menos contaminantes, bajo condiciones de presión y temperatura

Una vez comprobado que el proceso simultáneo de reducción hidrotermal del GO con incorporación del anión PMo_{12} es viable, se realizó un estudio a diferentes concentraciones iniciales de PMo_{12}/g GO, con la finalidad de encontrar una concentración óptima. La Figura 3.17 representa la cantidad de PMo_{12} incorporada por gramo de HT-RGO en función de la concentración inicial. Lo primero que se aprecia es un aumento lineal de la cantidad de materia inorgánica incorporada al aumentar la concentración inicial hasta un máximo de 0,18 mmol PMo_{12}/g HT-RGO que corresponde a la Ci: 1 mmol PMo_{12}/g GO. A concentraciones superiores se observa un descenso a 0,14 mmol PMo_{12}/g HT-RGO y una posterior estabilización en los valores de POM incorporado a Ci entre 3 – 10 mmol PMo_{12}/g GO. Esta tendencia es similar a la observada para los materiales híbridos de las series $ACPW_{12}$-C-1440-25 y $ACSiW_{12}$-C-1440-25 (Figura 3.6 y 3.9, respectivamente), donde la máxima cantidad de POM incorporado corresponde a la Ci: 1 mmol POM/g AC. Por otro lado, difiere del comportamiento observado para la serie del mismo polioxometalato empleando la matriz de AC.

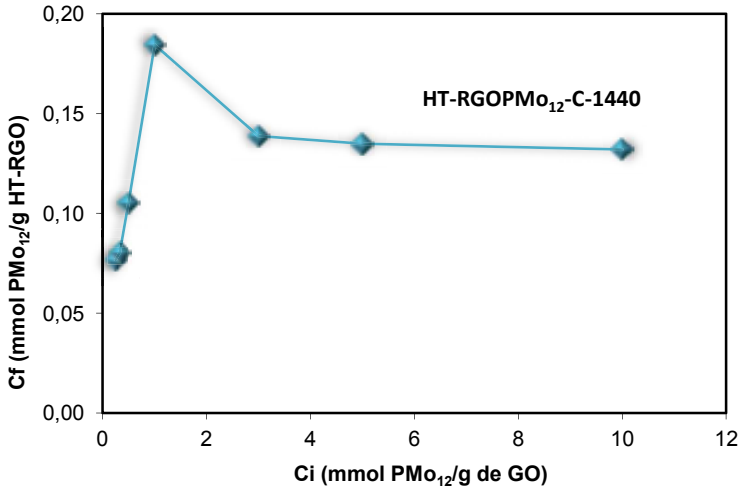

Figura 3.17 Evolución de la cantidad de PMo_{12} incorporado en el material híbrido frente a la concentración inicial de PMo_{12} por gramo de GO para un tiempo de reacción de 1440 minutos bajo condiciones hidrotermales de síntesis.

Esta máxima incorporación a la concentración de 1 mmol PMo_{12}/g de GO puede deberse a que bajo estas condiciones la mezcla se encuentra en una condición de equilibrio entre los grupos funcionales de la superficie del GO y la cantidad de PMo_{12} para incorporar.

Una vez conocida que la máxima incorporación del PMo_{12} ocurre a una concentración inicial de 1 mmol PMo_{12}/g GO, se realizó la reducción/incorporación de otros POM's bajo estas mismas condiciones de reacción. La Tabla 3.16 muestra la cantidad incorporada de los aniones de PW_{12} y SiW_{12} en el HT-RGO.

Tabla 3.16 Cantidad incorporada de POM's para los materiales híbridos HT-RGOPW_{12} y HT-RGOSiW_{12}.

MATERIAL HÍBRIDO	CANTIDAD DE POM's INCORPORADA (mmol POM's/g GO)
HT-RGOPW_{12}-1-1440	0,16 (16%)
HT-RGOSiW_{12}-1-1440	0,12 (12 %)

El primer valor que observamos corresponde al híbrido HT-RGOPW_{12}-1-1440, en donde la concentración final es de 0,16 mmol PW_{12}/g HT-RGO, lo que indica que un 16 % de la concentración inicial fue incorporada, mientras que para el material sintetizado a partir del anión SiW_{12} la cantidad incorporada es de 0,12 mmol SiW_{12}/g HT-RGO. Al igual que en los materiales híbridos obtenidos a partir del AC comercial como matriz de soporte, la tendencia observada en las Cf es $PMo_{12} > PW_{12} > SiW_{12}$, el mismo orden de sus potenciales redox, lo que parece indicar que las propiedades químicas del POM intervienen durante el proceso de incorporación.

Dado que la incorporación vía hidrotermal de los polioxometalatos sobre sustratos de óxido de grafeno reducido ha demostrado ser muy efectiva, hemos considerado oportuno ensayarla también para la serie de carbones AC y MWNT´s, con la finalidad de intentar aumentar la concentración de POM en dichas matrices carbonosas. Para este ensayo se empleó una Ci de 1 mmol PMo_{12}/g AC o MWNT's a una temperatura de 120 °C en condiciones hidrotermales.

La Tabla 3.17 presenta los valores de PMo_{12} incorporado bajo las dos técnicas de síntesis, donde condiciones normales significa Ci: 1 mmol PMo_{12}/g AC durante 1440 min a 25 °C. Se observa que al emplear condiciones hidrotermales para la mezcla de componentes la cantidad incorporada para ambos materiales es menor que la obtenida a temperatura ambiente, muy al contrario de lo observado para la serie de materiales GO.

Tabla 3.17 Comparación de la cantidad de PMo_{12} incorporada para los materiales híbridos $ACPMo_{12}$ y MWNT's I-PMo_{12} sintetizados en condiciones normales e hidrotermales.

TÉCNICA DE SÍNTESIS	$ACPMo_{12}$ (mmol PMo_{12}/g AC)	MWNT's-I PMo_{12} (mmol de PMo_{12}/g de MWNT's)
Condiciones normales	0,38	0,04
Condiciones hidrotermales	0,28	0,01

La mayor diferencia entre métodos de síntesis en condiciones normales de presión y temperatura y los métodos hidrotermales es, precisamente, una mayor temperatura y una mayor activación termodinámica en estos últimos. Estas condiciones hidrotermales tenderán por tanto a favorecer procesos en los que se dan reacciones químicas. Por el contrario, cualquier proceso de fisisorción debería verse desfavorecido por la activación térmica. Estas consideraciones nos llevan a proponer que el proceso de formación de los híbridos de POM's con GO y RGO tiene lugar a través de algún tipo de anclaje químico, posiblemente favorecido por la gran concentración de grupos funcionales oxigenados que, como es bien sabido, pueblan la superficie no sólo del GO sino del propio material reducido (RGO).

La formación de los híbridos de POM con ACs seguiría una pauta diferente. Nuestra hipótesis, a confirmar con más datos y estudios a lo largo de esta tesis, sería que la formación de los híbridos tiene lugar en estos casos mediante la incorporación de los clústeres inorgánicos en poros del tamaño adecuado a través de procesos de fisisorción.

El caso de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT's) supone un interesante tercer caso en el que el material empleado como sustrato no posee una gran porosidad, sino sólo la derivada del empaquetamiento o amontonamiento de los nanotubos (mesoporosidad), por otro lado, tampoco posee una química superficial que pudiese dar lugar al anclaje de los POM's obteniendo como resultado final una mínima incorporación de los mismos a dicho sustrato.

En este Capítulo se han presentado todos los materiales híbridos sintetizados para la comprensión del proceso de incorporación de los aniones POM's. En el siguiente capítulo se discutirá la caracterización química de estos materiales que podrá ayudar a confirmar o matizar las hipótesis avanzadas más arriba.

3.4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados mostrados en la sección dedicada a la síntesis de materiales híbridos matriz carbonosa – polioxometalato se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- Ha sido posible la incorporación de POM's en diferentes tipos de materiales de carbono: carbón activado (AC), nanotubos de carbono, óxido de grafeno, con estructuras y características químicas muy diferenciadas.
- Los materiales híbridos con mayor concentración de POM's son los sintetizados empleando como matriz de carbón AC, seguidos por los de matriz óxido de grafeno reducido por vía hidrotermal (HT-RGO) y por último los materiales híbridos sintetizados a partir de nanotubos de carbono, MWNT's que de hecho incorporan cantidades mínimas de POM's.
- La comparación de resultados de síntesis en condiciones normales e hidrotermales indican un posible mecanismo de anclaje químico (quimisorción) en el caso de los híbridos HT-RGOPOM, y un mecanismo de fisisorción como más probable en el caso de los híbridos ACPOM.
- La concentración final de mmol POM/g AC en los diferentes materiales híbridos sigue el siguiente orden: $PMo_{12} > PW_{12} > SiW_{12}$, al potencial de reducción de los polioxometalatos.
- Se optimizó el método de reducción e incorporación simultánea de POM's en los materiales híbridos cuya matriz de carbón era óxido de grafeno empleando la técnica de síntesis hidrotermal en un solo paso.

Tomando en cuenta los resultados del estudio de los diferentes efectos que pueden intervenir en el proceso de incorporación de los aniones POM's, se pueden obtener las siguientes conclusiones particulares para el caso de los híbridos ACPOM:

- En el estudio del efecto de la concentración, se observa que a partir de la concentración inicial de 1 mmol POM's/g AC se alcanza el punto de saturación. La cantidad de POM's inicial no condiciona la cantidad que puede ser incorporada dentro de la matriz de carbón.
- En el estudio del tiempo de reacción, se determinó que la máxima cantidad incorporada de POM's ocurre a los 1440 minutos. A partir de este tiempo, la cantidad incorporada es constante, es decir, se alcanza el punto de saturación.
- A bajas temperaturas de reacción el proceso de adsorción del POM se ve afectado por una limitación cinética, por lo que un aumento de la temperatura conduce por lo tanto a una mayor cantidad de POM. A temperaturas superiores a los 25 °C la cantidad incorporada no varía lo que indica que a esta temperatura se ha alcanzado el máximo punto de adsorción.
- La modificación de la química superficial con grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón produce una disminución de la cantidad de POM's incorporado. Posiblemente debido a que dichos grupos bloquean la accesibilidad de los POM's a la superficie del AC.
- La utilización de carbones reactivados con KOH en la síntesis de los materiales híbridos modifica la cantidad incorporada de POM's, obteniendo valores inferiores que los encontrados para el AC sin tratar.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Gómez-Romero and N. Casañ-Pastor, "Photoredox Chemistry in Oxide Clusters. Photochromic and Redox Properties of Polyoxometalates in Connection with Analog Solid State Colloidal Systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 30, pp. 12448–12454, 1996.

[2] M. Sadakane and E. Steckhan, "Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts.," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 219–238, Feb. 1998.

[3] M. A. A. Schwegler, P. Vinke, M. van der Eijk, and H. van Bekkum, "Activated carbon as a support for heteropolyanion catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 80, no. 1, pp. 41–57, Jan. 1992.

[4] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, S. Parres-Esclapez, and J. a. Maciá-Agulló, "Influence of microporosity of activated carbons as a support of polyoxometalates," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, no. 3, pp. 440–446, Nov. 2008.

[5] R. Qadeer, "Adsorption of ruthenium ions on activated charcoal: influence of temperature on the kinetics of the adsorption process.," *J. Zhejiang Univ. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 353–356, May 2005.

[6] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. WALKER, Y. ALDEGS, M. Elbarghouthi, and A. Elsheikh, "Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon," *Dye. Pigment.*, vol. 77, no. 1, pp. 16–23, 2008.

[7] M. A. Al-Anber, "Thermodynamics Approach in the Adsorption of Heavy Metals," in *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, J. C. Moreno Piraján, Ed. Intech, 2011, pp. 737 – 765.

[8] a. G. Pandolfo and a. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.

[9] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai, "Carbon materials for chemical capacitive energy storage.," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 4828–4850, Nov. 2011.

[10] C. Y. Yin, M. K. Aroua, and W. M. A. W. Daud, "Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, no. 3, pp. 403–415, Jan. 2007.

[11] W. M. A. W. Daud and A. H. Houshamnd, "Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 267–279, May 2010.

[12] J. Jaramillo, P. M. Álvarez, and V. Gómez-Serrano, "Oxidation of activated carbon by dry and wet methods," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1768–1775, Nov. 2010.

[13] H. T. Gomes, S. M. Miranda, M. J. Sampaio, A. M. T. T. Silva, and J. L. Faria, "Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation," *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 153–158, Apr. 2010.

[14] M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, “Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 4, pp. 811–821, 2003.

[15] P. C. C. Faria, J. J. M. Orfão, and M. F. R. Pereira, “Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries.,” *Water Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2043–52, Apr. 2004.

[16] V. Gómez-Serrano, M. A. Acedo-Ramos, A. J. López-Peinado, and C. Valenzuela-Calahorro, “Thermogravimetric study of activated carbon oxidized with H2O2,” *Thermochim. Acta*, vol. 254, pp. 249–260, 1995.

[17] I. V. Kozhevnikov, “Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions.,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–198, Feb. 1998.

[18] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.

[19] J. Shen, M. Shi, B. Yan, H. Ma, N. Li, and M. Ye, “One-pot hydrothermal synthesis of Ag-reduced graphene oxide composite with ionic liquid,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 21, pp. 7795–7801, 2011.

[20] J. N. N. Ding, Y. B. B. Liu, N. Y. Y. Yuan, G. Q. Q. Ding, Y. Fan, and C. T. T. Yu, “The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 21, no. 0, pp. 11–15, Jan. 2012.

[21] X. Bian, X. Lu, Y. Xue, C. Zhang, L. Kong, and C. Wang, “A facile one-pot hydrothermal method to produce SnS2/reduced graphene oxide with flake-on-sheet structures and their application in the removal of dyes from aqueous solution.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 406, no. 0, pp. 37–43, Sep. 2013.

[22] Z. Song, Y. Zhang, W. Liu, S. Zhang, G. Liu, H. Chen, and J. Qiu, “Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of Co3O4/reduced graphene oxide nanosheet composites for supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 120–126, Dec. 2013.

[23] S. Min, C. Zhao, G. Chen, and X. Qian, “One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)2 films on nickel foam for high performance supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 115, no. 2014, pp. 155–164, Jan. 2014.

[24] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, “Hydrothermal Dehydration for the ‘Green’ Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2950–2956, Jul. 2009.