



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE
MEXICO

CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGIA

**“Propiedades electroquímicas de materiales híbridos
basados
en nanocarbones y polioxometalatos”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERIA

ENERGIA – FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A:

ING. DULCE ALEJANDRA BAEZA ROSTRO

TUTOR:

DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Margarita Miranda Hernández

Secretario: Dra, Ana Karina Cuentas Gallegos

Vocal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

1^{er} Suplente: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

2^{do} Suplente: Dra. Zully Vargas Galarza

Lugar donde se realizo la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGIA, TEMIXCO,
MORELOS, MEXICO.

TUTOR DE TESIS:

DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS

FIRMA

A Leonardo y Luis Antonio.

Mis ángeles.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por permitirme llegar hasta aquí, a CONACYT por el apoyo económico que me ha permitido realizar esta Tesis de Maestría, al CIE por sus instalaciones y facilidades para la conclusión de este trabajo.

A los doctores, Dra. Margarita Miranda Hernández, Dra. Zully Vargas Galarza, al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, y al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, por aceptar ser parte del jurado evaluador de la presente Tesis.

Agradezco a mi asesora, la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, por su infinita paciencia, su apoyo y confianza, por sus consejos, y los conocimientos transmitidos.

Quiero a mi familia, en especial a mi abuela Soledad por su apoyo incondicional, a mi Madre por estar ahí, luchando siempre conmigo, a hermana Tania y a mi primo Jesús por todos los favores que debían hacerme, a mis tíos Laura y José Luis por ejemplo de lucha, superación, por estar siempre presentes y sobre todo por apoyarme en cada momento difícil, y disfrutar cada uno de mis logros. A toda mi familia, tíos, tías, primos y primas por su apoyo.

Quiero sobre todo agradecer a los dos pequeños ángeles Luis Antonio y Leonardo, que hacen que todo esfuerzo valga la pena. A ti cielo por estar siempre a mi lado, ser mi soporte, y recordarme que siempre se puede. Muchas Gracias.

A mis compañeros por hacer ameno el tiempo que duró este trabajo. A mis amiguitas Tere, Laura, Rosario y Enue, por su ayuda y su aliento, a los niños Tito, Mario e Hiram, por todos los buenos ratos que hemos compartido. A cada uno de ustedes por estar presentes. Gracias.

Gracias a cada una de las personas que han hecho posible la terminación de este trabajo y que han colaborado directa o indirectamente para lograrlo.

GRACIAS.

1. Introducción	2
1.1 Materiales híbridos nanocompuestos	2
1.1.1 Materiales híbridos porosos	4
1.2 Carbón	5
1.2.1 Aplicaciones	7
1.3 Nanotubos de carbón	11
1.4 Polioxometalatos	15
1.5 Electroquímica	19
1.6 Justificación	24
1.7 Objetivos	25
1.7.1 Objetivo General	25
1.7.2 Objetivo Específico.	25
2. Técnicas Experimentales	28
2.1 Reactivos	28
2.2 Síntesis de Materiales Híbridos	28
2.2.1 Híbrido NT/Cs-PW ₁₂	28
2.2.2 Híbridos DLC-SiW ₁₂ y DLC-PMo ₁₂	29
2.2.3 Híbridos NT-PMo ₁₂	29
2.3 Técnicas de Caracterización	30
2.3.1 Determinación del Área Superficial	31
2.3.2 Caracterización Electroquímica	36
3. Resultados	41
3.1 Evaluación de las soluciones de POM's.	41
3.1.1 PMo ₁₂	41
3.1.2 SiW ₁₂	43
3.2 NT-PMo ₁₂	44
3.2.1 Porosimetría.	45
3.2.2 Caracterización Electroquímica	47
3.2.2.1 Determinación de la Ventana de potencial	47

3.2.2.2 Velocidades de Barrido	51
3.2.2.3 Estudios de Ciclabilidad	53
3.2.2.4 Capacitancia	55
3.3 Materiales Híbridos DLC-POM.....	57
3.3.1 Caracterización Electroquímica de la matriz de carbono	57
3.3.2 Caracterización Electroquímica de los materiales híbridos	59
3.3.2.1 DLC-PMo ₁₂	60
3.3.2.2 DLC-SiW ₁₂	62
3.3.3 Determinación de los Valores de Capacitancia	65
4. Conclusiones	67
Referencias	70

RESUMEN.

En los últimos años se han llevado a cabo investigaciones acerca de las propiedades y diferentes aplicaciones de los materiales compuestos que incluyen entre sus componentes compuestos oxo-metálicos denominados polioxometalatos (POM's) y diferentes materiales como soporte entre los que se encuentran las polianilinas, los polímeros conductores y algunos carbones. En el presente trabajo se describe el proceso de elaboración de materiales híbridos orgánico-inorgánicos formados por una matriz orgánica de Carbón, a la que fueron anclados los POM's mismos que constituyen la parte inorgánica del compuesto formado; estos materiales fueron elegidos en un trabajo previo realizado dentro del mismo grupo de investigación. Los nanotubos utilizados son nanotubos de carbón largos multipared (MWCNT por sus siglas en inglés, NT en el presente trabajo) que fueron funcionalizados y a los cuales se unen los POM's: $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo_{12}), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW_{12}) y $H_3PW_{12}O_{40}$ ($CsPW$) mismos que cuentan con estructuras del tipo Kegging, dando como resultado las muestras de los materiales híbridos que fueron caracterizadas. Lo anterior con el fin de observar las características de su comportamiento electroquímico y poder determinar u orientar una posible aplicación, siendo la de mayor interés su uso en dispositivos de almacenamiento de energía (supercapacitores).

En este trabajo, los materiales híbridos se dividieron en dos series, mismas que fueron evaluadas de la siguiente forma: la primer serie está formada por los híbridos compuestos por los MWCNT y el POM PMo_{12} , de esta mezcla resultan tres muestras, cuya diferencia está dada por el grado de funcionalización a que fueron sometidos los nanotubos (N=funcionalización débil, NS= funcionalización media, S=funcionalización fuerte), las muestras de la serie NT- PMo_{12} se denominaron NT-X- PMo_{12} (X=N, NS, S); el área superficial de cada uno de estos tres híbridos fue evaluada mediante la adsorción de nitrógeno y posteriormente fue observado su comportamiento electroquímico mediante la técnica de la voltamperometría cíclica, con dicha técnica se determino la ventana de potencial en la que podían observarse las reacciones de óxido-reducción características del POM PMo_{12} , se observó también el

comportamiento de los híbridos a diferentes velocidades de barrido, así como su comportamiento frente al aumento del número de ciclos. La segunda serie está formada por las muestras compuestas por el carbón DLC-COOH y los POM's, resultando de esta mezcla dos híbridos los cuales se nombraron DLC-PMo₁₂, DLC-SiW₁₂, de estas muestras también se observó su comportamiento electroquímico mediante la técnica de voltamperometría cíclica, se determinó la ventana de potencial en la que se encontraban presentes los procesos redox característicos de cada uno de los POM's y posteriormente se observó su respuesta frente a la variación de la velocidad de barrido y el incremento del número de ciclos.

Además de los materiales híbridos se hicieron voltamperometrías cíclicas de los POM's en solución, esto como referencia para la ubicación de los procesos redox que aporta cada uno de estos componentes al material híbrido.

El presente trabajo se divide en cinco capítulos que resumen de la siguiente forma:

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 MATERIALES HÍBRIDOS NANOCOMPUESTOS.

Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, no representan solo una alternativa creativa para el diseño de nuevos materiales y compuestos para académicos e investigadores, pero sus mejoradas e inusuales características permiten el desarrollo de innovadoras aplicaciones industriales.

Durante los últimos cinco millones de años la naturaleza ha producido materiales híbridos con propiedades sobresalientes y características de gran belleza, como las diatomitas o la radiolaria. (Figura 1.1)

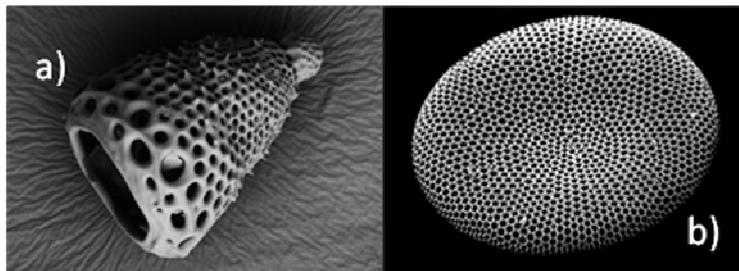


Figura 1.1. Microscopía electrónica a) radiolaria, b) diatomita.

Otra característica sorprendente de la naturaleza es su habilidad para combinar a escala nanométrica componentes (bio) orgánicos e inorgánicos permitiendo la construcción de pequeños materiales naturales que consiguen un arreglo entre diferentes propiedades o funciones (mecánicas, densidades, permeabilidad, color, hidrofobia, etc). Los últimos ejemplos de nanocompositos orgánicos-inorgánicos son los caparazones de los crustáceos, o las conchas de los moluscos y los tejidos de los huesos o dientes en los vertebrados.

Desde la antigüedad el hombre se ha ocupado de la elaboración de materiales, la posibilidad de combinar propiedades de componentes orgánicos e inorgánicos, para el diseño y proceso de materiales, es un reto muy viejo que probablemente inicio hace muchas Eras (Tintas egipcias, cuerpos verdes de la cerámica china, las pinturas prehistóricas, etc.).

Sin embargo los llamados materiales híbridos orgánicos-inorgánicos no son simplemente mezclas físicas. Pueden ser definidos en términos generales como nanocompositos donde sus componentes orgánicos e inorgánicos se encuentran dispersos a nivel molecular. De hecho, los híbridos son en cualquier caso sistemas homogéneos derivados de monómeros y componentes orgánicos e inorgánicos miscibles, o sistemas heterogéneos (nanocompositos) donde al menos uno de los componentes tiene una dimensión desde Å hasta varios nanómetros. Es obvio que las propiedades de estos materiales no son solo la suma de las contribuciones individuales de ambos compuestos, sino que el rol de las interfaces podría ser predominante dando un efecto sinérgico.

El azul maya (Figura 1.2) es un bello ejemplo de lo que desde hace tanto tiempo el hombre ha venido haciendo. Las antiguas pinturas mayas se caracterizan por el brillo del color azul que ha sido milagrosamente conservado.

Figura 1.2. El color azul maya ha resistido por alrededor de doce siglos el ambiente de la selva maya, la biodegradación, y la exposición a ácidos, álcalis y solventes orgánicos utilizados para su estudio. Frescos en la estructura del edificio principal en Bonampak.



El azul maya es un material híbrido orgánico-inorgánico con moléculas del color natural índigo encapsuladas en un mineral arcilloso conocido como paligorskita. Es un material hecho por el hombre que combina el color de los pigmentos orgánicos y la resistencia de la matriz inorgánica, formando un material sinérgico, con propiedades más allá de una simple mezcla de estos componentes. [1].

Aunque no conocemos con exactitud el nacimiento original de los materiales híbridos es claro que la mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos ha sido llevada a cabo desde la antigüedad. Sin embargo, fue solo hasta finales del siglo XX y principios del siglo XXI que esto fue investigado por científicos, en particular debido a la disponibilidad de nuevos métodos físico-químicos de caracterización, y a que el campo de la nanociencia ha abierto muchas perspectivas para la aplicación de nuevos materiales. Los híbridos orgánicos-inorgánicos pueden ser aplicados en muchas ramas de la química de materiales debido a que son fáciles de procesar y a que es ameno diseñar a escala molecular. Actualmente hay cuatro temas principales en la síntesis de materiales orgánico-inorgánicos: a) su ingeniería molecular, b) su organización micro y nanométrica, c) la transición de híbridos funcionales a multifuncionales, y d) su combinación con componentes bioactivos. En la Tabla 1.1, se presentan diferentes posibilidades de composición y estructura de los materiales híbridos.

Tabla 1.1. Composición y estructuras de materiales híbridos.

Matriz:	cristalina ↔ amorfa
	orgánica ↔ inorgánica
Componentes:	moléculas ↔ macromoléculas ↔ partículas ↔ fibras
Interacciones entre componentes:	fuertes ↔ débiles

Una más detallada definición de los materiales híbridos, distingue entre las posibles interacciones que conectan a las especies orgánicas e inorgánicas (Figura 1.3). La *Clase I*, materiales híbridos que presentan interacciones débiles entre las dos fases, como son los puentes de hidrógeno, van der Waals, o las interacciones electrostáticas débiles. La *Clase II*, materiales híbridos que muestran fuertes interacciones químicas entre sus componentes.

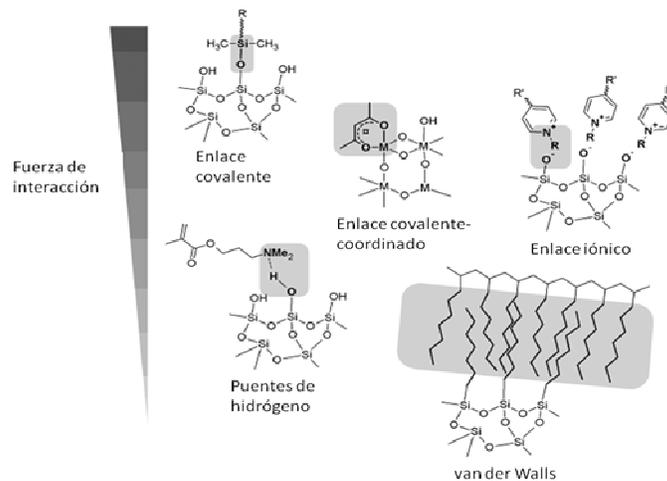


Figura 1.3. Interacciones entre los componentes de los materiales híbridos.

Además de las interacciones, las propiedades estructurales pueden ser utilizadas para distinguir entre diferentes materiales híbridos. Por ejemplo, una parte orgánica conteniendo un grupo funcional que permita el acoplamiento a una matriz inorgánica (modificación de la matriz), o bien, si se trata de la reacción de un grupo funcional para incorporarse a la matriz, se llama funcionalización de la matriz, entre otros. [2]

1.1.1 Materiales híbridos porosos.

La porosidad está presente en la mayoría de los materiales conocidos, con excepción de los metales y los materiales cerámicos que son expuestos a altas temperaturas. Incluso en la naturaleza muchos materiales son porosos, incluyendo la madera, el corcho, las esponjas, los huesos, o las estructuras de los esqueletos, muchos organismos simples como las diatomitas, las radiolarias, etc.

El género humano ha utilizado materiales porosos durante mucho tiempo, ciertamente datan de tiempos prehistóricos, por ejemplo el carbón vegetal utilizado para hacer los dibujos en las cavernas, o para la purificación del agua y los tratamientos médicos. Sin embargo, fue solo hasta la primera mitad del siglo XX que se diseñaron materiales porosos, su composición, estructura porosa y conectividad se volvieron posibles. Los más recientes ejemplos incluyen materiales como los aerogeles con porosidades cerca del 95%. Además, el rango de composiciones ha sido extendido dramáticamente a partir de metales u óxidos metálicos a través de carbones o materiales orgánicos porosos. [2] Y es justo en base a este tipo de materiales híbridos porosos que surge la inquietud de estudiar el efecto de inmovilizar o anclar óxidos moleculares (polioxometalatos) en nanotubos de carbono multipared funcionalizados en sus propiedades de porosidad y evaluar sus propiedades electroquímicas.

Un sólido es llamado poroso, cuando contiene cavidades, canales o intersticios, que son tan amplios como profundos. Un material poroso puede ser descrito de dos formas: a) por sus poros o b) por las paredes de los poros. Algunos materiales porosos se basan en la aglomeración o

segregación de polvos en los que los poros se forman por los vacíos intermoleculares, mientras que otros están basados en matrices de sólidos continuos. Para la mayoría de las aplicaciones el tamaño del poro tiene gran importancia. Sin embargo, los poros no son susceptibles a una medición precisa, porque la forma del poro es usualmente muy irregular, dando lugar a una gran variedad de tamaños de poro en el mismo material. No obstante, el uso de tres diferentes regímenes de tamaño de poro es recomendado por la IUPAC:

- Microporos (nanoporos), con diámetros menores a 2 nm;
- Mesoporos, con diámetros entre 2 y 50 nm;
- Macroporos, con diámetros mayores a 50 nm.

Esta nomenclatura no fue arbitrariamente elegida, porque está asociada con los diferentes mecanismos de transporte que ocurren en los variados tipos de poros, por ejemplo la difusión molecular y el transporte activado en microporos, mientras que en los mesoporos el transporte Knudsen (difusión o transporte molecular), la difusión superficial y la condensación capilar son los mecanismos que más ocurren, y en los macroporos dominan el flujo viscoso y la difusión masiva. [2]

1.2 CARBÓN

El carbón es una de los elementos más abundantes que se encuentran en la Tierra. Esto ocurre en gran medida en formas cristalinas, como el diamante y el grafito. Las estructuras del carbón y del grafito son diferentes, el cristal de diamante es cúbico con los átomos arreglados en una configuración tetraédrica, este arreglo de los átomos de carbón, produce un sólido de conocida dureza, consecuentemente es usado

como un abrasivo industrial. Además el diamante tiene un alto índice de refracción, de ahí que se produzcan brillantes gemas cortadas. Por otro lado, el grafito es suave, y tiene una estructura hexagonal con los átomos de carbón arreglados en capas planas. El espacio entre las capas del grafito es de 0.3354 nm. Cuando la dimensión de las capas se vuelve pequeña y la separación entre ellas se hace más grande, se denomina al carbón como carbón amorfo (por ejemplo, el coque, el hollín y el carbón de leña). Debido a sus diferentes estructuras, el diamante es un aislante eléctrico, mientras que el grafito es un buen conductor eléctrico. La alta conductividad del grafito y su buena estabilidad química son características atractivas (Tabla 1.2) para su uso en la electroquímica.

Tabla 1.2. Características del carbón que lo hacen un material interesante para su aplicación en la electroquímica.

Propiedades deseables del carbón y el grafito para aplicaciones electroquímicas.

- Buena conductividad eléctrica,
 - Aceptable resistencia a la corrosión,
 - Disponible con una gran pureza,
 - Bajo costo,
 - Alta conductividad térmica,
 - Estabilidad mecánica y dimensional,
 - Ligero en peso y fácil de manejar,
 - Disponible en una variedad de estructuras físicas, y
 - Fácil fabricación de estructuras compuestas.
-

Los materiales carbonosos tienen muchas propiedades que los hacen atractivos para su uso en electrodos y otras celdas componentes de baterías. De importancia práctica es su contribución al adicionarse a diferentes materiales para mejorar la conductividad electrónica de los

electrodos positivos y negativos. En otras aplicaciones en electrodos, el carbón sirve como electrocatalizador para reacciones electroquímicas y/o como substrato sobre el que se localiza un electrocatalizador. Además, los materiales carbonosos fabricados en estructuras sólidas, sirven como separadores bipolares o como colectores de corriente. Claramente, es carbón es un importante material para las baterías con electrolitos acuosos. Puede ser difícil identificar una alternativa práctica para los materiales basados en carbón aplicados en baterías. Las características más atractivas para aplicaciones electroquímicas del carbón, son su alta conductividad eléctrica, su aceptable estabilidad química y su bajo costo.

1.2.1 Aplicaciones.

Solo los carbones con estructuras cristalográficas relacionadas con el grafito son encontrados en aplicaciones electroquímicas comerciales [3], como:

- **Baterías.** El rol del carbón en la electroquímica inicio probablemente en 1792 con el descubrimiento hecho por Alessandro Volta, de que el carbón podía sustituir algunos metales en experimentos galvánicos. Quizás la primer aplicación práctica de los materiales carbonosos en baterías fue demostrada en 1866 por George Leclanche en la celda que lleva su nombre. Una versión más moderna de la celda de Leclanche es la celda alcalina de dióxido de manganeso (MnO_2). Ordinariamente el dióxido de manganeso se mezcla con un volumen igual de carbón para formar el cátodo (electrodo positivo). Polvos de carbón como el acetileno negro y el grafico son comúnmente utilizados para mejorar la conductividad del electrodo positivo en las baterías alcalinas. La morfología de la partícula juega un rol, importante, particularmente cuando el carbón negro es utilizado en un electrodo de la batería para mejorar

su conductividad electrónica. Uno de los carbones más utilizados con este propósito es el acetileno negro.

Otro ejemplo del uso de grafito para mejorar la conductividad electrónica puede encontrarse en la celda de hierro/óxido de níquel (Fe/NiOOH) desarrollada por Thomas Edison cerca de 1900.

Una de las más exitosas aplicaciones del carbón en baterías ocurrió en los 90's con la comercialización de las celdas de ion-litio por Sony Corporation. Este desarrollo permitió una mayor expansión en las aplicaciones de las baterías recargables de litio para dispositivos electrónicos portátiles, como teléfonos celulares, computadoras portátiles, videocámaras, etc. La reacción electroquímica en el electrodo negativo de las baterías de litio, se da a través de la intercalación de los iones de litio en el grafito: los iones de litio presentes en el electrolito, entran en los espacios entre las paredes planas del grafito durante la carga. La distancia entre las paredes planas del grafito se incrementa cerca de un 10% para que puedan acomodarse los iones de litio. El material resultante puede representarse químicamente como Li_xC_6 . Cuando la celda se descarga, los iones de litio son removidos de la estructura del grafito y regresan al electrolito. Una de las características más interesantes de este electrodo es la larga vida de ciclado.

- **Celdas de combustible.** Son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica y térmica. Las tradicionales máquinas de calor (por ejemplo, las turbinas de vapor, las máquinas de combustión interna) son utilizadas para generar energía eléctrica operadas por una ruta de conversión como:

energía química->calor->movimiento mecánico->electricidad

Por otro lado, las celdas de combustible siguen la siguiente ruta:

energía química->reacción electroquímica->electricidad.

Aparentemente, las celdas de combustible producen electricidad directamente de las reacciones, eliminando así la necesidad de un proceso mecánico o de calor. El ingrediente clave es utilizar en el electrodo materiales que faciliten (catalizen) las reacciones electroquímicas. En un celda de combustible típica, los combustibles gaseosos son alimentados continuamente al ánodo (electrodo negativo), y un oxidante (por ejemplo, el oxígeno del aire) es alimentado continuamente al cátodo (electrodo positivo), las reacciones electroquímicas tienen lugar en el electrodo para producir una corriente eléctrica. Los tres componentes principales que constituyen el corazón de una celda de combustibles son el electrodo del combustible (ánodo), el electrodo del oxígeno (cátodo) y el electrolito, que están agrupados conectados en serie y separados por un separador bipolar que puede ser de grafito. La reacción electroquímica que ocurre entre el combustible y el oxidante requiere costosos metales, como el platino que es llamado electrocatalizador, y la reacción ocurre en la superficie de este. Consecuentemente para minimizar la cantidad de este material se dispersa en carbón en polvo.

- **Capacitores de doble capa.** Un capacitor es un componente electrónico pasivo que almacena energía en el campo electrostático que se presente en una interface (por ejemplo sólido/líquido, o sólido/sólido). De forma sencilla un capacitor consiste en dos placas conductores separadas por un material aislante llamado dieléctrico. La capacitancia es directamente proporcional al área de la superficie de las placas, y es inversamente proporcional a la separación de las mismas. En un capacitor de doble capa (también llamado capacitor electroquímico o

Supercapacitor), la gran área superficial del carbón sirve a los dos electrodos separados por un electrolito líquido, como ácido sulfúrico contenido en una de un polímero poroso. Debido a la gran área superficial del carbón, y a su conductividad electrónica, es un atractivo material para su uso en este tipo de capacitores, además de ser relativamente estable en este medio. El principio de operación del electrodo de carbón en el capacitor electroquímico se muestra gráficamente en el Figura 1.4. Cuando un voltaje es aplicado al capacitor (y el capacitor es cargado), los electrodos de carbón atraen las cargas positivas o negativas (que son los iones transportados en la carga) para formar la doble capa en las interfaces. La presencia de esta interface cargada es la fuente del almacenamiento de energía eléctrica, que cuando se descarga libera los electrones a través del circuito externo conectado a los electrodos de carbón

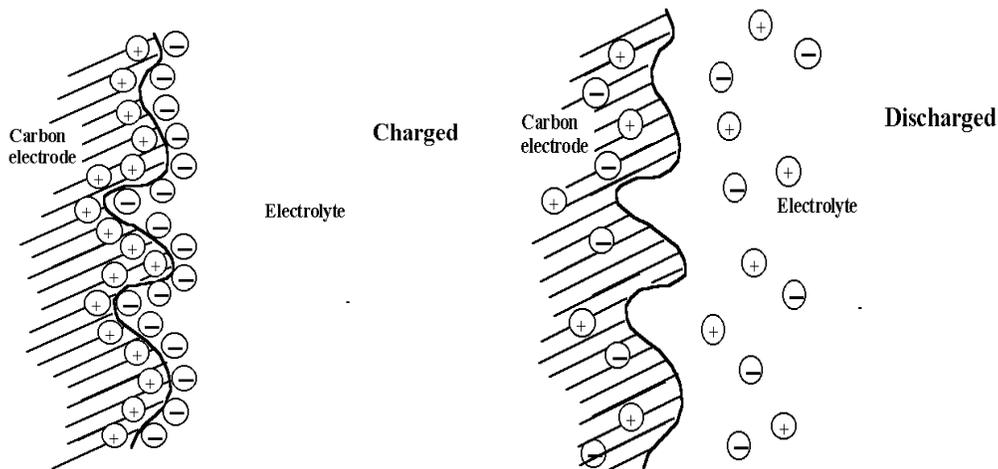


Figura 1.4. Función del electrodo de carbón en un capacitor electroquímico.

1.3 NANOTUBOS DE CARBÓN

Antiguamente se pensaba que sólo existían dos formas básicas de carbón elemental, las cuales eran el diamante y el grafito (Figura 1.5). Sin embargo en 1985 Harold Kroto et al [4], encontraron extraordinarios descubrimientos al analizar el espectro de masas de las muestras de un carbón evaporado. Observaron picos que correspondían a moléculas con masas de 60 y 70 átomos de carbón; así descubrieron una nueva familia de formas de carbón conocida como fullerenos.

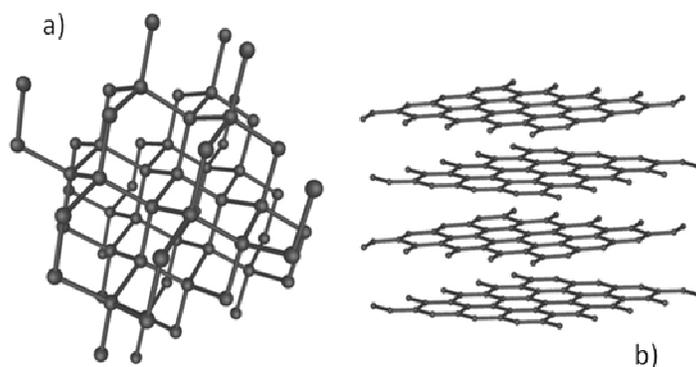


Figura 1.5. Estructura de los carbonos a) diamante, b) grafito.

En 1991, el físico microscopista japonés Sumio Iijima, quien se dedicaba al análisis molecular de las fibras de carbón, hizo pasar chispas eléctricas a través de dos barras de grafito, vaporizándola y obteniendo una masa condensada de carbón. Él esperaba encontrar moléculas de fullereno C_{60} , pero al observar sus muestras en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, observó por primera vez la existencia de moléculas tubulares huecas que presentaban muchas capas (Figura 1.6). Descubriendo así una nueva familia de formas elementales de carbón, la

cual fue denominada como “nanotubos de carbón multipared” (NT). Los nanotubos de carbón observados por Lijima presentaban semiesferas de fullereno en sus extremos y múltiples capas concéntricas formadas por hojas de grafito enrolladas formando cilindros [5]. Tales observaciones permitieron rápidamente hacer una conexión entre la estructura de los NT y los fullerenos, ya que el diámetro más pequeño reportado para un NT era el mismo que el de la molécula de fullereno más pequeña C_{60} [6].

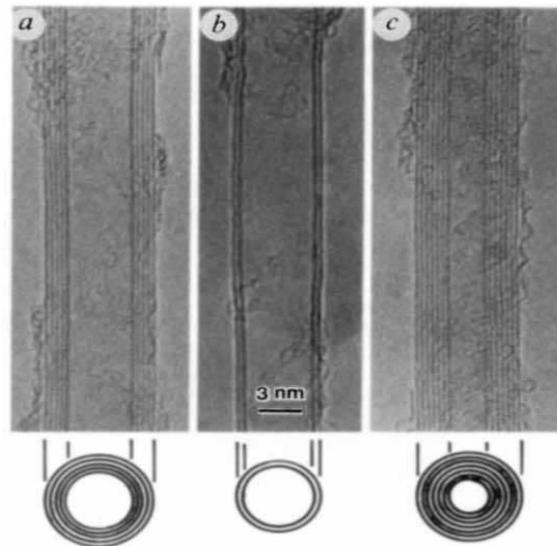


Figura 1.6. Imágenes obtenidas en 1991 por Lijima mediante la microscopía electrónica. a) Tubo formado por 5 hojas de grafito con un diámetro de 6.7 nm, b) tubo con dos hojas con 5 nm de diámetro y c) tubo de siete hojas con un diámetro de 6.5 nm.

Los nanotubos de carbón multipared pueden ser considerados como una colección concéntrica de cilindros coaxiales con diferentes diámetros, cuyo rango se encuentra entre los 10 y los 100 nm, siendo cada cilindro un nanotubo de carbón de una sola pared [6]. Pueden llegar a presentarse desde 2 hasta 50 cilindros concéntricos, y la distancia que separa a un cilindro de otro es aproximadamente de 0.342-0.3475 nm (muy similar a la distancia interplanar del grafito, la cual es de 0.335 nm), manteniéndose unidos a través de interacciones de van der Waals [7].

Existen muchas estructuras diferentes de los nanotubos de carbón: esferas regulares, conos, tubos entre otras de mayor complejidad. Estas estructuras se forman básicamente enrollando hojas de grafito en diferentes configuraciones y presentan un parámetro que se llama *quiralidad* que es importante cuando se trata de describir las propiedades eléctricas y de todo tipo. La quiralidad es el parámetro que determina si un nanotubo es semiconductor o metálico, para medirla se desarrollo un sistema de numeración de los átomos de carbono del grafito (Figura 1.7), con base en los vectores unitarios \vec{a}_1 y \vec{a}_2 y siguiendo una notación (n,m) , los parámetros a determinar en un nanotubo para conocer el grado de su quiralidad son: el vector quiral \vec{R} y el ángulo quiral θ [8].

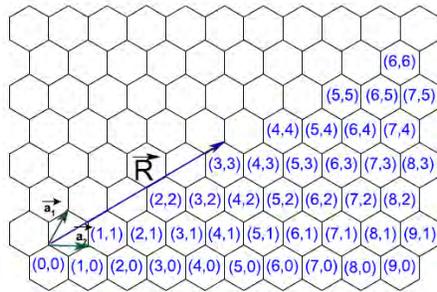


Figura 1.7. Sistema de numeración de los átomos de carbón del grafito.

De acuerdo al valor de este ángulo, los nanotubos se clasifican en tres categorías (Figura 1.8):

- $\theta = 30^\circ$ es llamado nanotubo *sillón*.
- $\theta = 0^\circ$ es llamado nanotubo *zigzag*.
- $0^\circ < \theta < 30^\circ$ es llamado nanotubo *quiral*.

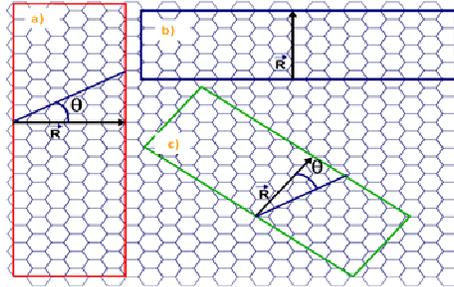


Figura 1.8. Clasificación de los nanotubos según el valor del ángulo θ .

Las propiedades electrónicas, moleculares y estructurales de los nanotubos de carbón están determinadas principalmente por su estructura unidimensional. Algunas de las principales propiedades de los NT son las siguientes [8]:

- Reactividad química. La reactividad de los NT se compara con la del grafito, mejorada como resultado directo de la curvatura de la superficie. La reactividad se relaciona directamente con el desequilibrio de los orbitales π causado por dicha curvatura. Se debe distinguir entre la pared de los tubos y los tubos y los extremos de los mismos, en donde en un caso la reactividad es debida a la mencionada curvatura y en otro a la abundancia de defectos estructurales. Se espera que un nanotubo de diámetro y longitud pequeños tenga una mayor reactividad.
- Conductividad eléctrica: Dependiendo del vector y del ángulo quiral, los NT de diámetro pequeño son o bien semiconductores o metálicos. Las diferencias en las propiedades de conducción son causadas por la estructura molecular de los NT lo cual resulta en estructuras de bandas diferentes y por lo tanto brechas entre bandas diferentes. Las diferencias en conductividad se pueden deducir fácilmente de las propiedades del grafito. Un nanotubo es metálico cuando los parámetros n y m son iguales o bien, $n-m=3i$, donde i es

un entero. La resistencia a la conducción está determinada por la mecánica cuántica y es independiente de la longitud del nanotubo.

- Actividad óptica. Estudios teóricos han revelado que la actividad óptica de los nanotubos quirales desaparece si el diámetro de los nanotubos aumenta demasiado (20 nm), por lo tanto es de esperarse que otras propiedades físicas también se vean influenciadas.
- Resistencia mecánica. Los NT tienen un módulo de Young muy grande en la dirección axial, el NT en conjunto es muy flexible debido a su gran longitud, por lo tanto estos materiales son potencialmente muy convenientes para aplicaciones en materiales compuestos que necesitan propiedades anisotrópicas.

1.4 POLIOXOMETALATOS.

Los polioxometalatos (POM's) son una clase de compuestos inorgánicos inigualables no solo en términos de su versatilidad electrónica y estructural, sino también en lo que se refiere a reactividad y relevancia en química analítica, catálisis, biología, medicina, geoquímica, ciencia de los materiales y topología. El campo está incluso teniendo más y más importancia año con año. No es casualidad que algunos de los químicos más famosos, como Scheele (1742-1786), Berzelius (1779-1848), Werner (1866-1919) y Pauling (1901-1994), estuvieran interesados en este campo.

La primer referencia que tenemos ahora de los POM's proviene de Berzelius (1826) quien describió un precipitado amarillo que se producía cuando el molibdato de amonio se adicionaba en exceso al ácido fosfórico y que es ahora conocido como $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{aq}}$, con la

composición llamada 12:1 . Sin embargo no fue sino hasta el descubrimiento de los ácidos tungstosilícicos y sus sales por Galisac de Marignac in 1864, que la composición analítica de las especies heteropoli 12:1 fue determinada con precisión.

El primer intento de entender la composición de los heteropoliácidos fue hecho por Werner, el mismo trato de explicar las estructuras de las especies 12:1 en base a sus nuevas ideas sobre la coordinación química por la que fue ampliamente reconocido. Esto fue expresado como una hipótesis estructural de Miolati y Pizzighelli in 1908 y posteriormente desarrollada por Rosenheim que hizo un estudio sistemático de los heteropolianiones durante los primeros 35 años del siglo XX. En la hipótesis Miolati-Rosemheim, el ácido 12-molibdofosfórico fue visto como un derivado del hipotético ácido $H_7[PO_6]$ a través de la sustitución de los átomos de oxígeno con grupos Mo_2O_7 .

La hipótesis estructural Miolati-Rosemheim que contribuyó ampliamente a encender la luz en un campo que había sido confuso hasta entonces debido a la falta de apropiados métodos analíticos, prevaleciente hasta los últimos años de la década de los 20's. Pauling entonces propuso que los principios basados en los radios iónicos y las bases de las estructuras de cristales iónicos podían también aplicarse a los heteropolianiones. Sin embargo sus estructuras eran incorrectas debido a que no considero la posibilidad de la distribución de los bordes entre octaedros de MO_6 . Pocos años después la idea de Pauling de las estructuras de los cristales de $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ fue resuelta por Kegging (Figura 1.8) [9]

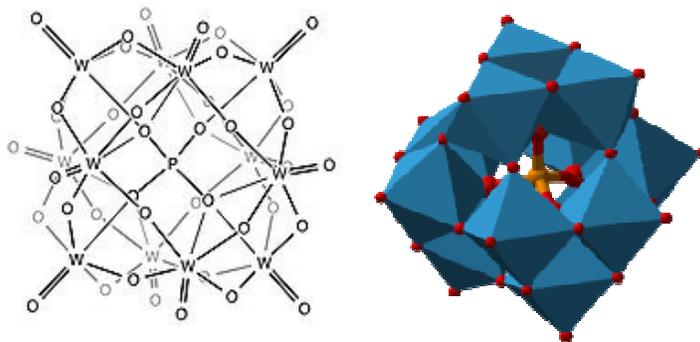


Figura 1.8 Estructura de Keggin. La estructura Keggin como así se la denominó, consta de un tetraedro central XO₄ (ej.- PO₄, SiO₄) rodeada de 12 unidades octaédricas MO₆ (MoO₆) interconectadas.

Los polixometalatos (POM's) son clústers inorgánicos de compuestos oxo-metálico, que se destacan por su versatilidad electrónica entre otras propiedades. Los POM's, especialmente los tipo Kegging, tienen varias aplicaciones en catálisis y materiales moleculares, debido a su excelente carácter redox, a su estructura molecular única, a su versatilidad electrónica y a su fácil obtención. [10] El campo de los POM's aunque maduro, continua siendo muy atractivo. El número de patentes y publicaciones continúa creciendo. Nuevos investigadores se suman al campo de investigación. Las comunidades científicas de rápido crecimiento, nuevas potencias económica/tecnológicas, como la República Popular China y la India, se han convertido en importantes contribuidores del número total de publicaciones a nivel mundial acerca de POM's. Más allá de las propiedades ya mencionadas, las aplicaciones de los POM's se centran principalmente en sus propiedades redox, respuesta fotoquímica, carga iónica, conductividad y pesos iónicos. La mayoría de las patentes y la literatura aplicada, es dedicada a las aplicaciones de los heteropoliácidos (HPA) del tipo Kegging y sus sales. Fundamentalmente $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo₁₂), $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW₁₂), $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (SiMo₁₂), y $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW₁₂) son utilizados como principales ejemplos para muchas aplicaciones. Su popularidad puede ser atribuida en gran parte al

enorme volumen de literatura que durante muchas décadas ha descrito su química fundamental y su disponibilidad comercial y bajo costo, que los hace un conveniente punto de partida. Dado el enorme número de complejos de POM's disponibles y su variedad de propiedades, es obvio la gran cantidad de espacio existente para expandir la exploración de las oportunidades de estos materiales. A medida que la multidisciplinariedad de esta ciencia va incrementándose, es solo cuestión de tiempo antes de que la amplitud de este ámbito se convierta en una realidad.

La mayoría de las aplicaciones de los POM's son encontradas en el área de catálisis. Acerca del 80-85% de patentes y literatura aplicada son acerca de la investigación de los POM's por su actividad catalítica. El restante 15-20% de las aplicaciones puede ser agrupada en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Cateogρίας de apliaciones para POM's (Derivados de literatura de patente, excluyendo catálisis y medicina)

-
1. Películas
 2. Química analítica
 3. Procesado de desechos radiactivos
 4. Separaciones
 5. Absorbentes de gases
 6. Membranas
 7. Sensores
 8. Tintes/pigmentos
 9. Electroóptica
 10. Electroquímica/electrodos
 11. Capacitores
 12. Dopantes en polímeros no conductores
 13. Dopantes en polímeros conductores
 14. Intercambio de cationes
 15. Control de Flamabilidad
 16. Blanqueamiento de la pulpa de papel
 17. Análisis clínicos
 18. Química de alimentos
-

A pesar de todas estas aplicaciones de los POMs, sus propiedades de solubilidad en solventes tradicionales a dado lugar a que se ignoren sus aplicaciones en estado sólido, ya que necesitan anclarse o inmovilizarse en una matriz sólida.

1.5 ELECTROQUÍMICA

Una parte del proceso de caracterización de los materiales híbridos, fue la determinación del área superficial, sin embargo, esto solo se hizo para algunas de las muestras mientras que la caracterización electroquímica fue llevada a cabo con todos y cada uno de los

materiales, por lo que es importante mencionar algunos detalles acerca de esta ciencia.

Electroquímica es la rama de la química concerniente a la interrelación de los efectos eléctricos y químicos. Una gran parte de este campo trata con el estudio de los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y con la producción de energía eléctrica por reacciones químicas. De hecho, el campo de la electroquímica abarca una gran selección de fenómenos diferentes (por ejemplo, la electroforesis y la corrosión), dispositivos (pantallas electrocrómicas, sensores electroanalíticos, baterías y celdas de combustible) y tecnologías (el electrorecubrimiento de metales, y la producción a gran escala de aluminio y cloro).

En los sistemas electroquímicos, lo que nos ocupa son los procesos y los factores que afectan el transporte de carga a través de la interface entre las fases químicas, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (electrolito). La carga es transportada a través del electrodo por el movimiento de los electrones (y huecos). Típicamente los materiales incluyen metales sólidos (por ejemplo: plata y oro), metales líquidos (mercurio, amalgamas), carbón (ejemplo: grafito) y semiconductores (como el indio-óxido de titanio, silicio). En la fase del electrolito la carga es llevada por el movimiento de los iones. Casi siempre los electrolitos utilizados son soluciones líquidas que contienen especies iónicas, como H^+ , Na^+ , Cl^- , en agua o en solventes no acuosos. Para ser útiles en una celda electroquímica, el sistema solvente/electrolito debe ser poco resistivo (debe ser suficientemente conductivo). Menos convencionales son los electrolitos que incluyen amalgamas de sales (Ej.: NaCl-KCl fundido) y polímeros conductores iónicos (por ejemplo, nafión, óxido de polietileno-LiClO₄). También existen electrolitos sólidos (por

ejemplo, α -alumina sódica, donde la carga es llevada por la movilización de los iones de sodio entre las hojas del óxido de aluminio).

Es natural pensar en eventos en una interface sencilla, pero encontramos que no podemos experimentalmente tratar con una frontera aislada. Así que debemos estudiar las propiedades de la colección de interfaces llamadas celdas electroquímicas. Estos sistemas están definidos generalmente por dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica. En general, en una celda electroquímica, puede medirse una diferencia en el potencial entre los electrodos. Este potencial de la celda, medido en volts (V), donde $1 \text{ V} = 1 \text{ joule/coulomb (J/C)}$, es una medida de la energía disponible para manejar la carga externa entre los electrodos. Es una manifestación de las diferencias de potencial eléctrico entre todas las fases de la celda. La transición de potencial eléctrico de una fase conductora a otra, ocurre comúnmente y casi por completo en la interface. La agudeza o claridad de la transición implica en los altos campos eléctricos existe una interface, y puede esperarse que tenga efectos sobre el comportamiento del transporte de carga (iones o electrones), en la región interfacial. También la magnitud de la diferencia de potencial en la interface afecta las energías relativas del transporte de carga en las dos fases, de ahí el control y la relación de la transferencia de carga. Por lo tanto el control y la medición del potencial de la celda, es uno de los aspectos más importantes de la electroquímica experimental.

La mayoría de las reacciones químicas toman lugar en una celda que está hecha para dos medias-reacciones independientes, que describen el cambio químico real de los electrodos. Cada media-reacción (y consecuentemente, la composición química del sistema cercano a los electrodos) responde a la diferencia de potencial interfacial en el electrodo correspondiente. La mayoría de las veces, solo nos interesa una

de estas reacciones, y el electrodo en el que ocurre es llamado *electrodo de trabajo*, que es acoplado con un electrodo de potencial conocido, que se aproxima a un electrodo ideal no polarizable, llamado *electrodo de referencia*. Si el paso de la corriente no afecta el potencial del electrodo de referencia, el potencial (E) de electrodo de trabajo está dado por la siguiente ecuación:

$$E_{\text{appl}}(\text{vs. SCE}) = E_{\text{Cd}}(\text{vs. SCE}) - iR_s = E_{\text{eq,Cd}}(\text{vs. SCE}) + \eta - iR_s$$

Donde, $E_{\text{appl}} = -0.64$ V (Cd vs. SCE), E_{Cd} es el potencial del electrodo en corriente directa, iR_s es la caída de potencial óhmico y η es un sobrepotencial.

Bajo las condiciones en las que la iR_s es pequeña (menor que 1-2mV), una celda de dos electrodos (Figura 2.3 (a)) puede ser utilizada para determinar la curva i -E, con E tomado igual que E_{appl} . Con soluciones más resistivas, como las que están basadas en varios solventes no acuosos, un electrodo muy pequeño (un ultramicroelectrodo) puede ser utilizado si una celda de dos electrodos va a ser empleada sin complicaciones serias de la caída óhmica en la solución. Con este tipo de electrodos el orden típico de corriente es de 1 nA, de ahí que el rango de iR_s en $M\Omega$ puede ser aceptable.

En los experimentos en los que la iR_s puede ser más grande (por ejemplo, celdas o experimentos que involucren soluciones no acuosas con bajas conductividades) es preferible utilizar una celda de tres electrodos (Figura 2.3 (b)). En este arreglo, la corriente es pasada a través de un electrodo de trabajo y un contra electrodo (o electrodo auxiliar). Este

electrodo de referencia puede ser cualquiera que nos convenga, debido a que sus propiedades electroquímicas no afectan el comportamiento del electrodo que nos interesa. Usualmente se elige para ser usado como electrodo de referencia, un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis que puedan afectar la superficie del electrodo de trabajo y que puedan causar reacciones de interferencia. Frecuentemente es colocado en un compartimiento que está separado del electrodo de trabajo por un cristal u otro separador. El potencial del electrodo de trabajo se monitorea comparándolo con un electrodo de referencia colocado a una distancia próxima al electrodo de trabajo.

Para determinar el comportamiento electroquímico de un sistema, usualmente el potencial aplicado es variado linealmente con el tiempo con velocidades de barrido v desde 10 mV/s hasta 1000 V/s con electrodos convencionales, y arriba de 10^6 V/s con electrodos UME (ultra-micro electrodos). En estos experimentos habitualmente se registra la corriente como una función del potencial, que equivale a registrar la corriente contra el tiempo.

La técnica llamada voltamperometría cíclica (VC), es una técnica reversible y su barrido de potencial es equivalente a un doble barrido de potencial en cronoamperometría. La VC se ha convertido en una técnica muy popular en estudios electroquímicos iniciales de sistemas nuevos demostrando su utilidad para obtener información de reacciones bastante complejas en los electrodos.

1.6 JUSTIFICACIÓN.

Como ya hemos mencionado, los POMs son de gran interés, son baratos y no tóxicos, y recientemente se les está encontrando su utilización en diversas aplicaciones potenciales de estado sólido como en catálisis heterogénea, en sus propiedades electrocatalíticas para sensores amperométricos y celdas de combustible, y supercapacitores. La desventaja principal de estas aplicaciones de estado sólido es el encontrar una matriz efectiva para la inmovilización del POM, donde no se desprenda y pueda simplificar sus estudios electroquímicos. Los POMs han sido inmovilizados en diferentes matrices sólidas como en zirconio, sílice, TiO_2 , y zeolitas con problemas de desprendimiento, se ha electrodepositado en metales, y se ha anclado en polímeros conductores donde sus propiedades redox se ven modificadas. Además, los POMs han sido inmovilizados en la superficie de una gran diversidad de matrices de carbono, y recientemente en nanotubos multipared de carbono. Se sabe que la inmovilización o anclaje de los POMs en estas matrices de carbono involucra una adsorción fuerte, espontánea e irreversible basada en una transferencia de carga, que se ve acrecentada por la microporosidad, su naturaleza hidrofílica, y la creación de grupos funcionales (ácidos carboxílicos) en la superficie de la matriz de carbono. Se han utilizado surfactantes también para mejorar el anclaje del POM en el carbono, pero las propiedades electroquímicas se ven disminuidas.

En la coordinación de SIMC del CIE-UNAM, se ha desarrollado trabajo preliminar sobre la síntesis y caracterización sistemática de este tipo de materiales utilizando técnicas típicas de la ciencia de materiales (DRX, FTIR, SEM, EDS, TEM, ATG), y hemos evaluado su potencialidad en la electroreducción del ion bromato y como electrodos para celdas

supercapacitivas con resultados preliminares muy alentadores. Es por ello que en el presente trabajo se evaluaron las propiedades de porosidad de algunos materiales híbridos previamente sintetizados, se llevó a cabo la caracterización electroquímica fundamental de los materiales híbridos previamente elaborados, para evaluar sus posibles aplicaciones potenciales.

1.7 OBJETIVOS.

1.7.1 Objetivo General

Caracterizar electroquímicamente materiales híbridos basados en polioxometalatos anclados o inmovilizados en diferentes matrices de carbono (NT, DLC).

1.7.2 Objetivos Específicos

- Determinar el área superficial de los híbridos NT-PMo₁₂ y sus propiedades de porosidad, para determinar su influencia en su comportamiento electroquímico.
- Probar las propiedades electrocatalíticas de los híbridos NT-PMo₁₂ en la electroreducción del ion bromato.
- Determinar la ventana de voltaje de diversos materiales híbridos donde los procesos del POM son manifestados, para evaluar su posible aplicación como electrodos en supercapacitores electroquímicos asimétricos.

2.1 REACTIVOS.

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades electroquímicas de materiales híbridos basados en diversos carbonos y polioxometalatos. Los carbonos utilizados para la obtención de los híbridos fueron dos: 1) nanotubos de carbono multipared (NT) de Nanostructured & Amorphous Materials con una longitud de 0.1-10 μm , un diámetro de 3-20 nm, y una pureza de 95%; y 2) carbón DLC de la empresa Norit modificado superficialmente por el grupo de T. Brousse (Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés, de l'École Polytechnique de l'université de Nantes) para obtener grupos carboxílicos. En cuanto a los polioxometalatos (POM) utilizados podemos encontrar varios polianiones adquiridos en Sigma-Aldrich tales como el fosfomolibdato PMo_{12} , silicotungstanato SiW_{12} y fosfotungstanato PW_{12}

2.2 SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS.

2.2.1 Híbrido NT/Cs- PW_{12}

El material híbrido NT/Cs- PW_{12} fue proporcionado por A. Vargas-Ocampo que realizó su tesis de licenciatura en el CIE-UNAM [1], y la descripción detallada del procedimiento de síntesis ha sido reportado [2]. En resumen, para sintetizar este material híbrido fueron previamente purificados y funcionalizados, utilizando un tratamiento fuerte (S) de oxidación con una solución 2.5M de H_2SO_4 , y una sal de Cs del polianión PW_{12} fue previamente sintetizada a partir del precursor ácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y Cloruro de Cesio (CsCl). La síntesis del híbrido se realizó en un medio no polar utilizando 30ml de Dimetil Formalmida (DMF) como medio de

reacción. Los NT funcionalizados (0.04gr) en el medio no polar se colocaron en un baño de ultrasonido durante 20 minutos, posteriormente se añadió el 75%w de la sal Cs-PW₁₂ dejándolos en el ultrasonido durante 20 minutos más, después se agito magnéticamente durante 20 minutos, se filtro y se lavo con 30 mililitros de DMF y finalmente se seco a 150 °C durante una hora. [2]

2.2.2 Híbridos DLC/SiW₁₂ y DLC/PMo₁₂

Para la síntesis de los materiales híbridos basados en el carbono DLC modificado superficialmente con grupos carboxílicos, se prepararon soluciones de los precursores ácidos de los POM's SiW₁₂ y PMo₁₂ a una concentración 0.0011533 M. La síntesis de dichos híbridos se llevó a cabo en medio acuoso y se describe detalladamente a continuación: a 30 ml de las soluciones de los POMs se le añadieron 0.04 gr de carbón DLC y se dejaron reaccionar durante tres horas en un baño de ultrasonido utilizando un recipiente tapado, posteriormente la mezcla se filtró y se lavó con 200 ml de una solución de pH=2, y finalmente el sólido obtenido se seco durante dos horas a 100 °C obteniendo así los materiales híbridos DLC-PMo₁₂ y DLC-SiW₁₂.

2.2.3 Híbridos NT-PMo₁₂

Los materiales híbridos NT/PMo₁₂ fueron sintetizados por S. Jiménez-Peñaloza que realizó su tesis de licenciatura en el CIE-UNAM [3], y la descripción detallada del procedimiento de síntesis se describe a continuación. Los NT utilizados para las diferentes muestras obtenidas de estos híbridos fueron previamente purificados y funcionalizados. Para la

purificación se utilizaron 0.05gr de NT y se dispersaron en 20 ml de HCL (JT Baker, 36.5-38%) concentrado utilizando un tratamiento de sonificación en un baño de ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente se dejaron reposar durante 15 horas, se filtraron (pall corporation, GN-6, 0.45 μ m, 47 mm, 100/pk) y se lavaron con 150 ml de agua desionizada. Para la funcionalización de los NT, se realizó un tratamiento de oxidación mediante siete horas de reflujo y agitación magnética. Este proceso se llevó a cabo con tres diferentes soluciones ácidas: 1) 2.5 M de H₂SO₄ para un tratamiento fuerte (S), 2) 0.5M H₂SO₄ + 2.5M HNO₃ para un tratamiento intermedio (NS), y/o 3) 2.5M de HNO₃ para un tratamiento débil (N). Una vez terminado el reposo se dejaron en reposo durante 15 horas, después se filtraron, se lavaron con 200 ml de agua desionizada y se secaron durante 1 hora a 100 °C, obteniendo así tres muestras con diferente grado de funcionalización (NT-S=fuerte, NT-NS=medio y NT-N=débil). Finalmente, para la síntesis de los materiales híbridos se utilizaron 0.04g de cada uno de estos NT funcionalizados y se dispersaron en 30 ml de solución 0.0011533M del precursor ácido del polianión PMo₁₂ (H₃PMo₁₂O₄₀·14H₂O, PM=2080.67 g/mol, 99.17%) utilizando un baño de ultrasonido durante tres horas, posteriormente se filtraron los sólidos obtenidos, se lavaron con aproximadamente con 200 ml de una solución de pH=2, y se secaron en una estufa durante 1 hora a 100 °C. [4] Los materiales híbridos obtenidos fueron los siguientes: NT-N-PMo₁₂, NT-NS-PMo₁₂, y NT-S-PMo₁₂.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Se utilizaron básicamente dos técnicas de caracterización en este trabajo: 1) determinación del área superficial para algunos materiales híbridos, y 2) determinación de las propiedades electroquímicas de todos los híbridos obtenidos.

2.3.1 Determinación del Área Superficial.

Los únicos materiales híbridos que fueron analizados para determinar el área superficial fueron los NT/PMo₁₂ (Sección 2.2.3), debido a que se quiso completar los resultados previos obtenidos relacionados con las propiedades de dispersión de los componentes de estos híbridos y su efecto en sus propiedades electroquímicas. Se utilizó un equipo Nova-e de Quantachrome para llevar a cabo estos análisis.

Para la determinación del área superficial de diversos materiales se lleva a cabo un procedimiento de desgasificación previo con vacío a temperaturas alrededor de 200 °C durante al menos 16 horas. El tiempo de desgasificación así como la temperatura dependen de la muestra que se desee analizar. Sin embargo, para la mayoría de los materiales no se recomiendan tiempos menores 16 horas. Este tiempo de desgasificación puede disminuirse utilizando temperaturas mayores a los 200 °C siempre y cuando se tome en cuenta la estabilidad térmica del material a analizar. Esta estabilidad puede estudiarse mediante Análisis Termogravimétrico (ATG).

En el caso de los híbridos NT/PMo₁₂ (NT-N-PMo₁₂, NT-NS-PMo₁₂, y NT-S-PMo₁₂) los análisis de ATG mostraron que el POM inicia su descomposición alrededor de los 150 °C, por lo que el proceso de desgasificación se llevó a cabo utilizando un rango de temperaturas entre 100°C y 130°C durante un lapso de 16 horas. La temperatura óptima para este procedimiento fue de 120 °C esto debido a que la variación entre los resultados fue de aproximadamente 10 m²/g. Posteriormente, se llevaron a cabo isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para determinar el área superficial. El equipo cuenta con software que incluye diversos métodos para analizar los

resultados de estas isothermas. El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el comúnmente utilizado para la determinación del área superficial específica de materiales mesoporosos, sin embargo, desde un punto de vista científico este método no toma en cuenta el llenado de los microporos. Para determinar la distribución de tamaño de poro se puede utilizar el método DFT, mismo que proporciona un tratamiento microscópico del fenómeno de adsorción en un nivel molecular basado en mecanismos estadísticos. Para encontrar el volumen total de los microporos podemos utilizar el método DR y el método BJH para las distribuciones de mesoporos y macroporos. Con el método de de Boer o t-method, la formación de la multicapa es modelada matemáticamente para calcular el espesor de la capa "t" como función del incremento de la presión relativa (P/P_0) [5].

La determinación del área específica por la teoría BET, está basada en el fenómeno de la adsorción física de gases en un material poros. Dicho material y sus alrededores se encuentran en equilibrio con un determinado gas a una cierta temperatura, T , y una presión relativa de vapor P/P_0 , adsorbiendo cierta cantidad de gas. La cantidad adsorbida de gas depende de su presión relativa de vapor, y es proporcional a la superficie total, interna y externa del material. La conexión entre la presión relativa de vapor y la cantidad de gas adsorbida a una temperatura constante es llamada isoterma de adsorción [6]. Brunauer dividió las isothermas de adsorción física en cinco tipos (Figura 2.1).

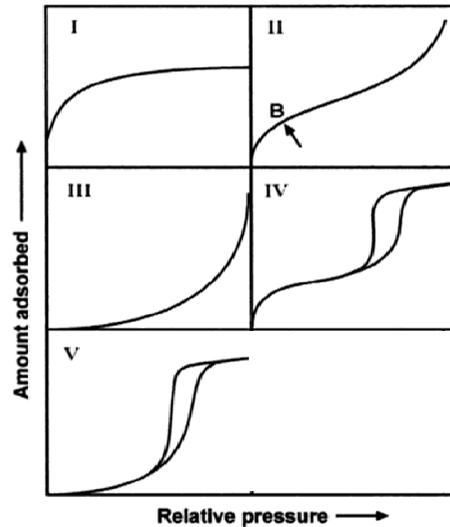


Figura 2.1. Clasificación de las isothermas de adsorción de Brunauer.

Desde el punto de vista Teórico, las isothermas del tipo II y III son solo válidas para sólidos no porosos, pero en la práctica son casi siempre aplicables a sólidos porosos. Las isothermas del tipo IV y V son válidas solo para materiales porosos y son modificaciones de las isothermas del tipo II y III respectivamente. Las modificaciones a altas presiones relativas dependen de las restricciones hechas sobre la adsorción por el tamaño de los poros. La distinción entre las isothermas II y IV (o III y V) no tiene significancia práctica en el rango de las presiones relativas bajas. Por otro lado el fenómeno de la capilaridad ocurre en el material poroso cuando la densidad del adsorbato es suficiente para formar un menisco en el poro. Entonces la isoterma de un material poroso en los rangos altos de presiones relativas difiere de la de un material no poroso. Sin embargo, esto no es de importancia de acuerdo a la teoría de BET. El concepto de esta teoría es una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría para la adsorción molecular en la monocapa, para la adsorción en la multicapa con la siguiente hipótesis: a) existen moléculas de una gas adsorbido en un sólido en capas infinitas; b) no hay interacción entre cada capa, y c) la

teoría de Langmuir puede aplicarse a cada una de estas capas. El resultado de esto es la ecuación de BET, que se expresa como:

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

Donde P y P₀ son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, v es la cantidad de gas adsorbido (en unidades de volumen por ejemplo), y v_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa, c es la constante de BET que está representada por [2]:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Siendo E₁ el calor de adsorción para la primer capa y E_L para la segunda capa y para la capa más alta, y es igual al calor de licuefacción. La ecuación de BET es de una isoterma de adsorción, y puede ser graficada como una línea recta con $\frac{1}{v[(P_0/P)-1]}$ en el eje "y" y $\frac{P}{P_0}$ en el eje "x" de acuerdo a los resultados experimentales. Esta gráfica es llamada gráfica BET. La relación lineal en esta ecuación se mantiene en el rango de $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$. Los valores de la pendiente "A" y de la intersección en "y", "I" de esta línea, son utilizados para calcular la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y la constante c de la ecuación de BET, de acuerdo a lo siguiente:

$$v_m = \frac{1}{A + I}$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}$$

Utilizando el método desarrollado por de Boer, los datos de la adsorción pueden ser graficados como una curva-t (Figura 2.2), que es el

volumen adsorbido de nitrógeno contra t , el espesor estadístico de la capa adsorbida sobre una superficie no porosa a una determinada presión relativa. El valor t puede ser calculado de las presiones relativas utilizadas en la obtención de los datos de adsorción de la ecuación propuesta por de Boer.

$$t \left(\overset{\circ}{\text{A}} \right) = 3.54 \left[\frac{5}{2.303 \log \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Donde t es el espesor en Amstrongs, P y P_0 son las presiones de equilibrio y saturación.

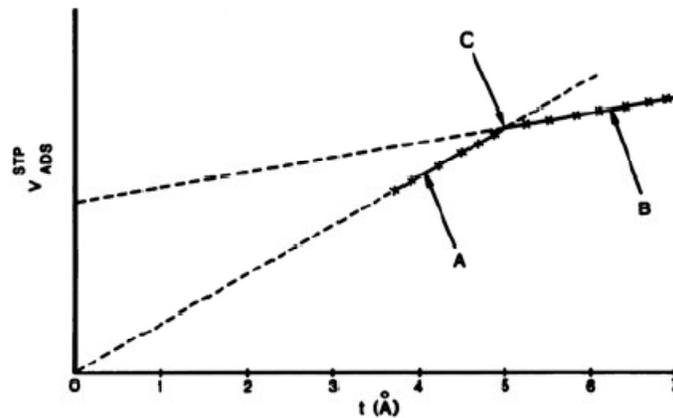


Figura 2.2. Curva t , eje "y" volumen de gas adsorbido, eje "x" espesor estadístico de la capa adsorbida.

El procedimiento es el mismo que el empleado en la medición del área específica BET, pero se extiende a presiones grandes para calcular el área específica externa S_{ext} , que es, la parte no microporosa del material.

$$S_t = \frac{V_{ads}}{t} 15.47$$

Donde:

S_t Área total m^2/g

V_{ads} Volumen adsorbido en cm^3/g en fase gaseosa.

t Espesor estadístico en Å.

15.47 Conversión de volumen de gas a volumen de líquido de nitrógeno.

La pendiente del gráfico t representa el área específica externa y la ordenada al origen (b) corresponde al volumen de microporos presente en la muestra.

$$V_{micro} = 0.001547 * b$$

Nosotros utilizamos el método t para calcular el área total (S_t) debido a la mesoporosidad y microporosidad, el método BET para obtener el área superficial de mesoporos (S_{BET}), y por diferencia el área superficial relacionada con la microporosidad.

2.3.2 Caracterización Electroquímica

El primer paso para llevar a cabo la caracterización electroquímica fue la elaboración de películas con los diversos materiales híbridos, para esto se mezclaron en etanol 0.006 g de material activo o híbrido (%w) con 0.003 g de carbón super P como carbón conductor (%W) y 0.00166 g de teflón como plastificante (%w). Esta mezcla se agitó magnéticamente durante 1 hora y media utilizando calor para evaporar el alcohol y así poder obtener una pasta a partir de la cual se moldeó una película. Con el material en forma de película se formaron los diferentes electrodos de

trabajo, utilizando una malla de acero inoxidable de 1 x 4 cm aproximadamente como colector de corriente en medio de la cual se colocó la película y se sometió a presión para lograr un buen contacto eléctrico. En el caso del material híbrido NT/Cs-PW₁₂ se utilizó un electrodo de trabajo de disco rotatorio con una punta de carbón vítreo donde fue depositado. Se preparó una solución en un baño de ultrasonido durante 20 minutos utilizando 0.03g de dicho material híbrido (activo) con 0.02 g de Kynar Flex como plastificante y 2 gotas de dibutil pftalato (DBP) como dispersante 1.5 ml de acetona, una vez obtenida la consistencia de una tinta, se utilizaron 2 μ l para colocarse sobre la punta del electrodo de disco rotatorio.

Se utilizó una celda electroquímica convencional de 3-electodos para llevar a cabo la caracterización electroquímica utilizando la técnica de la voltamperometría cíclica (VC). La VC es ampliamente utilizada para el estudio de los procesos redox, para entender las reacciones intermedias, y para obtener estabilidad en los productos de las reacciones. Esta técnica está basada en la variación del potencial aplicado al electrodo de trabajo en ambas direcciones, hacia adelante y hacia atrás (a alguna velocidad de barrido) mientras se monitorea la corriente. Por ejemplo, el barrido inicial puede ser en la dirección negativa cambiando el potencial y en un punto determinado el barrido puede invertirse y correr en la dirección positiva. Dependiendo del análisis, un ciclo completo, un ciclo parcial, o una serie de ciclos pueden desarrollarse.

En general la celda utilizada se construyó a partir de los materiales híbridos como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia un electrodo de sulfatos saturado (SSE= Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ 0.65V vs NHE), como contra-electrodo una malla de platino, y un electrolito 0.5 M de H₂SO₄. Cabe mencionara que antes de cada experimento se burbujeo nitrógeno

para desplazar el oxígeno que pudiera interferir en los resultados de los análisis se utilizó un equipo AUTOLAB potentiostato-galvanostato PGSTAT302M para llevar a cabo los estudios por VC. El mismo protocolo de estudio electroquímico fue utilizado para los híbridos DLC/PMo₁₂, DLC/SiW₁₂ y NT/PMo₁₂, el cual fue: 1) Determinación del rango de potencial donde los procesos de los diferentes POMs en los híbridos se presentan utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s, 2) Posteriormente dentro de la ventana de potencial determinada, se varió la velocidades de barrido entre 5mV/s y 300 mV/s para caracterizar el tipo de procesos redox presentes en los diversos materiales híbridos, 3) a partir de los resultados obtenidos se determinó la carga total (Qt) con cada una de las velocidades para calcular la capacitancia de los híbridos utilizando la siguiente fórmula $C=Qt/\Delta V$ m, donde ΔV es el rango de potencial y m la masa del material híbrido, 4) se realizaron 100 ciclos utilizando una velocidad de barrido donde la mejor respuesta fue obtenida.

En el caso del material híbrido NT-S-75CsPW₁₂, algunas modificaciones al protocolo anterior fueron llevadas a cabo. Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando una punta de carbón vítreo de un electrodo de disco rotatorio como el electrodo de trabajo, donde la muestra fue colocada. En trabajos publicados anteriormente por nuestro grupo de investigación [Electrochim. Acta, A.K. Cuentas-Gallegos, M. Miranda-Hernández, A. Vargas-Ocampo] se determinó el rango de potencial en el cual los procesos redox de dicho POM están presentes (-1.1V a 0.4V vs. SSE). En este trabajo se hicieron estudios mediante voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV/s abriendo la ventana de potencial en incrementos de 50mV/s partiendo del potencial de circuito abierto (OCP), primero en la dirección de oxidación y posteriormente en la dirección de reducción. Estos estudios se realizaron para determinar los pares redox de dicho material híbrido. Finalmente se

hicieron pruebas también utilizando la voltamperometría cíclica en todo el rango de potencial ya determinado para este material híbrido a diferentes pH's, utilizando K_2SO_4 1 M como solución base y añadiendo y variando la concentración del H_2SO_4 para bajar el pH.

Se estudiaron las propiedades electrocatalíticas utilizando el híbrido óptimo de la serie NTL/PMo12 (Secc. 2.2.3) en la electroreducción del ión bromato. Se utilizó la misma celda de 3 electrodos y la técnica de voltamperometría cíclica a 50mV/s, donde el electrodo de trabajo fue nuestro material óptimo prensado en una malla de acero inoxidable como colector de corriente. Como electrolito utilizamos una solución 0.5 M de H_2SO_4 al que se le adicionaron soluciones de $NaBrO_3$ de diferente concentración (entre 1 y 20 mM). Se realizaron 5 ciclos redox para cada concentración y se purgó cada soluciones con N_2 durante 10 minutos para eliminar los efectos que pudiera ocasionar el oxígeno disuelto.

3. RESULTADOS.

3.1 Evaluación de las soluciones de POM's.

La aportación esperada de los polioxometalatos a los materiales híbridos, son los procesos redox característicos de estos materiales. Para obtener datos acerca de estos procesos, se prepararon soluciones con los POM's y se estudiaron mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica. De estas pruebas se obtuvieron datos acerca de los rangos de corriente y potencial en los que se presentan dichos procesos redox.

3.1.1 P_{Mo12}.

Con la solución del P_{Mo12} se llevó a cabo la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV/s, y se probó en diversos rangos de voltaje para poder ubicar el voltaje en el que se presentan cada uno de los procesos redox del POM. En este caso se probaron en rangos de potencial entre -0.4 y 0.9 V vs. Ag/AgCl como puede observarse en las Figuras 3.1 y 3.2.

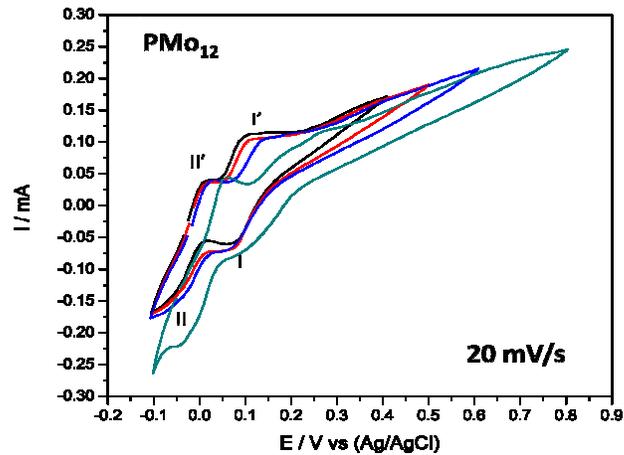


Figura 3.1 Perfil voltamperométrico de la solución de PMo_{12} 0.02 M en el rango de voltaje entre -0.1 y 0.8 V.

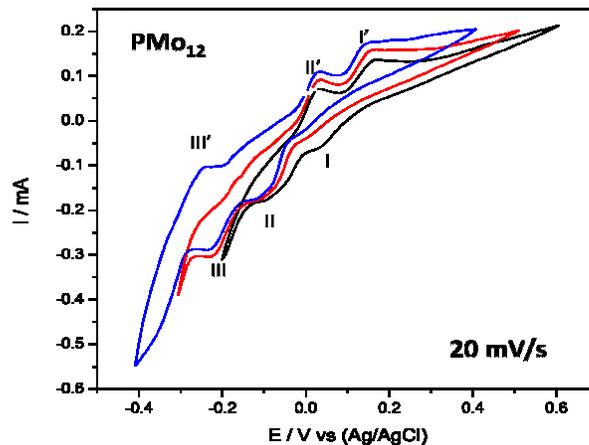


Figura 3.2 Perfil voltamperométrico de la solución 0.02 M de PMo_{12} en el rango de voltaje entre -0.1 y 0.8 V.

En la Figura 3.1 se presentan los voltamperogramas llevados a cabo en un rango de potencial de entre -0.1V y 0.8V, donde solo pueden apreciarse dos pares redox en 0.075/0.1V (I) y -0.05/0 V (II). En la Figura 3.2, presentamos los voltamperogramas de dicha solución donde la ventana de potencial se abrió a potenciales más negativos de hasta -0.4V a una velocidad de barrido de 20 mV/s. En esta figura puede apreciarse un par redox adicional a los procesos antes observados en la figura 3.1 a -0.225/-

0.245V (III), por lo que son tres procesos redox asignados a este polianión en una ventana de voltaje de -0.3V a 0.4V tal y como se describe en la literatura [1].

3.1.2 SiW₁₂

Para el POM SiW₁₂ en solución, la voltamperometría cíclica también se realizó a una velocidad de 20 mV/s, iniciando el barrido hacia la reducción abarcando principalmente potenciales negativos entre -1.2 y 0.2 V. En la Figura 3.3 se puede apreciar un desplazamiento de los procesos redox a medida que se incrementa el rango de potencial. Sin embargo, tres pares redox pueden apreciarse entre 0V y desde -0.9V hasta -1.1V.

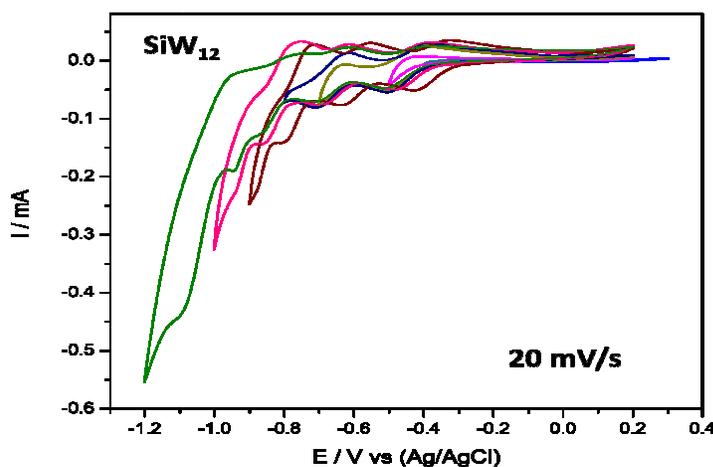


Figura 3.3 Perfil voltamperométrico de la solución de SiW₁₂ en el rango de voltaje entre -1.2 y 0.25 V.

En la Figura 3.4 se presentan los voltamperogramas llevados a cabo en la ventana de potencial seleccionada anteriormente (0V a -0.9V) a diferentes velocidades de barrido. Se pueden observar los procesos redox relacionados con el SiW₁₂ con mayor claridad a -0.53/-0.45 V (I), -0.725/-0.58 V (II) y \approx -0.9/-0.78 V (III)

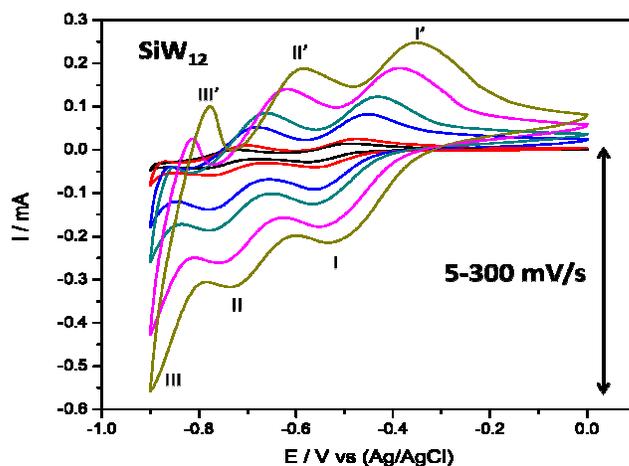


Figura 3.4 Perfil voltamperométrico de la solución de SiW_{12} en el rango de voltaje entre -0.9V y 0 V.

3.2 NT- PMo_{12}

Los materiales híbridos de la serie NT- PMo_{12} fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción de N_2 para determinar sus propiedades relacionadas con su porosidad (porosimetría), y correlacionarlas con sus propiedades electroquímicas. Por ello primero se presentan los resultados de la porosimetría y después la caracterización electroquímica de los tres materiales híbridos de dicha serie. Cabe mencionar que la diferencia entre estos materiales híbridos reside en el grado de funcionalización de la matriz NT y la dispersión del PMo_{12} ($\text{NT-N-PMo}_{12} < \text{NT-NS-PMo}_{12} < \text{NT-S-PMo}_{12}$). Todos los valores obtenidos de las pruebas electroquímicas para estos materiales se obtuvieron utilizando como electrodo de referencia un electrodo saturado de sulfatos (SSE), a diferencia del utilizado para las soluciones de los POMs (Ag/AgCl).

3.2.1 Porosimetría

A partir de la adsorción de nitrógeno, se obtuvieron las isothermas de adsorción que se presentan en la Figura 3.5 para los tres materiales híbridos de la serie NT-PMo₁₂.

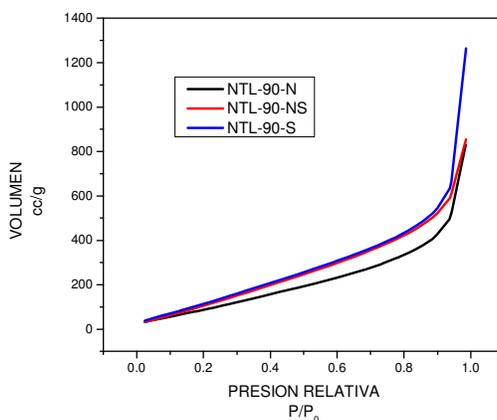


Figura 3.5. Isothermas obtenidas mediante la adsorción de N₂ para los materiales NTL-PMo₁₂.

La forma de las isothermas obtenidas son es similares en los tres diferentes híbridos, y corresponden a una isoterma del tipo III, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, esta isoterma es característica de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente y esta comúnmente asociada con adsorbentes no-porosos y microporosos. La débil interacción entre adsorbato y adsorbente permite la adsorción a presiones relativamente bajas. Sin embargo, una vez que la molécula ha sido adsorbida, la interacción entre adsorbato y adsorbente se vuelve más fuerte convirtiéndose en la fuerza que dirige el proceso de la adsorción. Podemos observar en las isothermas que la muestra en la que se presenta un mayor volumen adsorbido es en la NT-S-PMo₁₂.

A partir de presiones relativas (P/P_0) mayores a 0.35 se considera generalmente que el mecanismo de adsorción que se presenta es el de la

condensación capilar, y los resultados pueden evaluarse en base a los datos obtenidos de las isothermas de adsorción de N_2 , se utilizó la teoría de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para calcular el área superficial BET relacionada con la mesoporosidad de los materiales híbridos. Además, se utilizó el método t para determinar la superficie total de los materiales que incluye tanto el área superficial mesoporosa como la microporosa. La diferencia entre la superficie total y el área superficial BET nos da el área superficial correspondiente a la microporosidad de los materiales. En la Tabla 3.1 presentamos los valores obtenidos para las diferentes áreas calculadas.

Tabla 3.1. Área superficial de los híbridos NT-PMo₁₂.

	NT-N-PMo ₁₂	NT-NS-PMo ₁₂	NT-S-PMo ₁₂
Superficie Total (m ² /gr)	703.65295	785.73677	927.45744
Superficie BET (m ² /gr)	206.495	595.241	597.828
Superficie Microporosa (m ² /gr)	497.15795	190.49577	329.62944

Podemos observar una tendencia en la superficie total obtenida en los materiales híbridos, donde a mayor grado de funcionalización de la matriz NT y dispersión de PMo₁₂ como es el caso del híbrido NT-S-PMo₁₂, mayor es la superficie total. Sin embargo, el área superficial BET y la relacionada con la microporosidad no sigue el mismo patrón. Los híbridos NT-NS-PMo₁₂ y NT-S-PMo₁₂ muestran valores muy similares en el área BET, siendo esta última muestra la de mayor área microporosa. En contraste, el área superficial total de la muestra NT-N-PMo₁₂ (menor grado de funcionalización y dispersión) proviene de su microporosidad, mostrando

una baja contribución de su mesoporosidad. Estas diferentes contribuciones de meso-micro porosidad en estos híbridos, seguramente se deben manifestar en su caracterización electroquímica.

3.2.2 Caracterización Electroquímica

Después de las pruebas de caracterización mediante isothermas de adsorción de N_2 se realizaron las pruebas de caracterización electroquímica con los materiales híbridos de la serie NT-PMo₁₂. La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica siguiendo el siguiente procedimiento: determinación del rango de potencial, efecto de la velocidad de barrido, y estudios de ciclabilidad. El barrido de potencial se inicio hacia la reducción, y los valores correspondientes a la corriente fueron normalizados por el peso del material híbrido correspondiente para así poder comparar los resultados entre los diversos materiales

3.2.2.1 Determinación de la Ventana de Potencial

NT-N-PMo₁₂

Para el material híbrido NT-N-PMo₁₂ con menor área superficial total, la ventana de potencial se fue abriendo poco a poco hasta un potencial de -0.7 V en el lado negativo y hasta 0.3 V en el lado positivo, tomando en cuenta la ventana de potencial determinada anteriormente para el polianión en solución PMo₁₂ (0.4V/-0.3V vs Ag/AgCl = 0V/-0.7V vs SSE).

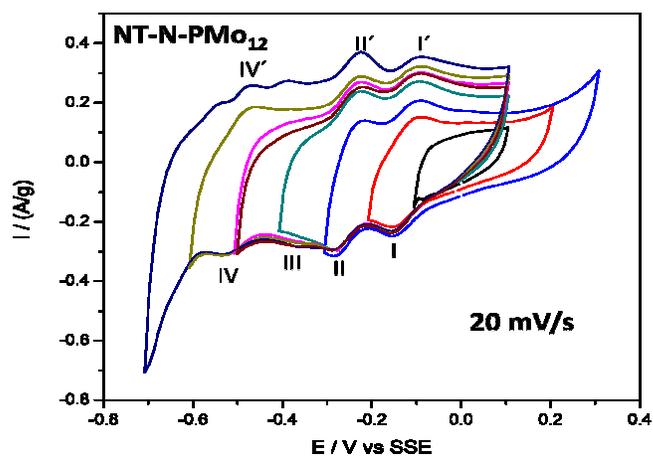


Figura 3.6 Determinación de la ventana de potencial del material híbrido -NT-N-PMo₁₂.

En la Figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos de las voltamperometrías, donde se pueden distinguir tres pares redox ubicados en -0.15V/-0.1 V (I), -0.28/-0.24 V (II), y -0.54/-0.46 V (IV) pertenecientes al polianion PMo₁₂ de dicho material híbrido [1], confirmando su actividad. Comparando estos procesos del PMo₁₂ inmovilizado en los nanotubos de carbono para obtener este material híbrido, con los procesos de este polianion en solución (-0.35/-0.3V (I), -0.45/-0.4V (II), y -0.6/-0.7V (III) vs SSE) podemos observar que los procesos en el híbrido están desplazados a potenciales más positivos. Se observó un proceso de reducción adicional a -0.38 V (III), y al abrir el potencial hacia -0.7V aparecieron dos procesos de oxidación alrededor del proceso IV' que pueden corresponder a reacciones que no son reversibles. El rango de corriente en dicha ventana de potencial para el voltamperograma de este material híbrido con la menor área superficial total está entre -0.7 a 0.35 A/g.

NT-NS-PMo₁₂

Para el material NT-NS-PMo₁₂ con mayor área superficial total y BET, se estudió la apertura de la ventana de voltaje dentro de los mismos límites anteriormente establecidos (entre -0.7 y 0.3 V). En la -Figura 3.7 se pueden observar claramente dos pares redox que se ubican en -0.15/-0.1V (I) y en -0.3/-0.25 V (II). Sin embargo, un tercer proceso redox (III) puede diferenciarse al abrir el potencial hasta -0.7V a un potencial de reducción de -0.55V y mediante un ligero hombro en la parte de oxidación entre -0.5V y -0.4V. Comparando con el híbrido anterior, el perfil voltamperométrico de este material es más rectangular con un mayor rango de corriente (-0.7 a 0.5 A/g) que debe de estar relacionado con su mayor área superficial total y BET.

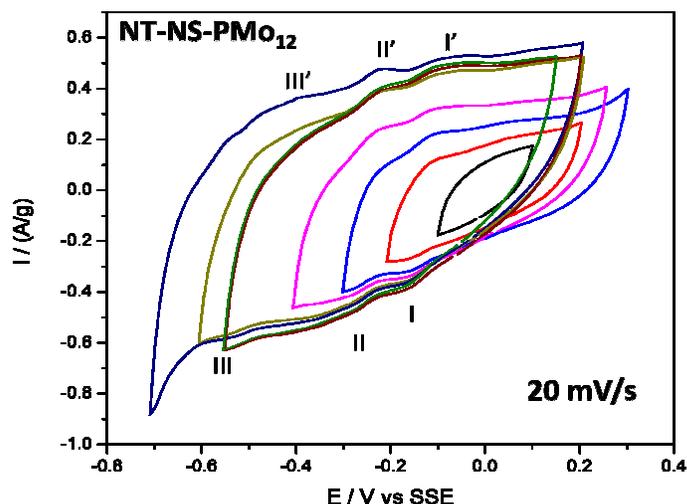


Figura 3.7 Determinación de la ventana de potencial de la muestra NT-NS-PMo₁₂.

NT-S-PMo₁₂

En el caso del material híbrido NT-S-PMo₁₂ el mismo procedimiento se llevó a cabo para determinar en qué potenciales los procesos redox del PMo₁₂ se manifestaban. La ventana de potencial se fue abriendo hasta un rango de de -0.6 a 0.3 V. Cabe mencionar que en este material híbrido se presenta la mayor funcionalización de su matriz y dispersión del PMo₁₂, dando la mayor área superficial total, y un área BET similar al híbrido NT-NS-PMo₁₂.

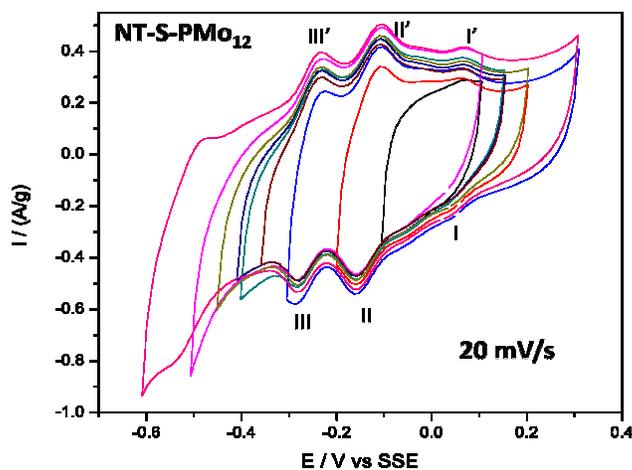


Figura 3.8 Determinación de la ventana de potencial de la muestra NT-S-PMo₁₂.

En la figura 3.9 mostramos los voltamperogramas relacionados con la determinación de la ventana de potencial, donde podemos observar con claridad tres pares redox a 0.06/0.08 V (I), -0.16/-0.11 V (II) y a -0.28/-0.24 V (III) respectivamente. Estos procesos redox asignados al PMo₁₂ están bien definidos comparando con los otros materiales híbridos de esta serie, y el rango de corriente alcanzado es el más amplio abarcando desde -0.95 hasta 0.5 A/g.

En base a estos resultados, la continuación de la caracterización electroquímica de estos materiales se llevó a cabo utilizando una ventana de potencial de -0.6 a 0.2 V frente a un electrodo de referencia de SSE,

debido a que en este rango se pueden apreciar todos los procesos redox aportados por el PMo_{12} en el material híbrido.

3.2.2.2 Velocidades de Barrido

Posterior a la determinación de la ventana de potencial se realizó con cada uno de los materiales de la serie NT- PMo_{12} , una variación en la velocidad de barrido, utilizando velocidades desde los 5 hasta los 300 mV/s para observar el efecto de dicha velocidad en el perfil voltamperométrico y específicamente en los procesos redox del PMo_{12} .

NT-N- PMo_{12}

En la figura 3.9 se muestran los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el material híbrido NT-N- PMo_{12} , donde se puede observar que los procesos redox del PMo_{12} siguen presentes hasta 300mV/s. Por otro lado, el perfil voltamperométrico va inclinándose con la velocidad de barrido, indicando una mayor resistencia iónica al cambiar la polaridad.

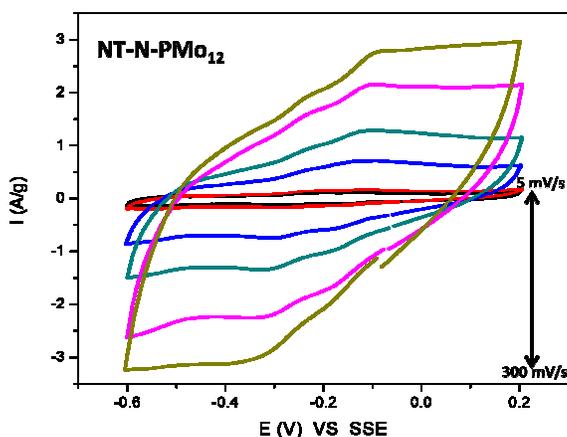


Figura 3.9 Variación de la velocidad de barrido para el material NT-N- PMo_{12} .

NT-NS-PMo₁₂

El estudio de la variación de la velocidad de barrido del material híbrido NT-NS-PMo₁₂ se muestra en la Figura 3.10. En estos perfiles voltamperométricos solo es posible distinguir un proceso redox aportado por el POM hasta la velocidad de 100 mV/s, por arriba de esta velocidad el comportamiento capacitivo de los NT se manifiesta.

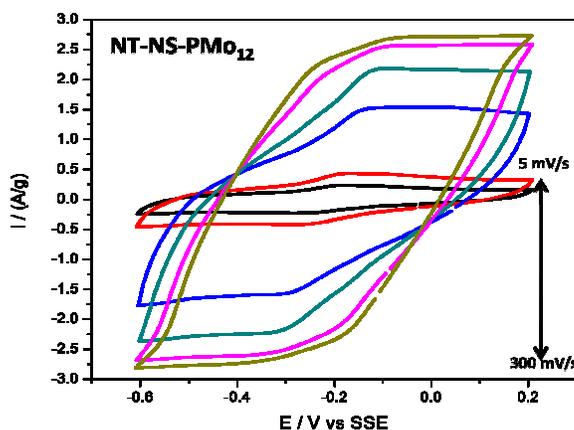


Figura 3.10 Variación de la velocidad de barrido para el material NT-N-PMo₁₂.

NT-S-PMo₁₂

En la Figura 3.11 presentamos los voltamperogramas llevados a cabo a diferentes velocidades de barrido para el material NT-S-PMo₁₂, donde se pueden apreciar ligeramente los procesos aportados por el POM hasta la velocidad de 50 mV/s, mientras que en las velocidades más rápidas se observa un perfil rectangular característico de un comportamiento capacitivo relacionado con los NT. A diferencia de los otros dos materiales de esta serie, el perfil rectangular no se inclina indicando menor resistencia iónica al cambio de polaridad.

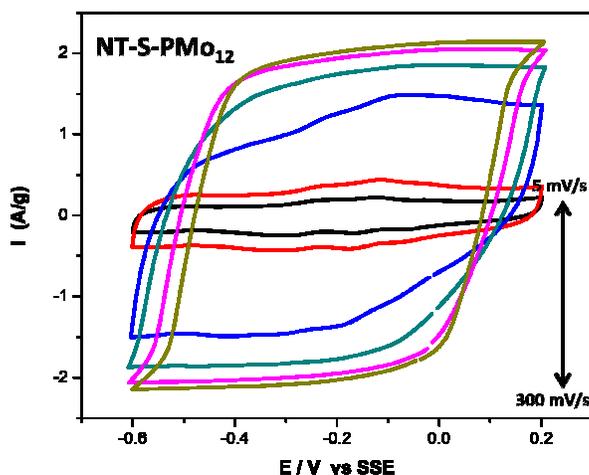


Figura 3.11 Variación de la velocidad de barrido para el material NT-N-PMo₁₂.

3.2.2.3 Estudios de Ciclabilidad

La ciclabilidad de estos materiales se estudió a una velocidad de 50 mV/s y aplicando 100 ciclos voltamperométricos en una ventana de potencial de -0.6 V a 0.2 V.

NT-N-PMo₁₂

En la Figura 3.12 se presentan algunos de los ciclos realizados con el material NT-N-PMo₁₂, donde puede observarse que a medida que aumenta el número de ciclos realizados, la intensidad de corriente aumenta en los procesos redox del PMo₁₂. Este aumento de la corriente con el ciclado sugiere una activación de la superficie o un aumento de la interfaz electrodo-electrolito donde mayor cantidad de POM contribuye.

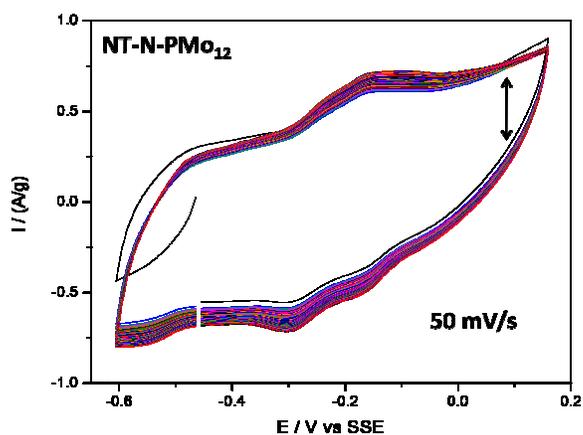


Figura 3.12 Estudios de ciclabilidad del material NT-N-PMo₁₂.

NT-NS-PMo₁₂

Los estudios de ciclabilidad del material NT-NS-PMo₁₂, se presentan en la gráfica de la Figura 3.13. En el caso específico de este material, la corriente prácticamente se mantiene constante con el ciclado. Sin embargo, en el proceso redox presente se puede observar un ligero incremento de la corriente.

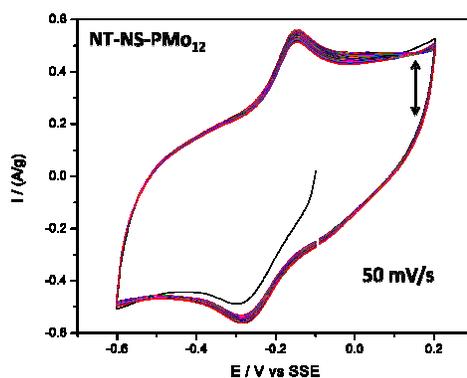


Figura 3.13 Estudios de ciclabilidad del material NT-NS-PMo₁₂.

NT-S-PMo₁₂

Finalmente, en la figura 3.14 mostramos los estudios de ciclabilidad para el material NT-S-PMo₁₂ donde podemos observar que no todos los procesos aportados por el POM están tan bien definidos como a velocidades más lentas. Por otra parte, la intensidad de la corriente va aumentando conforme aumenta el número de ciclos sugiriendo una activación de la superficie o un aumento de la interfaz electrodo-electrolito con el ciclado como en el caso del material NT-N-PMo₁₂. Este aumento de la corriente con el número de ciclos parece estar relacionada con el área superficial microporosa presente en mayor proporción en estos dos materiales.

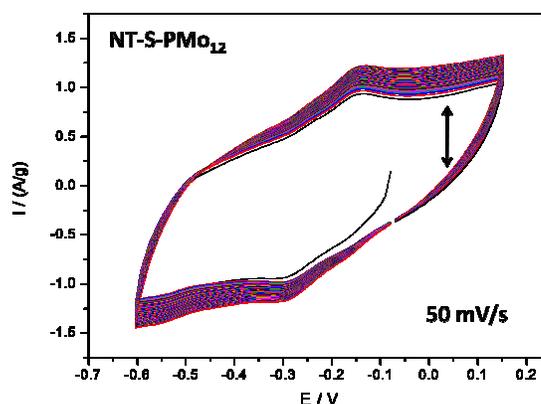


Figura 3.14 Estudios de ciclabilidad del material NT-S-PMo₁₂.

3.2.2.2 Capacitancia

A partir de los perfiles voltamperométricos de los materiales híbridos, se obtuvieron los datos para calcular la capacitancia de dichos materiales. En la figura 3.15 mostramos los valores de la capacitancia obtenidos para cada velocidad de barrido para todos los materiales de los híbridos NT-PMo₁₂, donde los mayores valores fueron obtenidos (135 F/g) para el material NT-S-PMo₁₂ con mayor área superficial total. Para todos los

materiales los valores más altos de capacitancia se obtuvieron a la velocidad de 50mV/s, sugiriendo que a esta velocidad existe una mayor aportación a la carga ya sea por los procesos redox del P_{Mo}12 o/y la doble capa de los nanotubos. Los valores de capacitancia obtenidos parecen tener una correlacion con el área superficial total de los materiales, a mayor área mayor capacitancia.

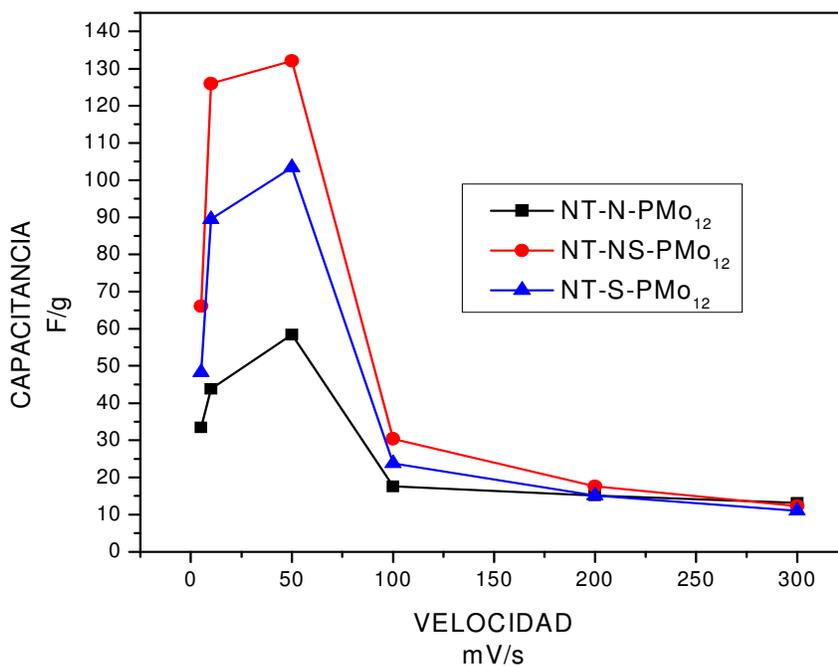


Figura 3.15 Capacitancia total calculada de los perfiles voltamperometricos de los materiales híbridos de la serie NT-PMo₁₂.

3.3 Materiales Híbridos DLC-POM

Sintetizamos materiales híbridos mediante la inmovilización de algunos polioxometalatos (PMo12 y SiW12) en una matriz de carbono que ha sido diseñado específicamente para supercapacitores electroquímicos (DLC). Esta matriz fue tratada por el grupo francés de la Ecole polytechnique de l'université de Nantes, para añadir grupos carboxílicos (DLC-COOH) que sirvieran como puntos de anclaje de los polianiones. Una vez obtenidos estos materiales híbridos se caracterizaron electroquímicamente para confirmar la presencia del polianion añadido y el comportamiento general de los materiales.

3.3.1 Caracterización electroquímica de la matriz de carbono (DLC, DLC-COOH)

3.3.1 Caracterización electroquímica de la matriz de carbono (DLC, DLC-COOH)

Primeramente, se llevó a cabo un estudio por voltamperometría cíclica para las matrices de carbono DLC y DLC-COOH con el fin de conocer sus procesos electroquímicos de almacenamiento de carga. Esta caracterización se realizó en un rango de potencial de -0.9V a 0.4 V, utilizando una velocidad de barrido de 20 mV/s iniciando el barrido hacia la reducción. Los materiales se mezclaron con grafito y teflón para la elaboración de los electrodos de trabajo, tal y como se detalla en el capítulo 2.

En la Figura 3.16 se presentan los perfiles voltamperométricos obtenidos para el material DLC, donde se puede observarse en general un perfil rectangular característico de la doble capa que se presenta en los

materiales de carbono. Sin embargo, un par redox puede detectarse alrededor de $-0.35\text{V}/-0.05\text{V}$ que pudiera estar relacionado con el par quinona/hidroquinona [2]

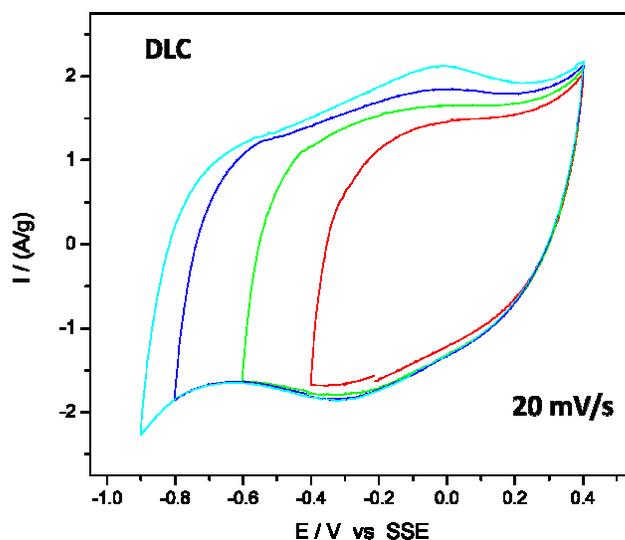


Figura 3.16 Perfiles voltamperometricos obtenidos para obtener la Ventana de potencial del material DLC.

En la figura 3.17 mostramos los voltamperogramas obtenidos para el electrodo DLC-COOH (matriz de carbono funcionalizada). En el caso de este material el perfil voltamperométrico obtenido presenta una forma aún más rectangular a diferencia del carbón sin funcionalizar (DLC), alcanzando el mismo rango de corriente en cada variación de potencial aplicado. Con este material a la velocidad de 20 mV/s se obtuvo un capacitancia de 192 F/g .

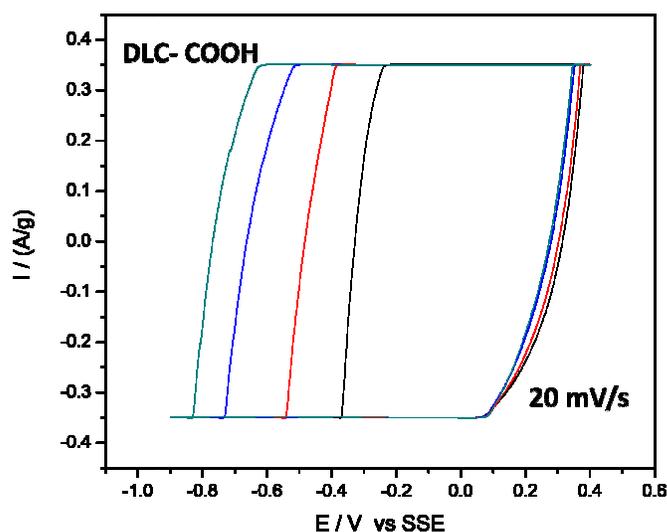


Figura 3.17 Perfiles voltamperométricos obtenidos para obtener la Ventana de potencial del material DLC-COOH

3.3.2 Caracterización electroquímica de los materiales híbridos

Los materiales híbridos sintetizados (DLC- PMo_{12} y DLC- SiW_{12}) se caracterizaron electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica para determinar la ventana de potencial en la que se pudieran presentar los procesos redox aportados por los POM's, y así confirmar su presencia en dichos materiales. Además, se varió la velocidad de barrido para determinar su efecto en los perfiles voltamperométricos, y se estudio la estabilidad de ciclado llevando a cabo cien ciclos voltamperométricos dentro de la ventana de potencial correspondiente a cada uno de los materiales de la serie DLC-POM. Los barridos se hicieron comenzando hacia la reducción, y se utilizó un electrodo de referencia de sulfatos saturado (SSE).

3.3.2.1 DLC-PMo₁₂

Se llevaron a cabo estudios voltamperométricos para determinar la ventana de voltaje de este material híbrido donde los procesos del polianion PMo₁₂ pudieran presentarse. En la Figura 3.18 se presentan los voltamperogramas obtenidos para el material DLC-PMo₁₂, donde se mantuvo constante el potencial límite de oxidación (0.4V) y el potencial límite de reducción fue el que se abrió para encontrar los procesos del PMo₁₂.

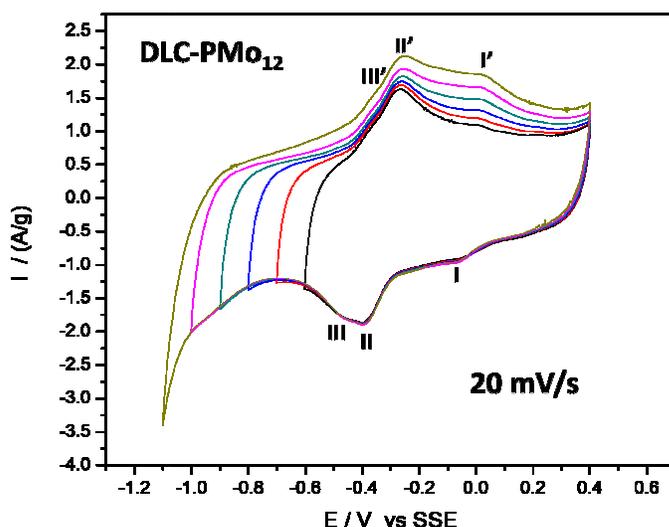


Figura 3.18 Determinación de la ventana de potencial para el material híbrido DLC-PMo₁₂.

En este material, pueden distinguirse claramente dos pares redox ubicados en $-0.05/0.03$ V (I) y $-0.4/-0.25$ V (II) y un tercer par redox puede ligeramente detectarse a $-0.5/-0.4$ V, confirmando la presencia del polianion PMo₁₂ en dicho material híbrido. Además, se puede presenciar un perfil rectangular base en los voltamperogramas hasta un potencial de reducción de -0.85 V, indicando una contribución de la doble capa generada en la matriz de carbón. En base a estas observaciones el rango de potencial elegido para este material es de 0.4 V a -0.85 V .

En la Figura 3.19 se presentan los voltamperogramas llevados a cabo a diferentes velocidades de barrido (de 5 mV/s a 300 mV/s) dentro de la ventana de potencial determinada anteriormente (de -0.85V a 0.4 V).

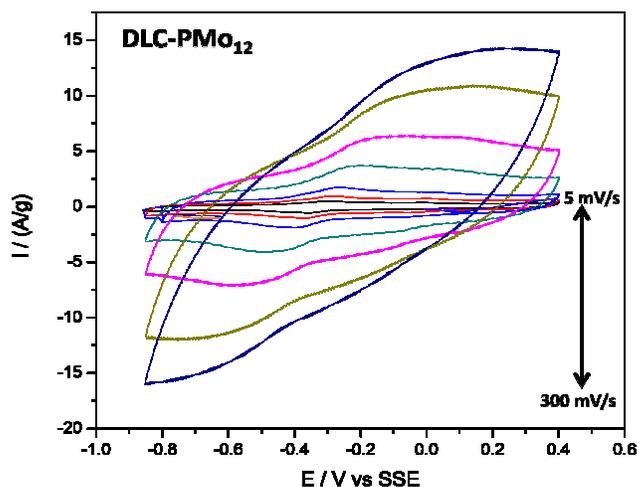


Figura 3.19 Voltametría cíclica llevada a cabo a diferentes velocidades de barrido para el material DLC-PMo₁₂.

Como puede observarse, los procesos redox anteriormente asignados al PMo₁₂ van difuminándose a medida que la velocidad de barrido va aumentando. Además, el perfil rectangular típico de la doble capa antes observado fue inclinándose con la velocidad de barrido indicándonos un aumento de la resistencia iónica al cambio de polarización en el material.

Los estudios de estabilidad en el ciclado mediante 100 ciclos voltamperométricos del material DLC-PMo₁₂ fueron hechos a una velocidad de 50 mV/s. En la Figura 3.20 mostramos los resultados de este estudio, donde se puede notar que los picos de los procesos redox del PMo₁₂ están menos marcados a esta velocidad de barrido, y se percibe un ligero aumento en la intensidad de la corriente conforme aumenta el número de ciclos indicando una buena estabilidad.

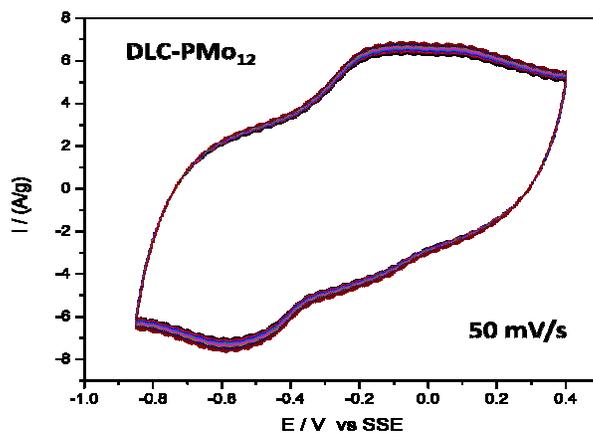


Figura 3.20 Estudios de ciclado para el material DLC-PMo₁₂.

3.3.2.2 DLC-SiW₁₂

En el caso de este material híbrido, los procesos redox del polianion SiW₁₂ fueron estudiados mediante la apertura paulatina de la ventana de potencial hasta un límite de reducción de -1V a un límite de oxidación de 0.5V. En la Figura 3.21 mostramos los perfiles voltamperometricos de este estudio, donde puede observarse la aparición de un mayor número de procesos redox. Al abrir la ventana de potencial a -0.2V y 0.3V observamos la aparición del primer par redox alrededor de -0.18V/-0.1V (I), un segundo par redox aparece a -0.36V/-0.25V (II) cuando la ventana de potencial se abre hasta -0.6V y 0.53V, y un tercer par redox a -0.76V/-0.61V cuando se abre la ventana hasta -1V y 0.35V. La presencia de estos procesos confirma la presencia del polianion SiW₁₂ en los materiales híbridos, que se encuentran desplazados hacia potenciales más positivos a comparación de los procesos del SiW₁₂ en solución (Figura 3.3). Además, se observa un pico de oxidación a 0.23 V (IV) que no ha sido asignado y que aparece al aumentar el límite del potencial de reducción al menos a -0.7V.

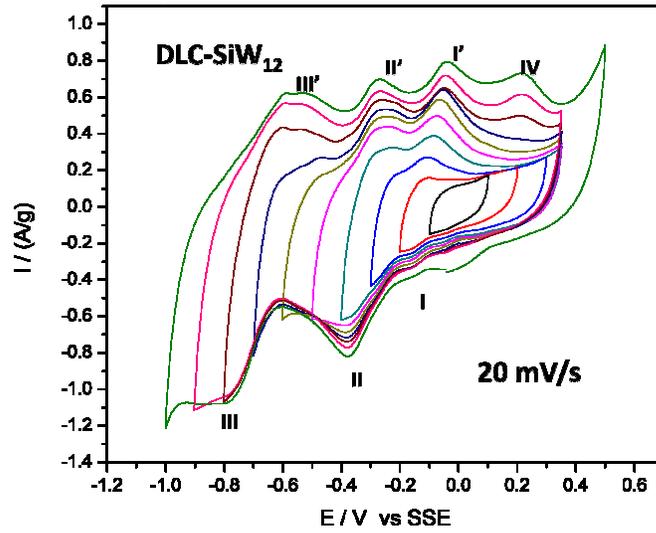


Figura 3.21 Determinación de la ventana de potencial para el material DLC-SiW₁₂.

En la Figura 3.22 se presentan los voltamperogramas llevados a cabo a diferentes velocidades de barrido para el material DLC-SiW₁₂, dentro de la ventana de potencial determinada para este material (de -0.9 a 0.35 V).

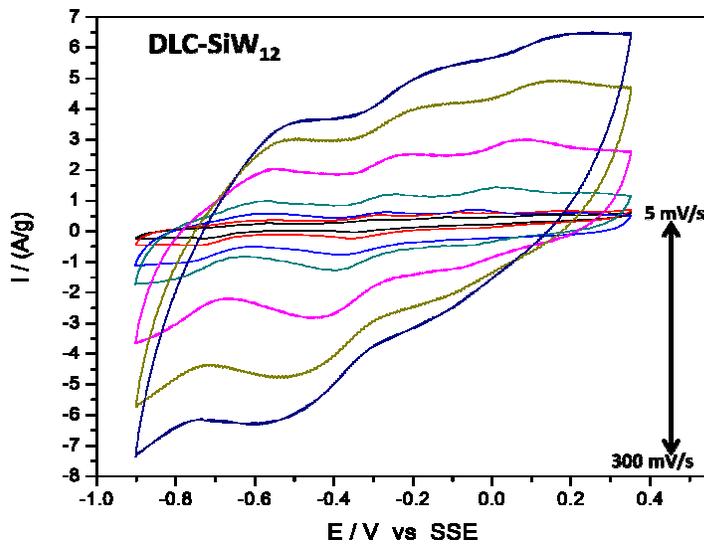


Figura 3.22 Variaciones de velocidad de barrido para el material DLC-SiW₁₂.

En general, los procesos redox aportados por el polianion SiW_{12} en este material híbrido pueden distinguirse aun en las velocidades más altas, y el perfil voltamperométrico comienza a inclinarse a partir de la velocidad de barrido de 200 mV/s, pero sin alejarse mucho de los perfiles obtenidos de las velocidades menores.

Al igual que en el híbrido anterior, se estudió la estabilidad electroquímica de este híbrido basado en el polianion SiW_{12} a través de 100 ciclos voltamperométricos. En la Figura 3.23 se presenta el resultado de este estudio, donde podemos observar la presencia de los procesos redox del SiW_{12} del material híbrido y una excelente estabilidad electroquímica.

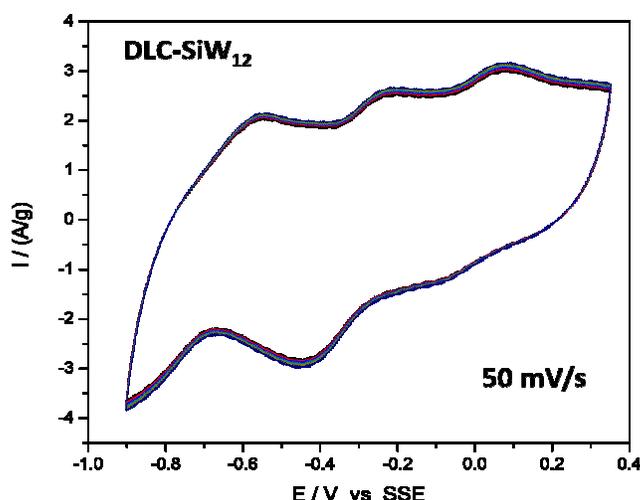


Figura 3.23 Estudios de estabilidad electroquímica mediante 100 ciclos voltamperométricos para el material DLC-SiW₁₂.

Comparando los resultados de ciclabilidad de ambos materiales híbridos (Figura 3.20 y 3.23) podemos ver que el rango de corriente del material híbrido DLC-PMo₁₂ es aproximadamente el doble que del material DLC-SiW₁₂, el cual seguramente se reflejará en el cálculo de la capacitancia.

3.3.3 Determinación de los valores de Capacitancia.

En base a los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido (Figura 3.19 y 3.22) para ambos materiales híbridos de la serie DLC-POM, la capacitancia total fue calculada. Para ambos materiales híbridos se obtuvieron valores altos de capacitancia en las velocidades más lentas, siendo el más alto el del híbrido DLC-PMo₁₂ de 292F/g a una velocidad de barrido de 50mV/s seguido de la capacitancia obtenida a 20mV/s para el híbrido DLC-SiW₁₂ (261.5 F/g). Adicionalmente, los valores de la capacitancia total obtenidos para el material DLC-PMo₁₂, fueron los más altos no solo en la serie de los materiales DLC-POM, sino también al compararse con los de la serie NT-PMo₁₂

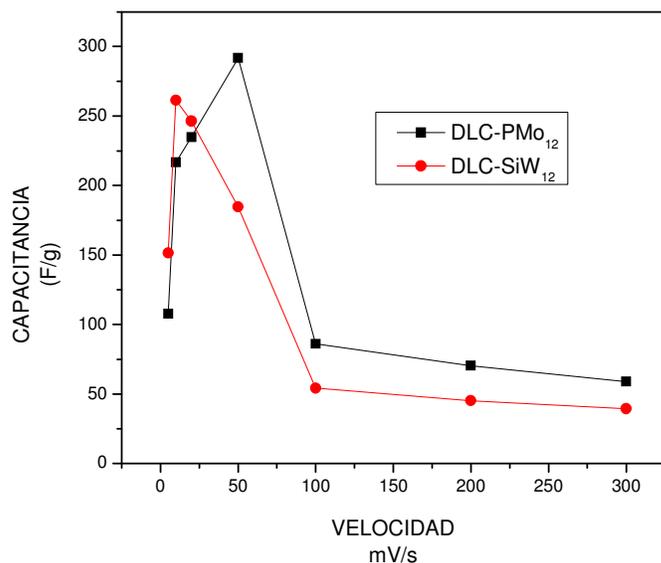


Figura 3.23 Valores de capacitancia para los materiales de la serie DLC-POM.

CONCLUSIONES.

En este trabajo se estudiaron electroquímicamente diversos materiales híbridos obtenidos mediante la inmovilización de diferentes polioxometalatos (POMs) en diferentes matrices de carbono (NT o DLC). Esta evaluación se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica, donde se pudieron observar las contribuciones de cada uno de los componentes del material híbrido.

En base a los perfiles voltamperométricos obtenidos de las soluciones de los POM's, fueron asignados los procesos redox representativos de cada uno de los polianiones en los materiales híbridos estudiados electroquímicamente, confirmando su presencia. Sin embargo, pudimos detectar en los materiales híbridos un corrimiento en el potencial de dichos procesos redox hacia potenciales más positivos, y picos más anchos. Además, se observaron en los voltamperogramas de los materiales híbridos un perfil rectangular debido a la aportación de la doble capa de las matrices de material carbono.

En el caso de los materiales híbridos de la serie NT-PMo₁₂ se llevaron a cabo estudios de porosimetría mediante isothermas de adsorción de N₂, de las cuales se calculó el área superficial BET relacionada con mesoporos, el área superficial total (St) que incluye el área BET y la microporosa. La mayor área superficial total (St) obtenida fue de 927m²/g para el material híbrido NT-S-PMo₁₂, sintetizado con NT altamente funcionalizados provocando la mayor dispersión de las partículas del polianion PMo₁₂. Además, la caracterización electroquímica de este material mostró los valores más altos de capacitancia (135 F/g a 50mV/s) e intensidad de corriente, y estabilidad durante 100 ciclos voltamperométricos.

En cuanto a la caracterización electroquímica de la serie de materiales DLC-POM, los perfiles voltamperométricos mostraron la contribución tanto de la matriz de carbono como de los POMs en la carga total obtenida. La capacitancia calculada a 20 mV/s para los materiales híbridos fue mayor que los obtenidos de su correspondiente matriz de carbono (DLC-COOH), confirmando el efecto positivo de la inmovilización de los POMs. El material que mostró mejor respuesta electroquímica fue el material DLC-PMo12, con altos valores de capacitancia (292 F/g a 50mV/s) y estabilidad en 100 ciclos voltamperométricos.

El trabajo de esta tesis muestra un avance en el diseño de materiales híbridos novedosos basados en la inmovilización de óxidos moleculares como los POMs en diversas matrices de carbono para su mejoramiento en las prestaciones electroquímicas.

REFERENCIAS

CAPÍTULO 1.

1. Clément Sánchez, *Journal of Material Chemistry*, **2005**, 15, 3559-3592.
2. Edited by Guido Kickelbick, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*, **2007**, impreso por WILEY-VCH en la República Federal Alemana.
3. Kim Kinoshita. *Electrochemical uses of carbon. Electrochemistry Encyclopedia 2001*. electrochem.cwrv.edu/encycl/
4. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. *Nature*, **1985**, 318.
5. S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56-58.
6. M. S. Dresselhaus, et al, *Carbon Nanotubes; Synthesis, Structure, Properties, and Application*, **2001**, impreso en Berlín por Springer.
7. Ishii, Y., Tanaka, H., Nishiyama, Y., *Chem. Lett.*, **1994**, 1.
8. Sánchez Tizapa Marciano. *Desarrollo y caracterización de un compuesto basado en dióxido de titanio y nanotubos de carbono para su aplicación como sensor de gases tóxicos*. **2006**. Tesis de Maestría.
9. Pierre Gouzerh, Michel Che, *l'actualité chimique*, **2006**, 298, 1-14.
10. Dawei Pan, Jinhua Chen, *Langmuir*, **2006**, 22, 5872-5876.
11. A. J. Bard, and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications (2nd)*, John Wiley & Sons, Inc. 2001.

CAPÍTULO 2.

1. *Propiedades Catalíticas De Materiales Híbridos Basados En Nanocarbonos y Pw12 como el Polioxometalato*. Vargas Ocampo Antonio. Tesis de Licenciatura. **2008**.
2. *Characterization and Evaluation of Pt-Ru Catalyst Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes by Electrochemical Impedance*, A. L. Ocampo, M. Miranda-Hernández,, J. Morgado, J. A. Montoya and P. J. Sebastián, *Journal of Power Sources*, vol. 160, págs. 915-924

3. Síntesis, caracterización, y optimización de Materiales Híbridos basados en Nanotubos de Carbono y H₃PMo₁₂O₄₀ como el polioxometalato (MWCNT/POM). Peñaloza Jimenez Sandra. Tesis de Licenciatura. **2007**.
4. Cuentas-Gallegos, Jiménez-Peñaloza, Baeza-Rostro....
5. An introduction to calculation methods for surface area and pore size from gas sorption data. Technical Note Quantachrome.

CAPITULO 3.

1. UBICACION PROCESOS PMo₁₂
2. O. Martínez-Hernández, M. Miranda-Hernández, Carbon Sci. Tech. ISSN 0974-0546;F. Beck, M. Dolata, E. Grivei, N. Probst, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 845