



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES
INSTITUTO DE INGENIERÍA

**Diseño de electrodos negativos para
supercapacitores mediante materiales
nanocompuestos a partir de carbón y
SiW₁₂**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniera en Energías Renovables

PRESENTA

Carolina Medrano Nava

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



OF/IER/LIER/086/2019
ASUNTO: Notificación de jurado y
fecha para examen profesional.

LIC. IVONNE RAMÍREZ WENCE
DIRECTORA GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
Presente.

Por medio de la presente le informo que el día miércoles 12 de junio de 2019, a las 10:00 hrs., en el Instituto de Energías Renovables, la **C. CAROLINA MEDRANO NAVA**, con número de cuenta 415125507 de la Licenciatura de Ingeniería en Energías Renovables, llevará a cabo la presentación del trabajo de tesis y examen profesional titulado:

“Diseño de electrodos negativos para supercapacitores mediante materiales nanocompuestos a partir de carbón y SiW₁₂”

Debido a que la alumna ha cumplido con los requisitos que establece el Reglamento General de Exámenes, el Comité Académico de la Licenciatura de Ingeniería en Energías Renovables, le asigna el Jurado de Examen Profesional integrado por los siguientes académicos.

PRESIDENTE:	DR. MIGUEL ROBLES PÉREZ
VOCAL:	DR. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA
SECRETARIO:	DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS
SUPLENTE:	DR. JESÚS MUÑIZ SORIA
SUPLENTE:	DRA. MILDRED QUINTANA RUIZ

Sin otro particular, le envío un cordial saludo.

Atentamente,
“Por mi raza hablará el espíritu”
Temixco, Mor., a 31 de mayo de 2019

Dr. Jorge Alejandro Wong Loya
Coordinador Académico de la LIER
IER-UNAM

JAWL'mfp.

UNAM



INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES
LICENCIATURA DE INGENIERÍA
EN ENERGÍAS RENOVABLES

Priv. Xochicalco s/n,
Col. Centro,
62580 Temixco, Morelos, Mexico
T. 01 (777) 362 00 90
(52) 55 56 22 97 00

ier.unam.mx

*Dedicado a Beto, Laco, Jus y Leobas
Para Tete, Nito y Mari
Para Jenny y Les*

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a la UNAM y al Instituto de Energías Renovables (IER), así como a todas las personas que lo componen y hacen tan especial, desde los administrativos, investigadores, alumnos y personal que hacían mis días especiales durante estos cuatro años de licenciatura.

A mi tutora, la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, por su apoyo, entusiasmo, conocimiento y por la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo.

A mis sinodales, Dra. Mildred Quintana, Dr. Próspero Acevedo, Dr. Jesús Muñoz y Dr. Miguel Robles, por sus invaluable comentarios y sugerencias.

A la Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello y el proyecto LYFICS-CONACYT 123122 por su apoyo en las caracterizaciones de XRD y TGA, así como con todas mis dudas.

Al proyecto CONACYT 279953 y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por sus facilidades para poder hacer uso del potenciómetro Bio-Logic VMP 300.

Al Dr. Hugo Borbón y el Sr. Francisco Ruiz Medina del CNYN por las caracterizaciones de FTIR y TEM.

Al proyecto PAPIIT IG100217 y la Convocatoria Becas para la Titulación por Proyectos de Investigación para la UNAM, por el apoyo que recibí para la escritura de esta tesis.

Al Dr. Oscar Andrés Jaramillo Quintero por su apoyo en la espectroscopía Raman.

A todo el laboratorio; Nelly, Diana, Diego, Osmar, Mascorro y Yasmín, por las pláticas, las risas y buenos momentos, por todo su apoyo, porque sin ustedes y sus consejos, jamás hubiese podido hacer los experimentos. Nelly que me enseñó todo lo que sé del laboratorio y me apoyaba en mis dudas; Diana por la paciencia y apoyo, Diego por hacerme reír y contar con él para cada cosa que necesitaba, nunca tendré como agradecerlos. Osmar, por apoyarme durante los experimentos; Mascorro, asdfghjklñ, por tus abrazos y las risas, somos Team Supercapacitores. Yasmín, por ser siempre tan linda y regalarnos a todos siempre una sonrisa.

A mi familia, por todo su apoyo y por su amor. A mi mamá Ángeles, por ser mi incondicional, y por sus abrazos. A mi papá Cuauhtémoc, por las pláticas y todas

sus experiencias. A Tete por soportarme y siempre escucharme, así como por todo su apoyo y conocimientos. A mi manito y su familia.

A toda mi generación de la licenciatura, por unos 4 años muy bonitos. Anita, Clari, Eira, Darinka, Diana, Sam, Juanico, Sergio, Juanca, Julio, Ademir, Migue, Sady, Luis, Fer, Gesú, Sebas y Adrián.

A mis amigos, Christopher, César, Mau y Melo, por estar siempre conmigo y tratar de sacar lo mejor de mí.

A Yess y Pato, por ser tan buenas amigas durante todos estos años.

Especialmente a Carlos, Eros, Ivette, Itzel y Memo, por ser tan buenos amigos, por todos los bonitos momentos, por no dejar que nunca me rindiera y siempre animarme a más. Memo, te agradezco por ser mi apoyo durante muchas partes de este proceso.

A todos mis compañeros de CeMIE Sol, Chely, David, Jesús, Tahiry, Caro P., Sam, Rafa, Ana y Julio por su apoyo, por sus ánimos y todas las enseñanzas durante el periodo que compartí con ustedes.

A mis profesores, por todo el conocimiento, por sus experiencias y las pláticas que compartí con muchos de ellos.

A Maribel y Magali, así como todo el equipo que conforma la coordinación de la licenciatura por todo su apoyo.

Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivo General	3
1.2. Objetivos particulares	3
1.3. Hipótesis	4
2. Marco teórico	5
2.1. Nanotubos de carbón	5
2.2. Polioxometalatos	7
2.3. Materiales Híbridos	10
2.4. Aplicaciones potenciales	11
2.5. Supercapacitores	13
2.5.1. Modelo de Helmholtz	14
2.5.2. Modelo de Gouy-Chapman	15
2.5.3. Modelo de Stern	15
2.5.4. Pseudocapacitancia	16
2.6. Supercapacitores en ensambles asimétricos	16
2.7. Ensamble asimétrico a partir de SiW_{12} y PMo_{12}	18
3. Metodología	21
3.1. Preparación de materiales	21
3.2. Anclaje de POMs	23
3.3. Electroodos	24
3.4. Técnicas de caracterización de propiedades estructurales y químicas	26
4. Resultados	29
4.1. Nanotubos de Carbón modificados	29
4.2. Materiales híbridos	36
5. Conclusiones	43

Lista de Figuras

2.1. Diferentes estructuras de carbón, como fullerenos, nanotubos y grafito, respectivamente. Recuperado de [1].	6
2.2. Representación poliédrica de las estructuras más comunes de heteropolianiones, 2.2a Keggin, 2.2b Wells-Dawson. Los octaedros azules conforman la coraza de los óxidos metálicos, las pirámides naranjas representan el metal. Modificado de [2]	9
2.3. Representación poliédrica de la estructura de Lindqvist. Los octaedros azules conforman la coraza de los óxidos metálicos. Modificado de [2]. . .	9
2.4. Representación poliédrica de la estructura de cúmulos reducidos de POM de Mo azul, Mo ₁₅₄ . El color azul representa el Molibdeno; el color rojo representa el oxígeno. Recuperado de [3].	10
2.5. Clasificación de los materiales a diferentes escalas. Modificado de [4] . . .	11
2.6. Clasificación de los supercapacitores. Modificado de [1].	14
2.7. Representación esquemática de los modelos de doble capa electroquímica. Modificado de [5].	15
2.8. Ejemplo de un ensamble asimétrico. Recuperado de [1].	17
2.9. Esquema del diseño de una celda asimétrica de rGO-PMo ₁₂ y rGO-PW ₁₂ . Recuperado de [6].	19
2.10. Voltamperometría cíclica del polioxometalato de SiW ₁₂ y PMo ₁₂ vs. Ag/AgCl [7] y [8]. SiW ₁₂ a 10 mV/s en 0.5M H ₂ SO ₄ ; PMo ₁₂ a 10 mV/s en 0.5M H ₂ SO ₄	20
3.1. Esquema de proceso de grafting. Recuperado [9].	23
3.2. Proceso anclaje de POM's. Elaboración propia.	24
3.3. Proceso fabricación del electrodo.	25
3.4. Representación esquemática de la celda utilizada para la caracterización electroquímica, recuperado [10]. a) es el electrodo de trabajo, b) el electrodo de referencia Ag/AgCl, c) el contraelectrodo una barra de grafito, se representa el potencióstato y el electrolito de la celda	26

4.1. Difractogramas de Rayos X de los nanotubos funcionalizados.	30
4.2. Comparación de Raman de nanotubos modificados.	31
4.3. Espectros FTIR de nanotubos modificados con grupos carboxilo.	32
4.4. Termogramas de los resultados de TGA llevados a cabo bajo N ₂ con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 500°C	33
4.5. Voltamperogramas a 20 mV/s de los nanotubos de carbón modificados.	34
4.6. Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades (5, 10, 20, 50 y 100 mV/s).	35
4.7. Carga específica de los distintos materiales a distintas velocidades de barrido.	36
4.8. Difractogramas de Rayos X de los materiales híbridos.	37
4.9. Espectros FTIR de nanotubos modificados con grupos carboxilo y POM.	38
4.10. Reacción esquemática de los materiales de carbón híbridos. Elaboración propia.	39
4.11. Imágenes TEM de los materiales híbridos: NT-SiW sin funcionalizar a), b), c) y con nanotubos funcionalizados NT-COOH ₄ -SiW ₁₂ d) y e).	40
4.12. Voltamperometría cíclica de los materiales híbridos a 20 mV/s en H ₂ SO ₄ a 0.5M	41
4.13. Carga específica de los distintos materiales a distintas velocidades de barrido.	42

Capítulo 1

Introducción

La creación de materiales híbridos que combinen las propiedades de sus componentes y que puedan resolver problemas tecnológicos es un área de la ciencia que ha ido en crecimiento [11, 12]. En los últimos años, la fabricación, el diseño y la funcionalidad de los nanocompositos ha recibido mucha atención debido al potencial que existe para la creación de nuevos materiales con propiedades mejoradas, basados en bloques de construcción de especies químicas heterogéneas [12]. La nanotecnología incluye dentro de su área de investigación muchas estructuras y técnicas a una escala de tamaño debajo de los 100 nm, lo cual incluye nanotubos de carbón, nanocristales, puntos cuánticos, nanofibras, filtros nanoporosos, nanocables, nanopartículas de óxidos metálicos, *nanopillars*, dispersión de nanopartículas, polímeros de nanocompositos, entre muchos otros [13]. Estos nuevos materiales tienen un sinnúmero de aplicaciones y buscan resolver muchos problemas.

Uno de los principales problemas de la generación de energía por fuentes renovables es la intermitencia, por ello, el almacenamiento de la energía ha tomado un rol muy importante durante el proceso de implementación de estas tecnologías. Para almacenar energía, existen diversos dispositivos que se pueden utilizar, como lo son, las baterías, los supercapacitores (SC) y las celdas de combustible, que aunque estrictamente no almacenan carga, si se obtiene energía de ellas. Sin embargo, para aplicaciones en energías renovables frecuentemente se requiere almacenar y entregar una cantidad enorme de energía en un tiempo muy corto, es por eso que dispositivos como los supercapacitores entran en el mapa, como una opción para almacenar energía [14].

A diferencia de las baterías, son dispositivos que tienen una serie de ventajas, como carga rápida, una mayor cantidad de ciclos de carga y descarga (lo que se traduce como una mayor cantidad de ciclos de vida útil), un rango de temperaturas de operación amplio, así como, una mayor densidad energética comparados con capacitores convencionales [5]. Estos dispositivos de almacenamiento aún se

enfrentan a desafíos como una relativamente baja densidad energética y un costo de manufactura alto [10, 15].

En los últimos 10 años, distintos materiales de carbón han sido estudiados para su aplicación en supercapacitores. Hasta el momento distintas nanoestructuras de carbón han sido aplicadas en la elaboración de electrodos para ellos. Los SC de carbón están basados en la adsorción física de iones en la interfaz de la superficie del electrodo y el electrolito. Se aprovecha del carbón su versatilidad, estabilidad y conductividad, debido a su característico mecanismo de carga de doble capa o doble capa electroquímica. Para poder tener una mayor densidad energética se puede implementar la introducción de polímeros conductores y óxidos de metales a materiales de carbón para obtener materiales nanocompuestos. La introducción de estos compuestos permite aumentar la capacitancia y como consecuencia la densidad energética, debido a sus reacciones faradáicas en la superficie electroactiva del material. A este tipo de mecanismo de carga faradáica se le conoce como pseudo-capacitancia [10]. Para que sea considerado pseudocapacitor el proceso faradáico debe de tener la misma huella electroquímica que la capacitancia del mecanismo de doble capa, eso quiere decir, un perfil *cuasi* rectangular, en toda la ventana de potencial [16].

Los polioxometalatos (POMs), son una larga clase de cúmulos de óxidos metálicos de los metales de transición que han sido utilizados para la creación de materiales híbridos para electrodos de SC, debido a sus reacciones redox superficiales multi-electrónicas [3, 17]. Una de las dificultades de utilizar los POMs como materiales para muchas aplicaciones es su alta solubilidad en agua y en distintos solventes orgánicos. Se han desarrollado materiales nanocompositos que utilicen las propiedades de los POMs pero que les brinden soporte [12]. Un importante número de autores ha reportado cambios en el comportamiento electroquímico de los POMs después de la inmovilización en materiales de carbón. Sin embargo, es necesario un entendimiento más fundamental de cómo los cúmulos de POMs se orientan en la superficie del carbón, la naturaleza de la transferencia de carga entre la molécula de POM y el soporte de carbón, por lo que tomaría un papel más importante la optimización de estos materiales en el almacenamiento de energía, donde los estudios teóricos apoyados con tecnologías computacionales serían de gran ayuda, como por ejemplo, la teoría de Funcionales de la Densidad [12].

El POM elegido en este trabajo para elaborar los materiales híbridos, SiW_{12} , presenta más procesos en la parte de oxidación, que se ubican en potenciales negativos [7], lo vuelve un candidato ideal para un electrodo negativo que sea utilizado en ensambles asimétricos. Estos ensambles buscan ampliar la ventana de potencial de los dispositivos, aumentando su densidad energética, uno de los grandes problemas de los supercapacitores [6, 18].

Los POMs con una estructura de Keggin han presentado propiedades potenciales para ser implementados en el almacenamiento [19]. Hay una variedad de diferentes métodos que pueden ser utilizados para inmovilizar los POMs en soportes de carbón y se utilizan para fabricar electrodos de SC. Entre las técnicas más prometedoras se encuentra la quimisorción, en la cual el substrato de carbón es oxidado con un ácido fuerte para crear una superficie con grupos funcionales oxigenados que se usarán como lugares de unión para la modificación de POM. Los materiales de POM se

dispersan en una solución acuosa u orgánica del precursor de POM, son añadidas a una suspensión de material de carbón y son agitadas por sonicación o agitación. El sólido resultante es recuperado por filtración o centrifugación y secado hasta remover las partículas que no estaban unidas y dar paso a la superficie modificada de carbón con compuesto de POM [20]. La densidad energética y potencia, dependerán de la dispersión de los componentes en los materiales híbridos y por consecuente en la cantidad de óxidos absorbidos en la superficie de los carbonos [7].

Se han realizado una serie de estudios teóricos sistematizados que buscan entender los enlaces formados entre los nanotubos y el POM SiW_{12} , que tiene una estructura de Keggin, así como su impacto en las propiedades capacitivas del material híbrido. Se realizó un estudio sobre una serie de grupos funcionales, en este estudio se insertaron cuatro grupos funcionales (NH_2 , OH, COH, COOH) unidos al nanotubo de carbón, y en estos sistemas la densidad de estados del nivel de Fermi es mejorada, dándole al material composito la capacidad de transportar fácilmente electrones, algo que puede ser determinante durante los ciclos de carga y descarga que se realizan en los dispositivos de almacenamiento. De acuerdo con este estudio teórico, el grupo funcional que obtuvo la mayor transferencia de carga después de ser insertado en la superficie de nanotubos de carbón y con el anclaje de polioxometalato, SiW_{12} , fue el grupo carboxílico, donde se produjo una atracción con el clúster del mismo orden de magnitud que un enlace covalente [19], esto da pie a nuevas investigaciones experimentales para comprobar el trabajo teórico realizado.

Tras realizar la evaluación de retención de carga, se encontró que la presencia de grupos funcionales orgánicos aumenta la posibilidad de almacenar carga cerca del SiW_{12} en el material composito y hace al sistema SiW_{12} -COOH=CNT, un candidato potencial para implementar como electrodo en dispositivos de almacenamiento, por lo que el presente trabajo busca realizar la parte experimental que compruebe o refute los resultados que se obtuvieron mediante los estudios teóricos, utilizando el mismo sistema de nanotubos funcionalizados con el grupo carboxílico y anclando el POM SiW_{12} .

1.1. Objetivo General

Comprobar si el anclaje del POM SiW_{12} se facilita mediante la incorporación de grupos carboxilos sobre nanotubos de carbón multipared propuesto por el equipo teórico, para la obtención de materiales nanocompuestos con propiedades de almacenamiento de carga mejoradas .

1.2. Objetivos particulares

- Funcionalizar nanotubos de carbón con grupos carboxilos mediante la técnica de sal de diazonio, conocida como "*grafting*".
- Incorporar el POM SiW_{12} a los nanotubos de carbono modificados con grupos carboxilos.

- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales nanocompuestos para determinar la funcionalización de nanotubos.
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales nanocompuestos para determinar el anclaje del SiW_{12} .
- Correlacionar las propiedades estructurales, químicas y electroquímicas de los materiales obtenidos.

1.3. Hipótesis

La funcionalización de nanotubos de carbón con grupos carboxílicos promueve el anclaje covalente del POM SiW_{12} , mejorando así la contribución de dicho POM en las propiedades de almacenamiento de carga.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Nanotubos de carbón

El carbón es un elemento que es increíblemente versátil, debido a su habilidad para enlazarse de varias maneras, formando materiales que tienen propiedades muy diferentes. La clasificación de los materiales de carbón más utilizada está basada en los enlaces químicos de los átomos de carbón, de acuerdo a la hibridación de sus orbitales, sp^3 , sp^2 y sp . Los átomos de carbón con las hibridaciones antes mencionadas componen a los llamados alótropos de carbón, los cuales cuentan con un número entero de hibridación, como por ejemplo, los diamantes, el grafito y carbino, respectivamente. Las demás formas de carbón son llamadas *transicionales*, los cuales a su vez se dividen en dos subgrupos, el primero son formas de mezcla de corto alcance, esto quiere decir, que tienen átomos que están más o menos ordenados en diferentes estados de hibridación, ejemplos de este subgrupo son, los diamantes, el DLC (*Diamond Like Carbon*), negro de carbón, entre otros. El segundo subgrupo, incluye las formas de hibridación con un grado de hibridación de no enteros, también llamados formas de carbón intermedias, los carbones monocíclicos y de cadena de capas o estructuras de cáscara cerrada, son ejemplos de este subgrupo, también aquí es donde se encuentran los fulerenos, nanotubos, entre varios otros [21].

Los fulerenos son una clase de alótropos de carbón que pueden tener la forma de una esfera, un elipsoide o un tubo y están compuestas completamente de carbón. Los fulerenos tienen una estructura similar al grafito, son átomos de carbón enjaulados que se forman por la interconexión de familias de seis o cinco anillos, que dan fases hexagonales o pentagonales, los cuales previenen que la sábana se vuelva plana.

Después del descubrimiento de los fulerenos en 1985, se tuvo una visión sobre las nanoestructuras de carbón y como las estructuras de una configuración sp^2 de geometría hexagonal podían resultar en nuevas simetrías que proporcionan propiedades

interesantes y muy útiles. Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón, por el científico japonés *Sumio Iijima*, en 1991, se ha desatado un gran interés por sus fundamentos y sus posibles aplicaciones [13].

Dentro del grupo de nanoestructuras de carbón, se encuentran, las fibras de carbón, los nanotubos de una sola capa, los nanotubos multicapa y el grafeno [1], sólo por mencionar algunos, estos tipos de nanoestructuras son como las que se muestran en la Figura 2.1.

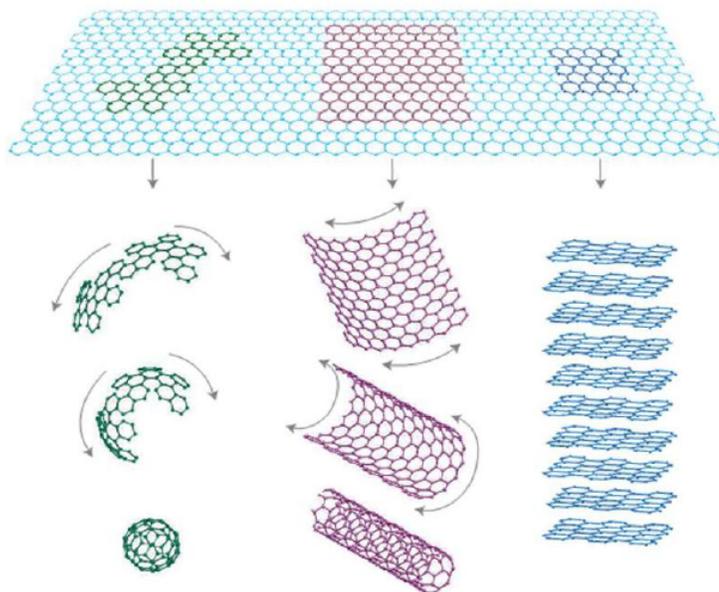


Figura 2.1: Diferentes estructuras de carbón, como fullerenos, nanotubos y grafito, respectivamente. Recuperado de [1].

Los nanotubos son un grupo de carbonos, producto de la descomposición catalítica de hidrocarburos [1]. Están compuestos por paredes grafitizadas ensambladas en cilindros de casi una dimensión (1-D). El grosor, que tiene que ver con el número de capas de los tubos, es la característica que da la división entre nanotubos de una sola pared (SWCNT's) y nanotubos multipared (MWCNT's) [10]. Dependiendo de los parámetros de la síntesis, podemos obtener nanotubos de una sola pared o nanotubos multipared.

Los nanotubos de carbón (NTC) presentan una alta conductividad, altas áreas superficiales y varios mesoporos que son accesibles debido a su estructura enredada y su morfología tubular a nanoescala [1]. Los NTC tienden a aglomerarse, y cuentan con una solubilidad baja, por lo que se vuelven difíciles de manejar. El proceso de purificación, remueve el carbón amorfo de los nanotubos, mejora el área superficial, aumenta o disminuye el volumen de mesoporos y microporos, descompone grupos funcionales que bloquean la entrada a los poros o introduce grupos funcionales

adicionales [13]. Existen varias técnicas para su purificación, estas técnicas son [13]:

- Oxidación: esta técnica puede remover las impurezas del carbón, limpiar la superficie metálica, sin embargo, puede dañar a los nanotubos.
- Tratamiento ácido: en esta técnica se removerá el catalizador de metal, después este catalizador será expuesto a un ácido, dependiendo del ácido utilizado será el efecto que tendrá en los NTC.
- Tratamiento térmico: en esta técnica las altas temperaturas ayudan al reacomodo y los defectos se removerán, también puede causar pirólisis.
- Ultrasonido: se basa en la separación de partículas debido a las vibraciones ultrasónicas. Las diferentes nanopartículas se verán forzadas a moverse y se volverán más dispersas.
- Purificación magnética: en este método las partículas ferromagnéticas son removidas mecánicamente. Se mezclan los NTC con nanopartículas inorgánicas en un baño ultrasónico para removerlas.
- Microfiltración: se basa en el tamaño y la separación de las partículas, sólo una pequeña parte de las nanopartículas se quedan atrapadas, una forma especial de filtrar es por filtración de flujo cruzado.
- Corte: esta técnica puede ser inducida químicamente, mecánicamente o como una combinación de ambas.
- Funcionalización: esta técnica busca hacer más solubles los nanotubos, mediante la adición de grupos funcionales.
- Cromatografía: esta técnica se usa básicamente para separar pequeñas cantidades de nanotubos en fracciones pequeñas.

En resumen, para mejorar la solubilidad de los nanotubos, estos han sido funcionalizados por diferentes métodos. La manera más sencilla de hacerlo es uniendo covalentemente grupos químicos por oxidación [22]. Sin embargo, su modificación química empleando sales de diazonio ("*grafting*") es un procedimiento novedoso que permite agregar un grupo funcional seleccionado, sin destruir la porosidad. Este método consiste en la generación *in situ* de un catión de diazonio mediante una amina aromática y la subsecuente reducción del catión que corresponde a un grupo aril radical, el cual permite la modificación de la superficie de carbón con el grupo aril sustituto [23]. Esta técnica es utilizada para el presente trabajo por las ventajas que han sido mencionadas.

2.2. Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POMs) son moléculas inorgánicas de compuestos de óxidos metálicos. Son una extensa clase de cúmulos de los elementos de temprana transición (conocidos como metales de temprana transición o elementos del bloque

D de la tabla periódica), principalmente en los grupos V y VII de la tabla periódica. Hay miles de compuestos que caen dentro de la clasificación de polioxometalatos, por ello cubren una amplia gama de estructuras en términos de tamaños y composición elemental [3, 17, 20, 24].

En general los compuestos conocidos como POMs se componen de bloques de construcción de óxidos metálicos. Se representan como MO_x , donde la M representa el átomo agregado (*addenda*), que comúnmente es Mo, W o V (Molibdeno, Tungsteno o Vanadio, respectivamente), y x es un número entre 4 y 7. La mayoría de los cúmulos de POM son aniónicos y pueden ser completados por cationes adicionales, que son conocidos como heteroátomos. Estos cationes o heteroátomos, pueden ser usados para futuras uniones del POM con estructuras más grandes. Los heteroátomos tienen la habilidad de ser tanto primarios, como secundarios; los primarios son esenciales para la estructura del POM, sin embargo, no necesariamente se encuentran en el centro del anión del POM. Los polianiones, que son estructuras con vacancias, tienen espacios externos que pueden ser llenados con cationes adicionales, conocidos como heteroátomos secundarios. Los polianiones son formados por la descomposición parcial de sus compuestos parentales (o sea, sus compuestos heteroatómicos) [3].

Los POMs tienen la característica de presentar una tremenda actividad catalítica, conductividad iónica, magnetismo, foto y electrocromismo, así como, actividad antiviral, pero cuentan con una conductividad eléctrica despreciable. Estos usualmente existen como sales o ácidos sólidos y presentan una alta solubilidad en agua y muchos solventes orgánicos, por lo cual es necesario inmovilizar estas moléculas en un soporte altamente conductor e insoluble [20].

Los cúmulos de POM se dividen en tres subconjuntos dependiendo de su estructura [3, 17, 20, 24, 25]:

- Heteropolianiones, son los cúmulos de óxidos metálicos como SO_4^{2-} y PO_4^{3-} que han sido investigados con mayor frecuencia debido a sus propiedades catalíticas. Las estructuras más representativas y estudiadas han sido la estructura de Keggin (Figura 2.2a) $(XM_{12}O_{40})^n$ y la estructura de Wells-Dawson (Figura 2.2b) $(X_2M_{18}O_{62})^n$, donde X representa el heteroátomo y M el átomo metálico, además de los átomos de oxígeno presentes.
- Isopolianiones, básicamente están compuestos por óxidos metálicos pero sin el heteroátomo/heteroanión interno, por lo que no son tan estables como su contraparte de heteropolianión. Tienen propiedades físicas interesantes, lo que los convierte en unidades atractivas para construir bloques, debido a que su estructura de Lindqvist, consiste en una fusión de seis octaedros compartiendo un vértice común que es un átomo de oxígeno, el cual se enlaza con los seis centros metálicos, como se observa en la Figura 2.3.
- Cúmulos reducidos de POM, como lo son el Molibdeno azul y el café. Tiene una topología de anillo que se cristaliza de una solución de molibdeno azul, con un cúmulo de muy alta nuclearidad. Un ejemplo del compuesto es el Mo_{154} . Esta clase muy reducida de cúmulos de POM tiene muchas aplicaciones en la nanociencia y son descubrimientos más recientes. La representación

esquemática de la estructura se presenta en la Figura 2.4

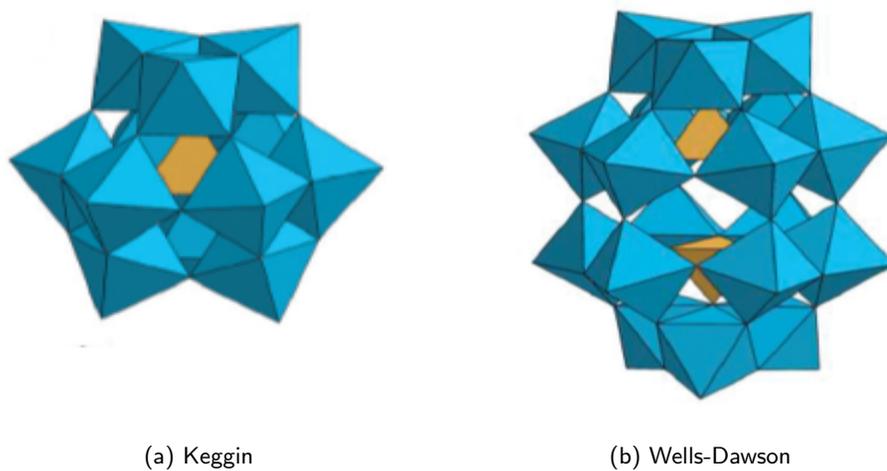


Figura 2.2: Representación poliédrica de las estructuras más comunes de heteropoli-aniones, 2.2a Keggin, 2.2b Wells-Dawson. Los octaedros azules conforman la coraza de los óxidos metálicos, las pirámides naranjas representan el metal. Modificado de [2]



Figura 2.3: Representación poliédrica de la estructura de Lindqvist. Los octaedros azules conforman la coraza de los óxidos metálicos. Modificado de [2].

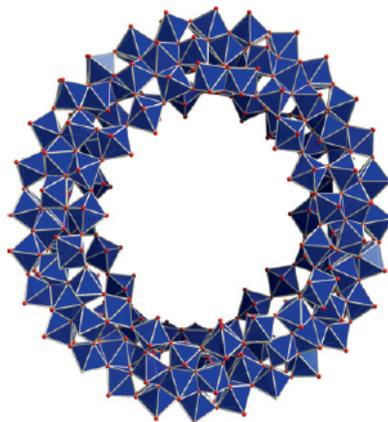


Figura 2.4: Representación poliédrica de la estructura de cúmulos reducidos de POM de Mo azul, Mo_{154} . El color azul representa el Molibdeno; el color rojo representa el oxígeno. Recuperado de [3].

2.3. Materiales Híbridos

El diseño de nuevos materiales es un área de la ciencia que ha ido en crecimiento, tiene aplicaciones interesantes que pueden ayudar al desarrollo en varias áreas del conocimiento, debido a que crean nuevos materiales con propiedades únicas. La IUPAC (*Union of Pure and Applied Chemistry*) define a los híbridos como materiales que están compuestos por una mezcla íntima de compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos, o ambos tipos de componentes, y como nota, los componentes usualmente se interpenetran en escalas menores a $1\mu\text{m}$. Varios autores describen los materiales híbridos como una mezcla o combinación de dos o más materiales que tienen nuevas propiedades y funciones, debidas a las interacciones o enlaces formados entre los materiales [11]. En pocas palabras, son materiales que están compuestos por materiales de distinta naturaleza, por ejemplo, un componente orgánico y otro inorgánico [4]. Makishima tiene una clasificación de materiales híbridos que se presenta a continuación [4]:

- Compositos: Mezcla de materiales consistentes en una matriz y de dispersión al nivel de micras.
- Nanocompositos: Mezcla de materiales parecidos a un nivel de submicras.
- Híbridos: Mezcla de materiales de diferente tipo a nivel de submicras.
- Nanohíbridos: Mezcla de materiales diferentes con enlaces químicos entre los materiales a un nivel atómico o molecular.

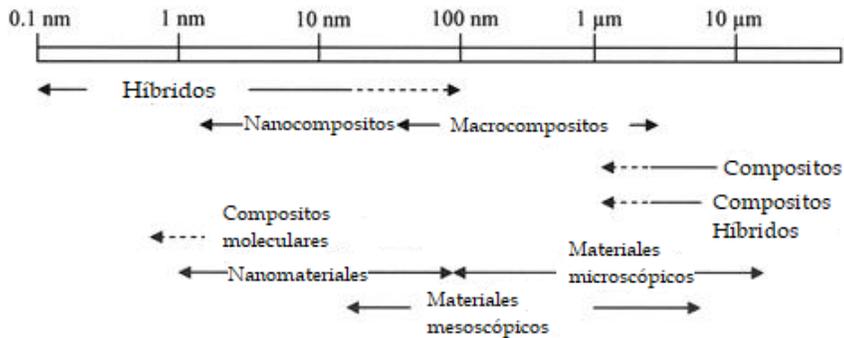


Figura 2.5: Clasificación de los materiales a diferentes escalas. Modificado de [4]

En la Figura 2.5, se describe la clasificación de materiales de acuerdo al nivel en el cual se da la mezcla, es una clasificación propuesta por la Sociedad de Ciencia de Materiales de Japón (*Materials Science Society of Japan*). Los híbridos abarcan desde niveles nanométricos, mientras que los nanocompositos y macrocompositos se diferencian por realizarse a una escala menor llegando hasta las micras. También podemos observar que los nanomateriales se encuentran en el nivel de los nanómetros y los materiales microscópicos en el nivel micrométrico. Los compositos y compositos híbridos, abarcan desde el nivel de los micras. Mientras que los compositos moleculares, como su nombre lo sugiere, son a un nivel molecular. Los materiales mesoscópicos, se encuentran entre la escala macroscópica y la escala microscópica.

2.4. Aplicaciones potenciales

Los NTC tienen varias aplicaciones muy atractivas, debido a sus propiedades. Su alta conductividad eléctrica, su capacidad para concentrar un campo eléctrico y emitir a muy bajos voltajes los hacen candidatos ideales para la construcción de dispositivos eléctricos. También se han utilizado para pantallas planas, microscopios de electrones, transistores, diodos y fuentes de luz catódica [21]. Ha habido algunas investigaciones de aplicaciones biomédicas, donde al no tener un efecto citotóxico se han podido crecer células y su aplicación como revestimientos de prótesis [21, 22]. Cuando a los nanotubos se les adicionan polímeros, sus propiedades eléctricas y mecánicas se ven modificadas, por lo cual las aplicaciones se diversifican y se pueden utilizar para materiales antiestáticos, recubrimientos, entre muchas otras aplicaciones. De igual manera, cuentan con una gran área superficial que, combinada con una buena conductividad eléctrica y su geometría lineal, lo convierte en un material adecuado para electrodos de baterías y capacitores, porque vuelve accesible su área superficial a los electrolitos [21].

Al igual que los nanotubos, los polioxometalatos tienen un amplio rango de aplicaciones. La primera de las aplicaciones investigadas fue la catálisis, puesto que se han utilizado como catalizadores para la división del agua, hidrólisis de ésteres, oxidación de hidrocarburos y otros orgánicos. Por otro lado, debido a su actividad antiviral se ha despertado un interés en aplicaciones médicas. Así mismo, su comportamiento fotoquímico se ha utilizado en aplicaciones fotovoltaicas, elaborando electrodos modificados con POM [26].

Muchas de las aplicaciones para las cuales eran utilizados los polioxometalatos estaban restringidas debido a su solubilidad. Sin embargo, en el momento en el que se logró integrar los polioxometalatos en todo tipo de sustratos, polímeros, inorgánicos o minerales, las aplicaciones que requerían su uso como membranas o electrodos se potenciaron. Estos compuestos tienen dos propiedades principalmente, que los vuelven tan atractivos para varias aplicaciones, la química ácido-base que conlleva a una condensación de aniones y la química redox que esos aniones experimentan con una muy pequeña deformación [24]. Estos materiales híbridos se han utilizado como recubrimientos, un ejemplo son las películas transparentes que son utilizadas en la industria electrónica, pero también se han generado materiales inorgánicos-orgánicos que son utilizados en la optoelectrónica [11].

Estos son sólo algunos de los ejemplos para los cuales los nanotubos de carbón y los polioxometalatos han sido utilizados, cada uno por su lado. Sin embargo, la unión de estos dos compuestos es el tema principal de este trabajo. La idea de una combinación de POM y carbón no es nueva, hay varios trabajos que se pueden encontrar en la literatura. Se han utilizado para la caracterización química de POMs en electrodos de pasta de carbón, inmovilización de diferentes POMs en una gran variedad de carbones para su aplicación catalítica y para la dispersión de nanopartículas de carbón mediante la quimisorción de POM en la superficie de carbón [27].

Para su aplicación en almacenamiento de energía, una gran cantidad de carbones han sido propuestos como electrodos para capacitores electroquímicos, pero no todos ellos tienen las características de capacitancia, conductividad eléctrica, densidad, área superficial específica, distribución de los tamaños del poro, entre otras características necesarias. Se sabe que la capacitancia de un electrodo de carbón se relaciona con la habilidad que tenga de atraer tantos iones como sea posible cerca de su superficie cuando se polariza, lo cual tiene que ver con la distribución del tamaño de los poros en el carbón. Los carbones nanoestructurados han sido estudiados debido a su estabilidad, sus grandes áreas superficiales, y alta conductividad eléctrica, por lo que resultaron ser excelentes candidatos. Para los supercapacitores, los materiales híbridos contribuyen con efectos capacitivos doble capa y los POMs contribuyen con un comportamiento faradámico de almacenamiento de carga [26] debido a que se aprovecha la química redox de los aniones que nos brindan los POMs. En este trabajo los materiales híbridos serán obtenidos a partir de materiales nanocompuestos de carbón, específicamente nanotubos de carbón multipared y el polioxometalato, SiW_{12} que presenta una estructura de Keggin.

Como se ha explicado anteriormente, los materiales híbridos se dan a niveles nanométricos, que es donde precisamente se da la mezcla entre estos dos compuestos. De esta manera se pueden obtener electrodos, que se utilicen en dispositivos,

con la densidad de potencia típica de los materiales de nanocarbón, pero con una contribución en la densidad energética que proviene de los POMs. La potencia y densidad energética de este supercapacitor dependerá de la dispersión de ambos componentes en el material híbrido, así como, de la cantidad de POM que será insertada en la superficie del nanocarbón [27].

2.5. Supercapacitores

La necesidad de reducir el uso de combustibles fósiles, ha obligado a la sociedad a experimentar con la producción de energía a partir de fuentes renovables, como la energía solar, energía eólica, y a utilizar desarrollos tecnológicos como los autos eléctricos. Pero debido a la intermitencia de estas opciones, los dispositivos de almacenamiento han tomado un papel de gran importancia. A parte de las baterías, capacitores, y últimamente las celdas de combustible a base de hidrógeno a partir de electrólisis del agua, las aplicaciones de supercapacitores (también llamados capacitores electroquímicos) parecen ser una estrategia muy atractiva para almacenar energía. Algunas de sus aplicaciones potenciales son para redes inteligentes, en vehículos híbridos, frenos regenerativos, entre otros [28].

Los supercapacitores usualmente se clasifican de acuerdo al mecanismo de almacenamiento de carga del material que se utiliza en los electrodos, ya sea carbón, óxidos metálicos, polímeros conductores, composites nanoestructurados o materiales híbridos, entre otros. Aunque también han sido clasificados de acuerdo al tipo de ensamble de la celda, las cuales se dividen en simétrica y asimétrica. Simétrica, es cuando se utiliza el mismo material electroactivo en ambos electrodos. Asimétrica, cuando se utilizan diferentes materiales en cada electrodo. Otra clasificación está basada en el tipo de electrolito que se utiliza, ya sea acuoso u orgánico, sólido o líquido [1].

Existe una clasificación que relaciona los procesos electroquímicos que ocurren en las baterías y supercapacitores que dan lugar a diferentes propiedades de almacenamiento de carga. Hay tres tipos de supercapacitores: no-faradáico o doble capa, faradáico o pseudocapacitores, y capacitores híbridos [29].

Sin embargo, la clasificación más completa es la que se describe en la Figura 2.6, donde se toma en cuenta principalmente el tipo de material utilizado para elaborar los electrodos y el mecanismo de almacenamiento de carga, pero el tipo de electrolito y el tipo de celdas también es incluido.

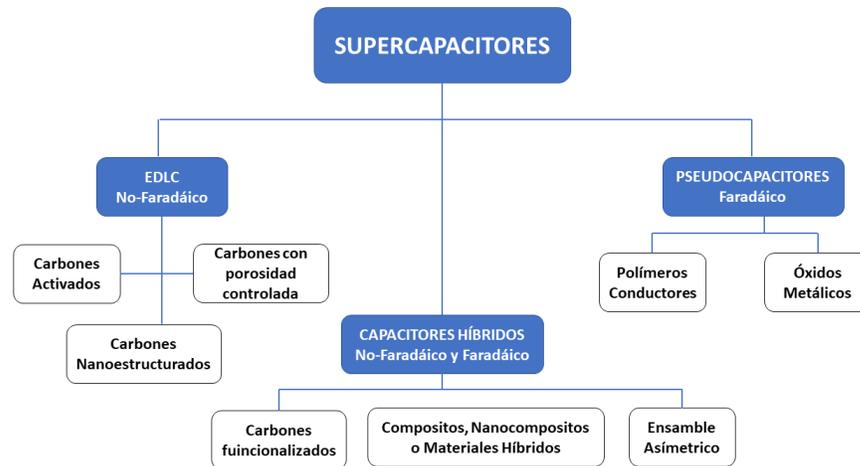


Figura 2.6: Clasificación de los supercapacitores. Modificado de [1].

El fenómeno de almacenamiento de carga presente en los supercapacitores está basado en las interacciones electrostáticas entre los iones y los electrodos polarizados, seguido por la acumulación de estas especies cerca de la superficie altamente porosa del carbón, este fenómeno es conocido como doble capa electroquímica (EDLC) [28]. Durante la carga, los iones presentes en el electrolito migran hacia los electrodos de la polaridad opuesta, esto debido al campo eléctrico generado entre los electrodos cargados, el cual es creado por el voltaje aplicado [30]. Este tipo de supercapacitores son, hasta el momento, los más baratos y los más comunes. Los EDLC consisten en electrodos a base de carbón sumergidos en un electrolito líquido, el cual también contiene el separador. Los aerogeles y nanotubos han sido utilizados como material para electrodos, con este tipo de SC el electrolito puede ser acuoso u orgánico.

El concepto y modelo de la doble capa surgió en el trabajo de Von Helmholtz en 1853 relacionado con la interfaces coloidales de suspensiones, se extendió hasta la superficie de electrodos de metal con Gouy, Chapman y Stern [1]. A continuación se describen los diferentes modelos.

2.5.1. Modelo de Helmholtz

El modelo de Helmholtz fue el primero en describir la formación de la doble capa. La interfaz es considerada como la de un capacitor convencional, dicho de otra manera, es cuando se tienen dos placas paralelas cargadas separadas por una distancia d [1]. Esta teoría es la aproximación más sencilla para modelar la distribución de carga espacial en la interfaz de doble capa [5] (Figura 2.7a).

2.5.2. Modelo de Gouy-Chapman

En este modelo se sugiere que la misma cantidad de cargas iónicas positivas aparecen en el líquido que rodea al sólido cargado, pero los iones no están rígidamente unidos a la superficie de este. Estos iones de la solución tienden a ser difusos en la fase líquida hasta que el potencial restringe esta tendencia, como lo muestra la Figura 2.7b. La energía cinética de los iones en la solución será determinada parcialmente por el grosor de la capa difusa [5].

2.5.3. Modelo de Stern

El modelo de Gouy-Chapman tiene una mejor aproximación a la realidad que el modelo de Helmholtz, pero sigue teniendo aplicaciones cuantitativas limitadas. Stern modificó el modelo de Gouy-Chapman estableciendo que los iones tienen un tamaño finito, esto limita su acercamiento a la superficie [5]. Por lo anterior, Stern sugirió la combinación de los dos anteriores modelos, dando una capa de Stern interna (como la capa de Helmholtz) y una capa difusa externa (como la capa de Gouy-Chapman) como lo muestra la Figura 2.7c.

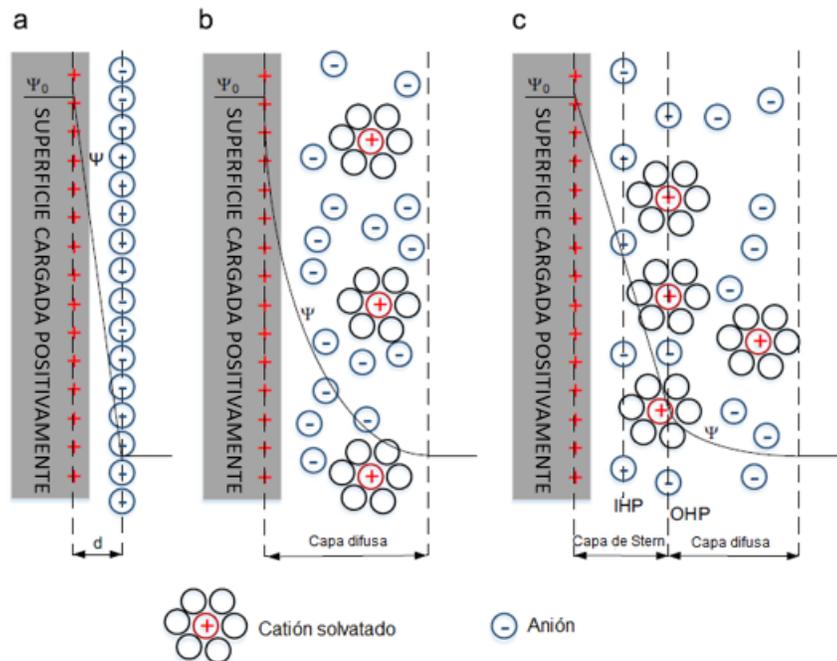


Figura 2.7: Representación esquemática de los modelos de doble capa electroquímica. Modificado de [5].

2.5.4. Pseudocapacitancia

Los grupos funcionales que contienen oxígeno, nitrógeno, boro, sulfuro y fósforo, que están presentes en las superficies de carbón, pueden inducir otro efecto interesante, la pseudocapacitancia. Mientras que, un mecanismo de carga típico en los supercapacitores se basa en las interacciones electrostáticas, la pseudocapacitancia se origina de las reacciones redox, la electrosorción e intercalación de iones, principalmente. En estas reacciones es donde se transfiere la carga (iónica o electrónica) entre el electrolito y el electrodo. Estas propiedades pseudocapacitivas de los óxidos metálicos están relacionadas con sus múltiples estados de oxidación [31].

Los pseudocapacitores y los híbridos, pueden alcanzar un mejor rendimiento, debido a que usan óxidos metálicos o polímeros conductores como material para los electrodos y pueden alcanzar mayores potencias y densidades energéticas que la doble capa [30]. Dentro de esta línea de pensamiento, existen áreas donde los nanomateriales han sido investigados para su aplicación como material para electrodos: carbones nanoporosos que almacenen energía por la generación de la doble capa; óxidos metálicos y polímeros conductores en los cuales su principal contribución es mediante pseudocapacitancia; y los nanocompositos y/o materiales híbridos donde se dan ambas contribuciones, no-faradáicas y faradáicas, y se incluyen en el valor de la capacitancia total [1].

Cada tipo de SC ofrece una ventana operacional de voltaje distinta, debido a la naturaleza de los materiales utilizados para los electrodos del ensamble [1]. También el tipo de electrolito define la ventana operacional de voltaje así como el rango de temperatura efectivo de SC. La concentración y conductividad del electrolito determina de igual manera la capacitancia [1].

2.6. Supercapacitores en ensambles asimétricos

La energía que es entregada o almacenada en los supercapacitores basados en carbón no es suficiente para cumplir con las exigencias energéticas comparada con las baterías convencionales. Para poder competir y ampliar el rango de aplicaciones se ha buscado el aumentar la densidad energética de los capacitores electroquímicos. La máxima energía de un SC es función de la capacitancia y el rango de voltaje, como lo muestra la ecuación:

$$E_{max} = \frac{1}{2}CV^2$$

Por lo que para mejorar la energía máxima (E_{max}), se debe mejorar la capacitancia (C) o el rango de voltaje (V). Para lo primero, como se ha mencionado anteriormente, se modifican los materiales de carbón con las contribuciones pseudocapacitivas adicionando grupos funcionales en la superficie, incorporando óxidos metálicos o polímeros conductores. Sin embargo, para aumentar el rango de voltaje, que depende de la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito, se han buscado otras estrategias. Para obtener una ventana de potencial más amplia se puede utilizar un electrolito orgánico, pero puede generar calor en el dispositivo, lo que puede desencadenar en la descomposición del electrolito afectando su vida útil [1].

Para los electrolitos comúnmente utilizados (ácido 1 M H_2SO_4 y base 6 M KOH) las ventanas teóricas son de alrededor de 1.2 V, por lo que la mayoría de los SC basados en carbón donde se utilizan estos electrolitos tienen una ventana de alrededor de 1 V. Existen otros electrolitos que alcanzan ventanas de hasta 3.5 V aproximadamente (líquidos iónicos), sin embargo, éstos tienen una baja conductividad iónica y altas viscosidades [18]. Por lo que, la opción de un dispositivo asimétrico usando dos electrodos con materiales que tengan ventanas estables y complementarias puede abrir la posibilidad de una ventana de hasta 2 V [1], como lo muestra la Figura 2.8.

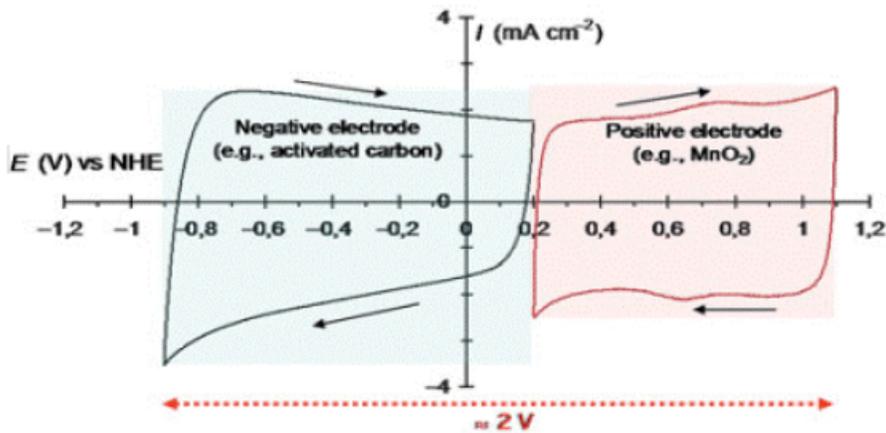


Figura 2.8: Ejemplo de un ensamble asimétrico. Recuperado de [1].

El objetivo de los ensambles asimétricos es tratar de reunir el mejor desempeño de cada uno de los dispositivos para poder mantener el ciclo de vida largo y la capacidad de potencia del EDLC, aumentar la densidad energética y reducir el costo de los supercapacitores.

También se busca sacar ventaja de las mejores propiedades de cada tipo de electrodo usado para el ensamble, tratando de disminuir o eliminar los inconvenientes produciendo un efecto sinérgico. Los supercapacitores asimétricos basados en carbón han sido estudiados utilizando el mismo o diferente material de carbón en el electrodo positivo y negativo. Este tipo de capacitor surge de la asimetría intrínseca en el EDLC, la cual puede ser optimizada mediante el balanceo de la masa en cada electrodo [18].

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \Delta E^-}{C^+ \Delta E^+}$$

Donde m^+ y m^- son la masa activa del material de carbón utilizado y C^+ y C^- son la capacitancia específica para los electrodos positivo y negativo, respectivamente. ΔE^- y ΔE^+ son las diferencias de potencial del voltaje a circuito abierto (OCV) del límite de potencial negativo al positivo, respectivamente.

Esta ecuación se utiliza para ensamblar supercapacitores híbridos con electrodos que tienen diferentes valores de capacitancia específica o un voltaje de operación diferente, de esta manera el dispositivo asimétrico puede ser optimizado [18].

2.7. Ensamble asimétrico a partir de SiW_{12} y PMo_{12}

Los POMs con la estructura de Keggin presentan propiedades que tienen el potencial para su implementación en aplicaciones de almacenamiento de energía [19, 32]. El interés en el comportamiento del POM SiW_{12} se debe a que se puede utilizar como ánodo en dispositivos de almacenamiento de energía, ya que ha revelado tener potenciales más negativos, comparado con materiales desarrollados con el POM PMo_{12} .

El compuesto PMo_{12} es conocido por sufrir de procesos reversibles de reducción relacionados con la protonación, que es un mecanismo que debe estar trabajando durante el ciclado de un supercapacitor [24].

Estos óxidos metálicos están formados por un tetraedro rodeado de 12 oxígenos que comparten el borde de los óxidos metálicos en unidades de MO_6 . Este tipo de aniones pueden ser balanceados ya sea por protones o por cationes y experimentan procesos reversibles multielectrón de oxidación y reducción, respectivamente, ya sea electroquímicamente o fotoelectroquímicamente [27].

En la Figura 2.9 se puede observar una ilustración esquemática del diseño de una celda asimétrica basada en electrodos de óxido de grafeno reducido (rGO), en materiales híbridos rGO- PMo_{12} y rGO- PW_{12} . El electrodo de rGO- PMo_{12} opera en el rango de potencial de -0.2 a 1.0 (vs. Ag/AgCl) V mientras que el comportamiento de rGO- PW_{12} se encuentra dentro del rango de -0.6 a 1.0 (vs. Ag/AgCl) V. Los comportamientos de ambos electrodos híbridos fueron la motivación para poder emparejarlos en una celda asimétrica, que ofrece una capacitancia más alta (debido a los dos mecanismos de carga en los materiales híbridos) y un aumento en el voltaje de operación, por lo que tendrá una densidad energética más alta. Para que se pueda utilizar toda la ventana de voltaje es necesario balancear las masas [6]. Como se puede observar en la Figura 2.9, el material híbrido rGO- PMo_{12} tiene un comportamiento adecuado para el electrodo positivo y el rGO- PW_{12} más negativo.

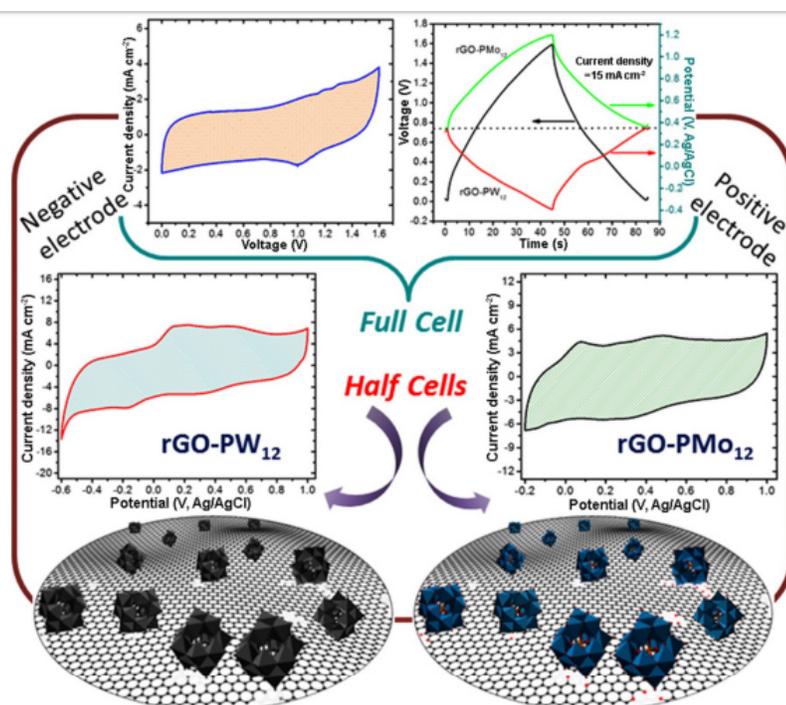


Figura 2.9: Esquema del diseño de una celda asimétrica de rGO-PMo_{12} y rGO-PW_{12} . Recuperado de [6].

Siguiendo esta misma línea de pensamiento, la consideración más importante para diseñar un ensamble asimétrico es, encontrar los materiales para electrodos adecuados, con ventanas de potencial complementarias, usando la masa efectiva en cada electrodo para un funcionamiento óptimo y así poder lograr una ventana de potencial más amplia del dispositivo. De esta manera, se vuelve un enfoque viable para un mejor rendimiento en supercapacitores [1].

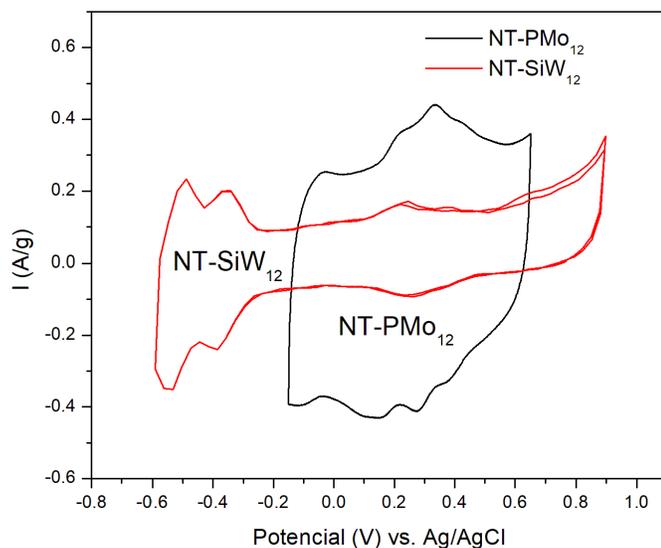


Figura 2.10: Voltamperometría cíclica del polioxometalato de SiW_{12} y PMo_{12} vs. Ag/AgCl [7] y [8]. SiW_{12} a 10 mV/s en 0.5M H_2SO_4 ; PMo_{12} a 10 mV/s en 0.5M H_2SO_4

En la Figura 2.10, se puede ver una comparación entre el comportamiento de los polioxometalatos que se proponen para un ensamble asimétrico (SiW_{12} y PMo_{12}) utilizando otro carbón como soporte (NTC). El SiW_{12} presenta tres pares de procesos redox con potenciales que van desde los -0.32 V hasta los -0.9 V. Mientras que el PMo_{12} presenta tres pares de procesos redox, pero está vez en potenciales que van más hacia lo positivo, abarcando desde -0.2 V hasta los 0.18 V. La ventana de potencial del SiW_{12} es de -0.9 V a 0 V vs. Ag/AgCl y el de PMo_{12} de -0.4 V a 0.6 V vs. Ag/AgCl .

Estos dos materiales presentan las características de ventanas de potencial complementarias que podrían ser utilizadas para emparejar los materiales en un arreglo asimétrico. Este trabajo sirve como análisis previo del material que es propuesto para electrodo negativo del arreglo asimétrico.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Preparación de materiales

Los nanotubos de carbón multipared utilizados para la preparación de materiales híbridos, fueron adquiridos en *Nanostructured & Amorphous Materials Inc.*, los cuales tienen un diámetro menor a 8 nm, 10-30 μm de longitud y 95 % NT (nanotubos). Se funcionalizaron con grupos carboxílicos en la superficie por medio de la técnica conocida como química de sales de diazonio o "*grafting*". Esta técnica consiste en agregar el grupo funcional a la superficie del carbón, mediante una generación de cationes de diazonio *in-situ* debida a la reducción de las sales. Está provoca la modificación de la superficie de carbón por la sustitución de un grupo aril. La técnica permite agregar el grupo funcional seleccionado a la superficie de carbón, con una cobertura controlada, sin dañarlo de manera significativa [33], como se muestra en la Figura esquemática 3.1. La nomenclatura utilizada para los materiales generados es la que se presenta en la Tabla 3.1.

Nomenclatura	Descripción
NT	Nanotubos sin tratamiento
NT-COOH2	Nanotubos con 2mM de COOH
NT-COOH4	Nanotubos con 4mM de COOH
NT-COOH6	Nanotubos con 6mM de COOH
NT-COOH8	Nanotubos con 8mM de COOH
NT-SiW	Nanotubos con POM sin grupo funcional
NT-COOH2-SiW	Nanotubos con 2mM de COOH y POM
NT-COOH4-SiW	Nanotubos con 4mM de COOH y POM
NT-COOH6-SiW	Nanotubos con 6mM de COOH y POM
NT-COOH8-SiW	Nanotubos con 8mM de COOH y POM

Tabla 3.1: Nomenclatura de los materiales resultantes.

Se utilizaron diferentes concentraciones del precursor 4-ácido aminobenzoico, de la marca *Sigma-Aldrich* con un peso molecular de $137.14 \frac{g}{mol}$. Las 4 distintas concentraciones, son a 2, 4, 6 y 8 mM. También se utilizó un agente reductor, que es nitrito de sodio de la marca *Sigma-Aldrich*, con un peso molecular de $69 \frac{g}{mol}$ a las mismas 4 concentraciones (2, 4, 6 y 8 mM).

La síntesis se realiza de la siguiente manera, se pesan 50 mg de nanotubos, y los pesos correspondientes a la concentración necesaria de ácido aminobenzoico y nitrito de sodio, como se muestra en la Tabla 3.2.

Nomenclatura	NTC [mg]	Ácido amino benzoico [mg]	Nitrito de sodio [mg]
NT	50	0	0
NT-COOH2	50	27.42	13.71
NT-COOH4	50	54.96	27.48
NT-COOH6	50	82.26	41.13
NT-COOH8	50	109.92	54.96

Tabla 3.2: Pesos utilizados para la realización de los materiales.

Se dispersan los nanotubos, para lo cual son sonicados en 50 ml de agua desionizada, por un lapso de 25 minutos, a una amplitud de 100%, durante un ciclo.

Se agrega el precursor de ácido aminobenzoico y 4 gotas de ácido clorhídrico (HCl, de la marca *Sigma-Aldrich*) y se mantiene en agitación durante una hora.

Pasada la hora, la mezcla se pone bajo flujo de nitrógeno durante tres minutos, para evitar que se oxide la solución al agregar el nitrito de sodio. Pasados los 3 minutos se agrega el nitrito de sodio y se continúa el flujo de nitrógeno y agitación durante 16 horas.

Al finalizar las 16 horas, se realiza un proceso de lavado y filtrado al vacío, con filtros de nylon de $25\mu m$. Primero se agregan 100 ml de agua desionizada, seguidos de 50 ml de acetonitrilo, después 50 ml de dimetilformamida y por último se agregan 50 ml de metanol, en ese orden. Posteriormente, se seca a $80^{\circ}C$, durante una hora. Este proceso se repite con cada una de las concentraciones ya antes mencionadas,

obteniendo los materiales funcionalizados, los cuales llamaremos NT-COOH2, NT-COOH4, NT-COOH6 y NT-COOH8, respectivamente.

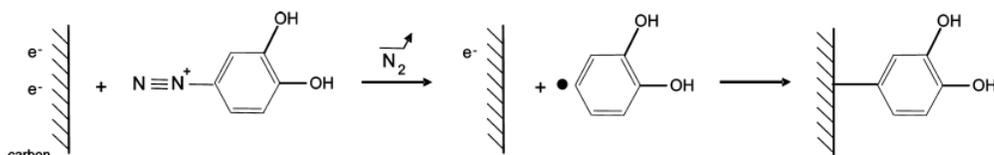


Figura 3.1: Esquema de proceso de grafting. Recuperado [9].

3.2. Anclaje de POMs

Para el segundo proceso, el anclaje de POMs, se utiliza el precursor ácido tungstosilícico ($\text{H}_4\text{O}_{40}\text{SiW}_{12} \times \text{H}_2\text{O}$ de la marca *Sigma-Aldrich*, con un peso molecular de $2,878.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). En 25 ml de una solución acuosa de 0.05M de H_2SO_4 (ácido sulfúrico), se diluye 1mM del POM que equivale a 2.85 g del precursor. Cuando se tiene la solución, se agregan 50 mg de nanotubos ya funcionalizados, se ponen en agitación hasta conseguir una mezcla homogénea. Posteriormente, se coloca la mezcla en un tubo graduado de centrifuga de 50 ml. Cuando la mezcla se encuentra ya en el tubo se somete a un baño de ultrasonido por 1 hora, manteniendo la temperatura del agua por debajo de 30°C . Al finalizar, se centrifugaron a 5,000 revoluciones por minuto durante 1 hora. Después del tiempo de centrifugado se observan los nanotubos precipitados en el fondo y las paredes del tubo. Se decanta la solución procurando que la menor cantidad de material se pierda en el proceso y se vuelven a agregar 20 ml de la misma solución de 0.05M de H_2SO_4 para volver a centrifugar por 20 minutos a la misma velocidad. Por último, se decanta nuevamente y se recuperan los nanotubos con el POM ya anclado. Este procedimiento se repite para cada uno de los carbonos funcionalizados (NT-COOH2, NT-COOH4, NT-COOH6 y NT-COOH8), tal como se observa en la Figura 3.2.

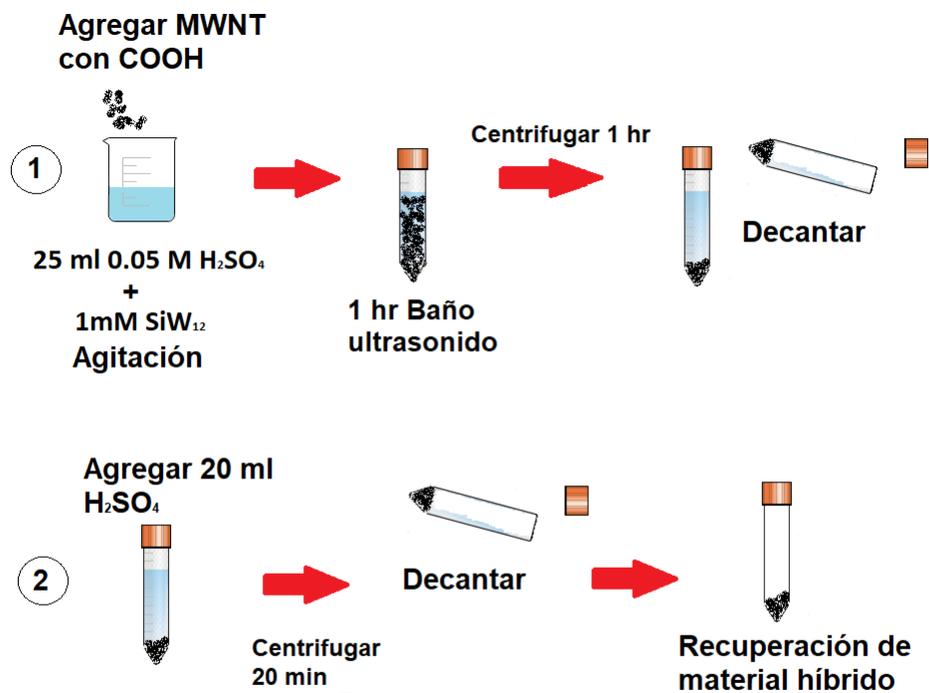


Figura 3.2: Proceso anclaje de POM's. Elaboración propia.

3.3. Electrodo

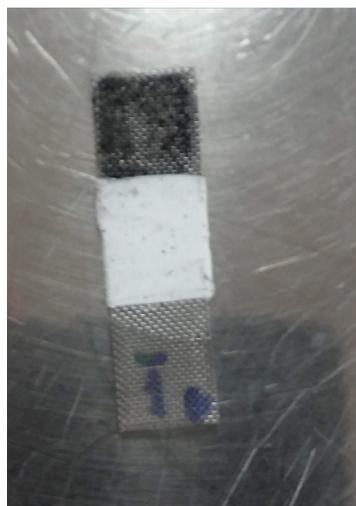
Con los materiales obtenidos se elaboraron electrodos. Los electrodos son los elementos con los cuales se realizarán las caracterizaciones electroquímicas.

La masa del electrodo consta de tres componentes importantes, el aglutinante, el carbón conductor y el material activo. Para elaborar la masa se debe realizar una mezcla de 60 % en peso del material activo, que en este caso serían los nanotubos funcionalizados y los nanotubos híbridos resultantes de los procesos anteriores; 30 % en peso de carbón tipo sp (carbón conductor) y 10 % en peso de aglutinante (teflón) en suspensión al 60 %. Con estos componentes mezclados, se agregan aproximadamente 5 ml de alcohol etílico al 96 % en un vaso de precipitados de 5 ml. Esta mezcla se coloca en una parrilla con agitación magnética, manteniendo una temperatura de 50°C y agitación constante, hasta que se forme una masa parecida a la plastilina. La masa estará lista cuando ya no se adhiera a las paredes del vaso y sea fácil de

moldear, como se muestra en la Figura 3.3a, esto sucede en aproximadamente 3 horas.



(a) Masa que se obtiene para electrodos.



(b) Electrodo finalizado.

Figura 3.3: Proceso fabricación del electrodo.

Se cortan tiras de malla de acero inoxidable de 5×1 cm, y se doblan en un extremo. Estas se deben de pesar para posteriormente restar el peso de la malla al peso final del electrodo.

Se coloca una porción de la pasta de electrodo que se realizó con anterioridad y se forma un cuadrado de 1 cm^2 de superficie en el doblar de la malla de manera que quede completamente cubierto. Se dejan secar los electrodos durante la noche a temperatura ambiente, para eliminar las trazas de alcohol.

El siguiente paso es realizar el prensado de los electrodos, para lo cual se utiliza una prensa hidráulica *International Cristal Laboratories*, aplicando una presión de 7 toneladas por 1 minuto. Los restos de carbón que quedan fuera de la malla son limpiados, raspando la superficie de nuestro electrodo. Se vuelve a pesar para conocer el peso final del electrodo. Después se resta el peso de la malla y de esta manera se calcula el peso total del carbón. Para finalizar se agrega cinta de teflón alrededor de la malla en la zona donde termina el cuadro de carbón, esto para evitar que el acero haga contacto con el electrolito, como se muestra en la Figura 3.3b.

Tras la elaboración de los electrodos, se arma la celda para la caracterización electroquímica. La configuración que se utiliza para las caracterizaciones electroquímicas es una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo es el electrodo que se elaboró; el contraelectrodo, una barra de grafito; el electrodo de referencia Ag/AgCl y el electrolito utilizado es H_2SO_4 a 0.5 M. Los electrodos deben ser sumergidos en una solución de ácido sulfúrico a 0.5 M, por lo menos 10 hrs. antes de realizar las pruebas.

Con esta celda se procede a buscar la ventana de potencial mediante la voltamperometría cíclica realizada en un potenciostato de la marca BioLogic VMP300. Para lo anterior, se fijan los extremos positivos y negativos de la ventana de potencial del electrodo de trabajo. Se debe de empezar en el valor de potencial de circuito abierto y se va aumentando paulatinamente hasta obtener la ventana más amplia donde los nanotubos se puedan utilizar.

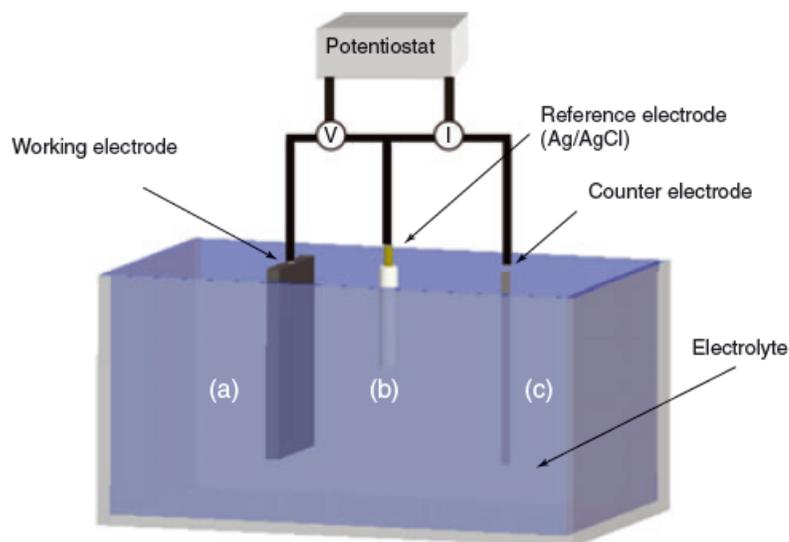


Figura 3.4: Representación esquemática de la celda utilizada para la caracterización electroquímica, recuperado [10]. a) es el electrodo de trabajo, b) el electrodo de referencia Ag/AgCl, c) el contraelectrodo una barra de grafito, se representa el potenciostato y el electrolito de la celda

3.4. Técnicas de caracterización de propiedades estructurales y químicas

Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por difracción de rayos X es una técnica analítica para examinar sólidos de estructura cristalina. En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, el cual la atraviesa mientras el fenómeno de difracción se hace presente, dando como resultado un patrón de intensidades según el ordenamiento cristalino de la materia analizada, por medio de la ley de Bragg. Las muestras que fueron analizadas en este trabajo eran polvo, en un difractómetro de rayos X marca Rigaku Ultima IV con radiación de $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, la velocidad de barrido fue de $1^\circ/\text{min}$ en el rango de $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ y en geometría Bragg-Brentano.

3.4 Técnicas de caracterización de propiedades estructurales y químicas 27

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), es una técnica utilizada para identificar las moléculas que conforman la muestra, debido a que estas absorben la radiación infrarroja a una cierta frecuencia, que depende de la composición química de la muestra. Para poder identificar estos compuestos se necesita el número de onda de radiación IR que es absorbido por la muestra, estos se representan como picos en el espectro [34]. El comportamiento de los análisis infrarrojo fue realizado con pellets de 13 mm de KBr mezclado con los materiales funcionalizados, comprimidos a 2 ton. El equipo utilizado fue un espectrómetro marca Bruker Tensor 27, en un rango de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, con una resolución de 4cm^{-1} de 1 a 100 escaneos para cada espectro.

Espectroscopía Raman

La caracterización mediante Raman, es una técnica de espectroscopía basada en la dispersión de luz que nos brinda información de las vibraciones moleculares y las estructuras de cristal. Esta técnica utiliza un láser monocromático que, al incidir sobre la muestra, puede excitar a la molécula a un nivel vibracional o rotacional de mayor energía de forma que se produzca una emisión de radiación cuya frecuencia es menor que la radiación original. La diferencia de frecuencias entre estas radiaciones (original e irradiada) es característica de cada molécula. La información que se obtiene de esta técnica se representa a partir de una intensidad que proviene del fenómeno de dispersión. La caracterización se realizó bajo los siguientes parámetros, a un objetivo de medición de 50X, longitud de onda láser de 532 nm, tiempo de integración de 0.5 s, 50 acumulaciones y un rango de espectro de 100 a $3,800\text{ cm}^{-1}$. El equipo utilizado fue un Confocal Raman Alpha300 de WITec.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico, es una técnica donde la masa de una muestra es medida durante el tiempo mientras la temperatura cambia, nos brinda información sobre los fenómenos físicos. La variación de la masa, puede ser una pérdida o una ganancia de masa, lo que da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Se llevaron a cabo los análisis termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ utilizando una temperatura de 500°C . El equipo que se utilizó fue un TGA Q500 V6.7 Build 203 de TA *instruments*.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), consiste en un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Esta caracterización se realizó en un microscopio JEOL JEM 2010 en operación de 200keV. Con esta técnica se obtienen imágenes que son el resultado de una proyección de planos en dos dimensiones, con ella se pueden determinar parámetros como el grado de cristalinidad de los planos.

Caracterización electroquímica

La voltamperometría cíclica (VC) permite tener estudios cualitativos y pseudo-cuantitativos de los materiales de carbón que se obtienen. Esta caracterización consiste en un análisis cinético mediante el escaneo de un gran rango de velocidades de barrido, donde se pueden observar las reacciones. Para la realización de la técnica se aplica un potencial de voltaje al electrodo de trabajo, con respecto al voltaje ya fijado del electrodo de referencia, el cual es barrido linealmente entre los dos potenciales ya predefinidos. El resultado de esta técnica es una corriente dependiente del tiempo (I), contra un potencial escaneado (E), y da como resultado un voltamperograma cíclico (VC) el cual nos da información sobre la capacitancia [10].

Mediante la voltamperometría cíclica se puede visualizar el comportamiento de la matriz de carbón al ser funcionalizada. Las mediciones de VC se llevaron a cabo en el potenciostato marca Bio-Logic Science Instruments VMP3, a 4 ciclos a las velocidades de 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s.

Es importante determinar la ventana de potencial activo del material, el rango de potencial es limitado por la estabilidad operativa del electrolito. Esta técnica es útil para evaluar la ciclabilidad de un supercapacitor (o en su caso de un electrodo) y la variación en la capacitancia durante el ciclado nos dará una idea de como será el comportamiento [35].

Capítulo 4

Resultados

4.1. Nanotubos de Carbón modificados

En esta sección se presenta la caracterización de los nanotubos de carbón modificados con el grupo carboxilo mediante la técnica "*grafting*", para confirmar que efectivamente se llevó a cabo dicha modificación.

En la Figura 4.1 se presentan los difractogramas de Rayos X (DRX) de los nanotubos modificados con distintas concentraciones del grupo carboxílico. En el difractograma de los nanotubos sin modificar (NT) se pueden observar 2 picos de difracción a 2θ de 26° y 44° , característicos de los materiales de carbón con la estructura de grafito [7]. El pico más pronunciado que se encuentra alrededor de $2\theta=26^\circ$, está relacionado con el plano 002, el cual representa el espaciado interlaminar entre las capas de dicha estructura y el pico a $2\theta=44^\circ$ con el plano 100. En el caso de todos los nanotubos modificados con el grupo carboxílico, la intensidad de dichos picos se ve ligeramente modificada, siendo el NT-COOH2 y NT-COOH6 los que disminuyen de una manera considerable. Esta ligera modificación podría indicar que la incorporación del grupo funcional desordena o rompe la estructura grafitizada de los nanotubos de carbón. Sin embargo, en todos los nanotubos modificados con el grupo carboxílico se puede detectar aún el pico relacionado con el plano 002. Las intensidades de los difractogramas siguen una tendencia a aumentar, sin considerar la muestra NT-COOH6 con la concentración de 6mM, la cual no sigue la tendencia del resto del grupo.

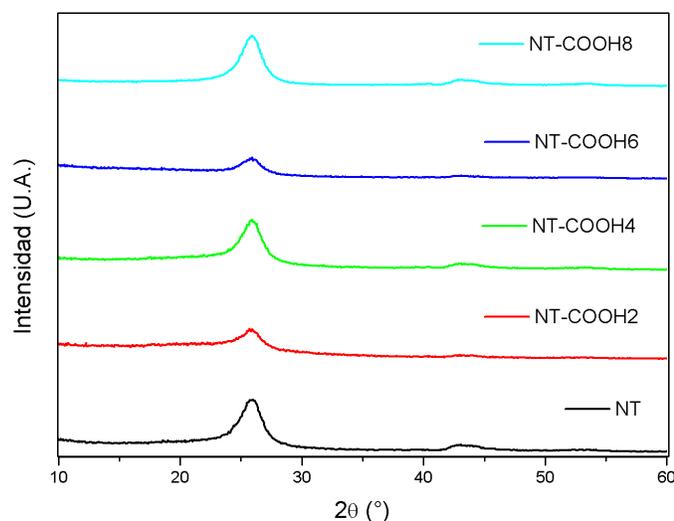


Figura 4.1: Difractogramas de Rayos X de los nanotubos funcionalizados.

La espectroscopía Raman proporciona información sobre el grado de orden /desorden en los materiales de carbón. En general, los materiales de carbón como los nanotubos de carbón multipared, pueden presentar 3 bandas características en el espectro raman. La banda D se presenta alrededor de 1300 cm^{-1} y está relacionada con el grado de desorden estructural o defectos en el carbón [36, 37]. La banda G se presenta alrededor de 1580 cm^{-1} y se relaciona con las vibraciones de 2 átomos de C sp^2 vecinos en la capa de grafeno [22]. Finalmente, la banda 2D se puede presentar alrededor de 2700 cm^{-1} en materiales de carbón correspondiente a compuestos de carbón sp^2 [38]. Una banda de estiramiento relacionada con los ácidos carboxílicos se puede observar ligeramente como un hombro del pico G alrededor de los 1570 cm^{-1} [34]. Como podemos observar en la Figura 4.2 de los espectros raman de nuestros nanotubos modificados, se encuentran las tres bandas características, la banda D aparece entre $1300\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$, la banda G entre $1559\text{-}1609\text{ cm}^{-1}$ relacionada con el estado vibracional del NTC y el modo tangencial G que se encuentra entre los $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

La relación de las intensidades entre las bandas D y G, $I(D)/I(G)$, puede ser utilizada para evaluar el desorden de las paredes de los nanotubos [22]. Esta relación ha sido utilizada para correlacionar la cristalinidad de estos materiales. Como se puede observar en la Tabla 4.1, los nanotubos sin modificar (NT) tienen un valor de 1, indicando que existen pocos defectos [39]; mientras que los nanotubos modificados con el grupo carboxílico presentan una ligera disminución en dicho cociente, indicando una mayor concentración de defectos. Cabe mencionar que el valor de dicho cociente es casi el mismo para todos los nanotubos modificados, lo que pudiera indicar que la modificación se llevó en la capa superficial de los nanotubos de

carbón.

Muestra	Posición de pico (cm^{-1})		I(D)/I(G)
	Pico D	Pico G	
NT	1343.89	1580.32	1.0004
NT-COOH2	1334.84	1580.32	0.9863
NT-COOH4	1343.89	1571.27	0.9855
NT-COOH6	1343.89	1571.27	0.9820
NT-COOH8	1343.89	1580.32	0.9883

Tabla 4.1: Posiciones de los picos D y G y cociente I(D)/I(G) de los nanotubos modificados.

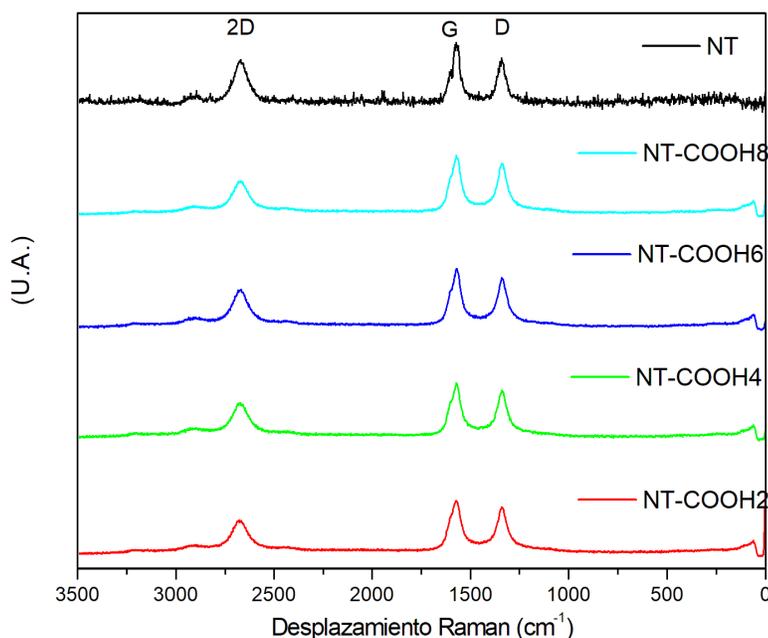


Figura 4.2: Comparación de Raman de nanotubos modificados.

Los nanotubos de carbón modificados fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo para confirmar la presencia del grupo carboxilo incorporado. La Tabla 4.2 muestra los modos vibracionales asociados al grupo carboxilo. Estos modos vibracionales se pueden encontrar alrededor de 1700 cm^{-1} para el carbonilo (marcado con un asterisco en la Figura 4.3), a $1300\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ y $3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con el hidroxilo (pico marcado con la línea punteada) [7, 34, 40]. En la Figura 4.3

se presentan los espectros infrarrojos, donde podemos observar con mayor claridad un pico a 1645 cm^{-1} y a 3440 cm^{-1} en los nanotubos modificados, con mayor intensidad en los nanotubos NT-COOH2 y NT-COOH4. Con base a estos resultados se puede afirmar que la funcionalización de los nanotubos fue exitosa en todas las concentraciones [41].

Grupo	Longitud de onda (cm^{-1})
CH	850-620
C=O	1300-1200
OH	3400-3200
HCO-	2900-2800

Tabla 4.2: Grupos funcionales asociados

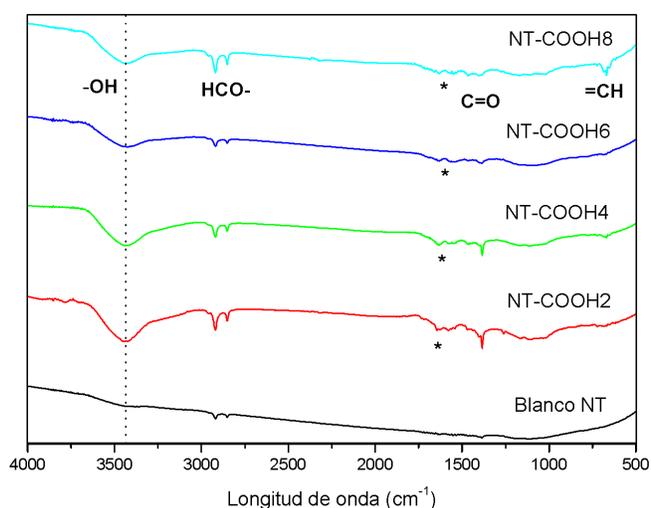
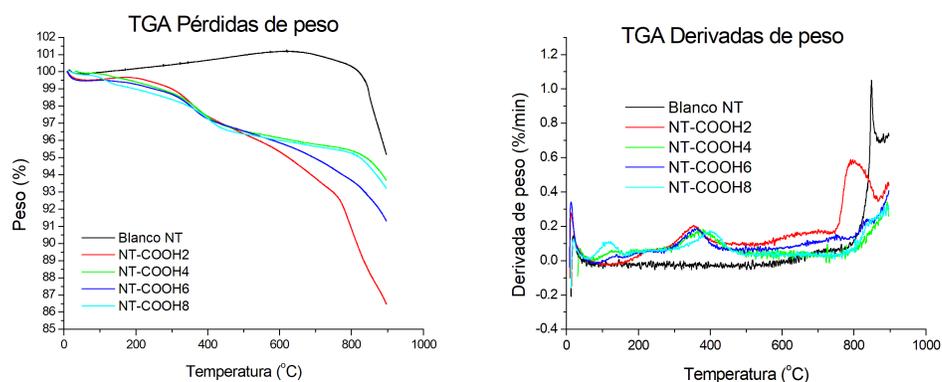


Figura 4.3: Espectros FTIR de nanotubos modificados con grupos carboxilo.

Los grupos funcionales oxigenados pueden dividirse en 2 grupos, los que contienen un solo átomo de oxígeno (cetonas, éteres, aldehídos) y los que tienen 2 átomos de oxígeno (anhídridos, lactonas, ésteres y ácidos carboxílicos). Se ha reportado previamente [40] que cuando estos grupos se encuentran en la superficie de materiales de carbón pueden analizarse mediante un análisis termogravimétrico. Los grupos funcionales que contienen 2 átomos de oxígeno se liberan a temperaturas por debajo de 600°C como CO_2 , mientras que los que contienen un solo átomo de oxígeno se liberan como CO a temperaturas mayores. En la Figura 4.4a se muestran los termogramas de nuestros nanotubos modificados con el grupo carboxílico

obtenidos de este análisis, donde hemos añadido el termograma de los nanotubos solos para comparar. En el caso de los nanotubos sin modificar, la pérdida principal fue alrededor de los 800°C indicando que los grupos oxigenados presentes intrínsecamente contienen 1 solo átomo de oxígeno. Esta pérdida resultó en solo un 5%, mostrando un bajo grado de funcionalización y mayor estabilidad térmica. Para el caso de los nanotubos modificados, las pérdidas de peso fueron mayores entre 5 y 14% en total. La pérdida más relevante en estos nanotubos modificados fue a temperaturas menores de 600°C, relacionada con la presencia del grupo carboxílico. En la Figura 4.4b de la derivada de los termogramas, se puede detectar más fácilmente las pérdidas de peso. La que se encuentra alrededor de los 400°C se atribuye al grupo funcional con el cual los nanotubos fueron funcionalizados, como lo mencionamos anteriormente. Cabe mencionar que estos nanotubos modificados con el grupo carboxílico cambian las propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas, convirtiéndolos en un mayor carácter hidrofílico que se puede observar por la desorción de agua alrededor de 100°C.



(a) Pérdida de peso con respecto a temperatura

(b) Derivadas de peso con respecto a temperatura.

Figura 4.4: Termogramas de los resultados de TGA llevados a cabo bajo N_2 con una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$ hasta $500^\circ C$

Los nanotubos fueron caracterizados electroquímicamente utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, para determinar la ventana de potencial donde el electrolito sea estable y se puedan observar los efectos de la modificación del nanotubo. La ventana de potencial óptima que se utilizó para todos los materiales de electrodo donde se evitó la descomposición del electrolito fue de $-0.5 V$ a $0.9 V$ frente al electrodo de referencia $Ag/AgCl$. En la Figura 4.5 se presentan los voltamperogramas llevados a cabo a $20 mV/s$ para todos los nanotubos modificados, en esta figura se puede observar en general un comportamiento capacitivo relacionado con la forma rectangular del perfil voltamperométrico y procesos redox en los picos observados. En el blanco (NT) el pico redox II/II' se presenta a $0.34 V/0.42 V$ y esta relacionado con el par quinona/hidroquinona [7, 15, 42]. Este proceso re-

dox se puede observar en los nanotubos funcionalizados con un ligero corrimiento hacia la derecha (0.41 V/0.46 V) y con mayor intensidad en las concentraciones de 4mM y 8mM del precursor del grupo carboxílico. La diferencia principal entre los nanotubos funcionalizados (NT-COOH) y los nanotubos sin tratamiento (NT) es la aparición de dos procesos redox, uno pequeño a 0.11 V/0.13 V (I/I') y un hombro marcado con asterisco alrededor de 0.62 V/0.66 V, que deben estar asociados al grupo carboxílico incorporado. En general, los 3 procesos redox aumentan con la concentración del grupo funcional, a excepción de la concentración de 6mM. Trabajos previos sobre la incorporación de grupos funcionales oxigenados [15, 31], mencionan que la utilización de sales de diazonio para la funcionalización ayuda a controlar la dispersión de los grupos incorporados y esta característica puede ser la responsable del comportamiento de multipicos en los voltamperogramas.

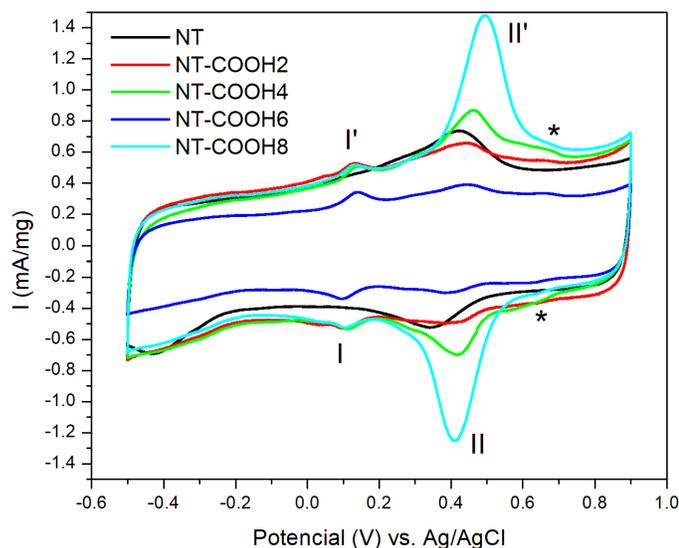


Figura 4.5: Voltamperogramas a 20 mV/s de los nanotubos de carbón modificados.

En la Figura 4.6 se muestran los voltamperogramas de todos los electrodos modificados a diferentes velocidades de barrido. En general, podemos decir que la forma rectangular y los procesos redox se mantienen a medida que se aumenta la velocidad de barrido. Esto nos indica que los procesos de los materiales son estables y que tienen la capacidad de responder rápido a velocidades de ciclado de hasta 100 mV/s, velocidades de interés para un supercapacitor. A excepción del electrodo 6mM (Figura 4.6c), los intervalos de corriente aumentan para todas las velocidades de barrido a medida que se aumenta la concentración del grupo funcional. Además,

se puede observar que el par redox que aparece a 0.41 V/0.46 V se vuelve más intenso al aumentar la concentración del grupo carboxílico. Debido a que la parte capacitiva (perfil rectangular) se mantiene muy parecida en los NT sin funcionalizar y los funcionalizados, se pudiera decir que la propiedad hidrofílica/hidrofóbica se mantiene muy similar y que la aportación del grupo incorporado se ve reflejado solo en los procesos redox. En el caso de los nanotubos modificados con 6mM del precursor del grupo funcional (Figura 4.6c), la intensidad de corriente del perfil capacitivo disminuye en comparación con el resto de las concentraciones, como lo observamos anteriormente (Figura 4.5). Sin embargo, el proceso redox a 0.05 V/0.18 V se intensifica comparándolo con las concentraciones anteriores, pero el par redox que se encuentra alrededor del potencial 0.4 V disminuye. Esto nos indica que a esa concentración algo sucede en la superficie de los nanotubos. Si observamos el termograma (Figura 4.4b) de este material (6mM) podemos darnos cuenta que la pérdida de peso alrededor de los 100°C relacionada con la pérdida de agua es menor, lo que pudiera explicar el menor carácter hidrofílico del material que se refleja en la menor área o menor corriente en sus voltamperogramas.

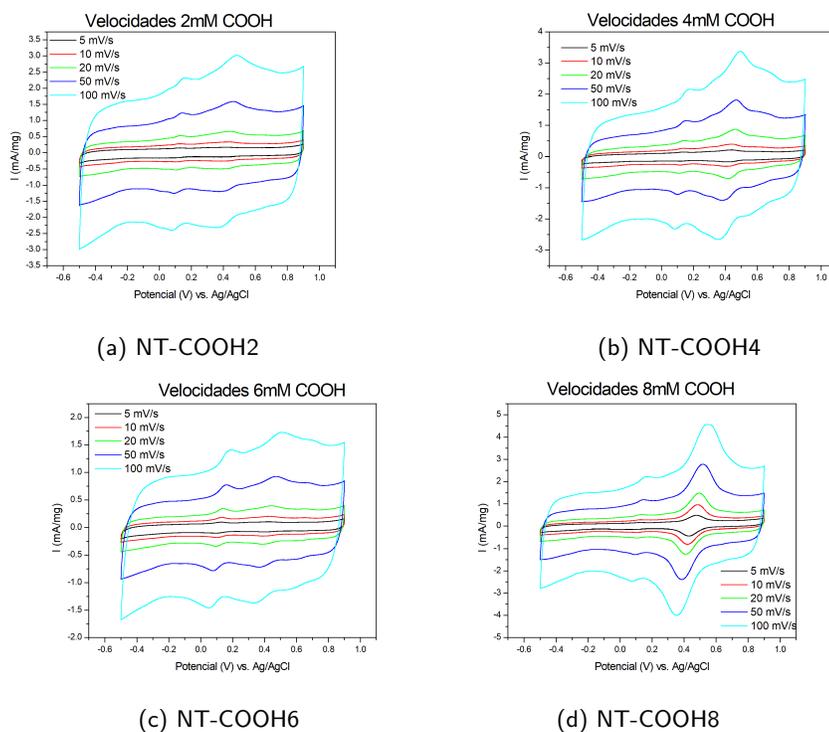


Figura 4.6: Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades (5, 10, 20, 50 y 100 mV/s).

Los nanotubos modificados con el grupo carboxilo exhiben valores de carga

específica ligeramente más altos a velocidades de barrido más lentas, siendo el valor más alto 53.33 C/g de la muestra NT-COOH8, y el más bajo de 21.02 C/g de la muestra NT-COOH6. Mientras que, las muestras NT-COOH2 y NT-COOH6 muestran una retención de carga estable en el rango de velocidades de entre 10 a 100 mV/s. La retención de carga de los nanotubos sin ningún tratamiento se ve rápidamente afectada entre las velocidades de 5 a 10 mV/s para después mostrar un comportamiento estable entre las velocidades de 10 a 100 mV/s. Sin embargo, el NT-COOH4 tiene un ligero aumento en la retención de carga a una velocidad de 10 mV/s y se mantiene estable entre los 20 a 100 mV/s. Estos resultados nos indican que los materiales con el grupo funcional son estables con el aumento de la velocidad y que tienen la capacidad de responder rápido a velocidades de ciclado de hasta 100 mV/s.

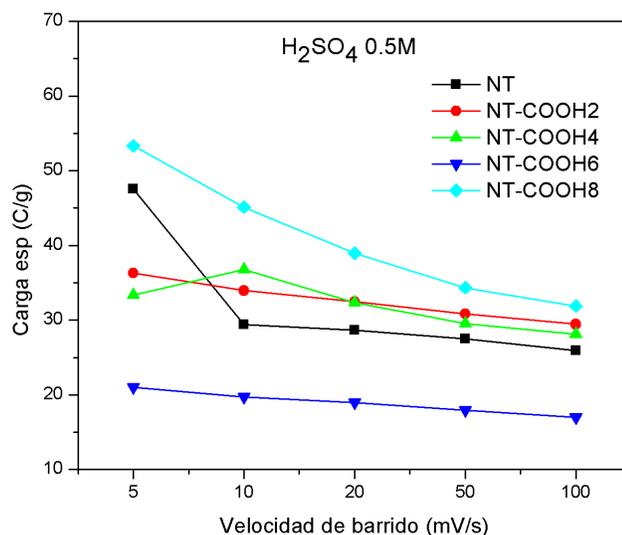


Figura 4.7: Carga específica de los distintos materiales a distintas velocidades de barrido.

4.2. Materiales híbridos

En esta sección se presenta la caracterización de los nanotubos de carbón modificados con el grupo carboxílico expuestos a una solución de 1mM de SiW_{12} . Esto se llevó a cabo para evaluar el efecto en la superficie de los nanotubos con la incorporación del SiW_{12} .

En la Figura 4.8 se presentan los difractogramas de Rayos X de los materiales

híbridos, donde se puede observar que las muestras no son cristalinas, debido a que los picos son anchos y no tan pronunciados. Sin embargo, se observan 2 picos de poca intensidad a 2θ de 7° y 26° . Cabe mencionar que el patrón de difracción del polioxometalato SiW_{12} se ha añadido (Tarjeta No. 010751588) para fines comparativos, donde podemos detectar que su pico principal se encuentra a 7° . Por lo tanto, el pico en $2\theta=26^\circ$, está relacionado con el plano 002 del espaciado interlaminar de la estructura de los nanotubos multipared; mientras que el pico presente en $2\theta=7^\circ$ se puede relacionar con la difracción más importante del precursor de SiW_{12} .

En la muestra del blanco con el POM (NT-SiW), el pico relacionado con el SiW_{12} es visible como un pico de poca intensidad, indicando la presencia del POM.

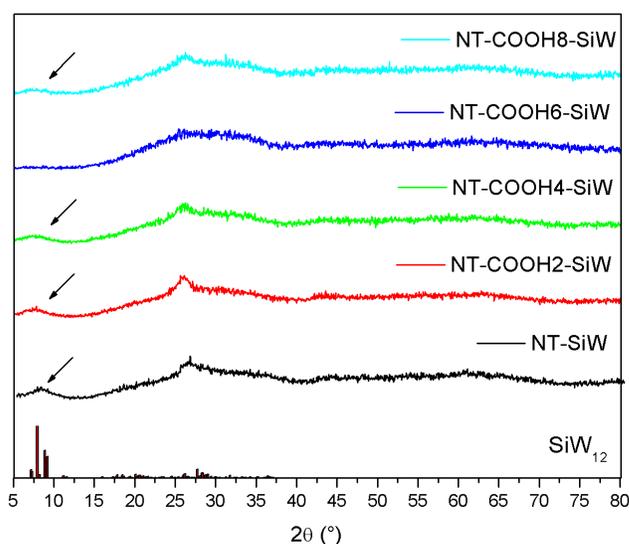


Figura 4.8: Difractogramas de Rayos X de los materiales híbridos.

Algo que es importante notar es que, en la muestra NT-COOH6-SiW no se pudo obtener el tamaño de cristal del POM, ya que no existían valores relevantes de la difracción en ese punto. También podemos observar que NT-SiW muestra una mayor contribución del polianión por lo cual su tamaño de cristal es mayor. Los materiales que fueron funcionalizados disminuyeron el tamaño de cristal de SiW_{12} . En la Tabla 4.3 se muestran los tamaños del cristal del SiW_{12} , que fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer basado en el pico de $2\theta=7^\circ$ [43, 44].

En promedio el tamaño es de 1.6 nm, esto con la adición del grupo funcional. De estos resultados, se puede concluir que hay presencia del POM en las muestras de materiales híbridos con nanotubos modificados a partir de 4mM del precursor del grupo carboxílico. Cabe mencionar, que el SiW_{12} también fue detectado en los

nanotubos sin modificar.

Muestra	Tamaño de cristal [nm]
NT-SiW	2.217
NT-COOH2-SiW	1.862
NT-COOH4-SiW	1.267
NT-COOH8-SiW	1.659

Tabla 4.3: Tamaño de cristal de los materiales híbridos con respecto al $2\theta = 7^\circ$.

Los materiales de carbón híbridos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, técnica utilizada para confirmar la presencia del SiW_{12} . En la Figura 4.9, se presentan los espectros de los materiales híbridos obtenidos, donde podemos detectar en todos la presencia del SiW_{12} mediante sus picos característicos: 979 cm^{-1} para el Si-O y en 923 cm^{-1} para W=O, 877 cm^{-1} del vértice de W-O y 778 cm^{-1} del borde de W-O, lo cual se muestra detrás de la línea punteada en el área que marca el asterisco en la figura.

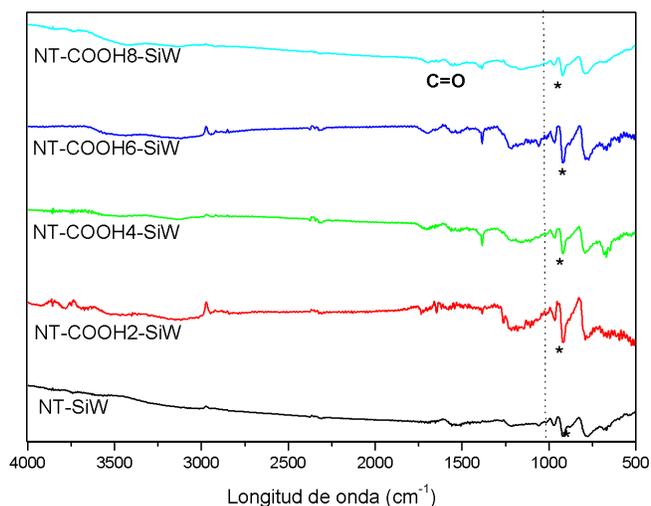


Figura 4.9: Espectros FTIR de nanotubos modificados con grupos carboxilo y POM.

Comparando estos espectros con los de la Figura 4.3 de los nanotubos sin POM, podemos detectar que la banda a $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ relacionada con el OH del grupo carboxílico desaparece. Sin embargo, el pico asociado al carbonilo del grupo carboxílico (alrededor de 1700 cm^{-1}) se mantiene y el pico alrededor de 1300 cm^{-1} relacionado con el estiramiento C-O se intensifica. Esto se puede explicar con la

siguiente reacción esquemática:

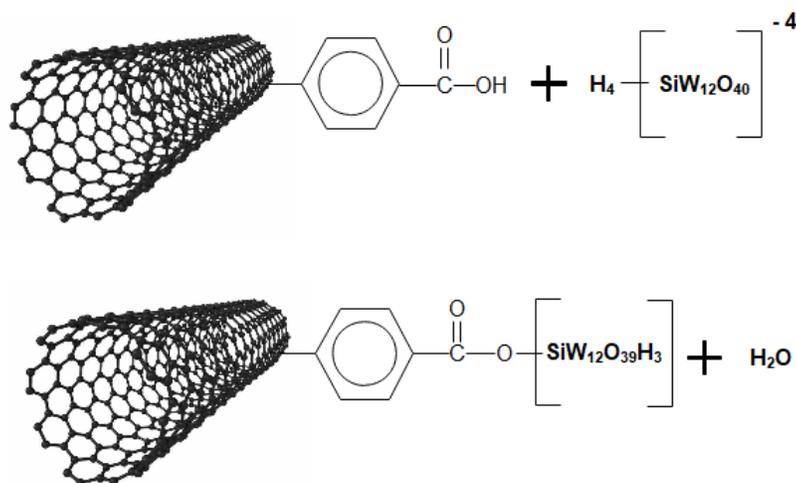


Figura 4.10: Reacción esquemática de los materiales de carbón híbridos. Elaboración propia.

En la Figura 4.10 se puede observar que el OH del grupo carboxílico sale con el H^+ del precursor SiW_{12} formando agua, y el SiW_{12} se incorpora al carbonilo a través de su oxígeno periférico, explicando así lo observado por FTIR.

Se llevó a cabo la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para comparar el efecto del grupo carboxílico en la inmovilización del POM (Fig. 4.11). Para tal efecto, se compararon dos híbridos: uno sin los nanotubos funcionalizados (NT-SiW) y el otro con la incorporación del grupo carboxilo a una concentración media de 4mM (NT-COOH4-SiW). Las imágenes del material híbrido sin funcionalizar se pueden observar en la Fig. 4.11 a, b y c, donde podemos observar los cúmulos de POM sobre la estructura tubular de los nanotubos. Dichos POMs se encuentran dispersos y su tamaño promedio fue alrededor de 0.83 nm. Para el caso de los nanotubos funcionalizados con el grupo COOH, las partículas del POM también se pueden observar dispersas y con un tamaño alrededor de 0.76 nm. Comparando estos resultados de TEM con los resultados del tamaño de cristal (Tabla 4.3) determinados de los difractogramas de la Fig. 4.8, se puede observar que la tendencia del tamaño del POM concuerda siendo menor para el POM incorporado sobre la superficie de los nanotubos funcionalizados. De igual manera en la literatura se menciona la importancia de la dispersión de las partículas del POM para mejorar el comportamiento de este tipo de materiales híbridos [33].

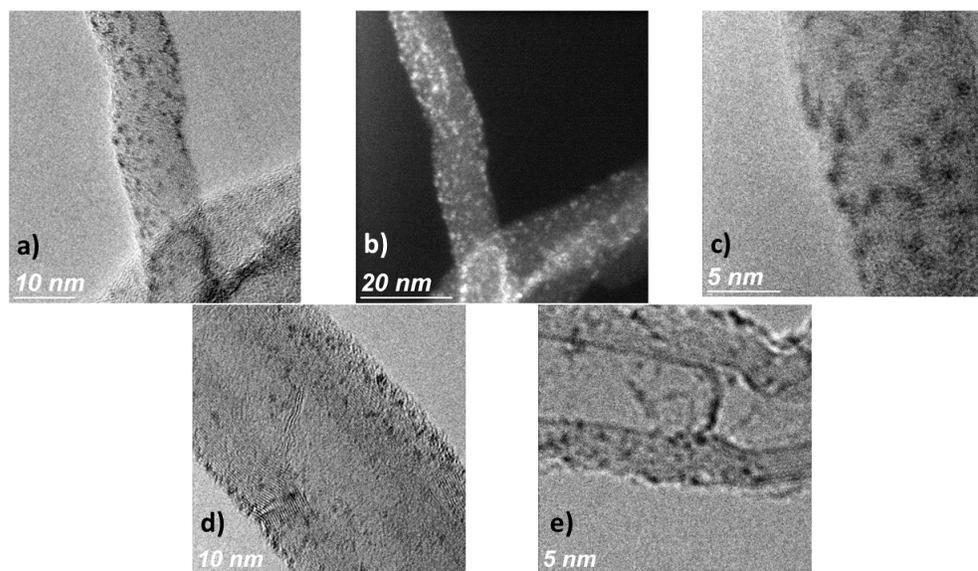
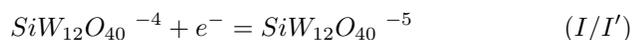


Figura 4.11: Imágenes TEM de los materiales híbridos: NT-SiW sin funcionalizar a), b), c) y con nanotubos funcionalizados NT-COOH₄-SiW₁₂ d) y e).

Todos los materiales híbridos obtenidos, incluyendo el blanco (NT-SiW) fueron caracterizados electroquímicamente utilizando la técnica de voltamperometría cíclica (Fig. 4.12). Es sabido que el SiW₁₂ presenta procesos reversibles e irreversibles, por lo que se identificó la zona donde ocurren exclusivamente los procesos reversibles, con la finalidad de evitar la degradación de estos compuestos [7]. Por lo tanto, se determinó la ventana de potencial a partir del potencial a circuito abierto en dirección a potenciales negativos hasta encontrar el límite de potencial donde se evita la reducción del electrolito; y posteriormente hacia potenciales positivos. La ventana donde los electrodos fueron estables fue de -0.6 V a 0.4 V vs Ag/AgCl. Cabe mencionar, que en comparación con los voltamperogramas de los nanotubos (Fig. 4.5) el límite de potencial positivo disminuyó debido a que el POM se degrada. El perfil voltamperométrico de todos los materiales híbridos (Fig. 4.12) muestran una base rectangular proveniente del comportamiento capacitivo de los nanotubos de carbón. Además, se observaron varios procesos redox: un par redox a 0.13 V/0.19 V (*) relacionado con el grupo funcional, y procesos redox relacionados con el SiW₁₂ a potenciales negativos (I/I' y II/II'), indicados en las siguientes ecuaciones [7]:



En el intervalo de potencial de -0.2V a -0.55V se presentan normalmente dos procesos del polianión SiW₁₂, cada uno de 1 electrón [7] como se muestra en las ecuaciones anteriores. En el material híbrido con nanotubos sin funcionalizar se

pueden ver estos 2 procesos claramente alrededor de -0.46 V / -0.38 V (I/I') y alrededor de -0.3 V / 0.25 V (II/II'). En cambio, para todos los demás materiales híbridos donde los nanotubos fueron funcionalizados, estos procesos se solapan en un solo pico ancho. La intensidad de este pico ancho relacionado con el POM, parece tener correlación con el tamaño de cristal (Tabla 4.3). Los híbridos con nanotubos funcionalizados con mayor tamaño de cristal para el POM fueron NT-COOH2-SiW y ligeramente menor para el NT-COOH8-SiW, donde la corriente relacionada con el POM fue similar. Seguido por el NT-COOH4-SiW y por último por el NT-COOH6-SiW, el cual fue donde la corriente tiene menores valores. En la Figura 4.12 dentro de los potenciales -0.2 V a 0.4 V se puede observar una ligera disminución del área del voltamperograma de perfil rectangular asociado al mecanismo de carga por doble capa [45].

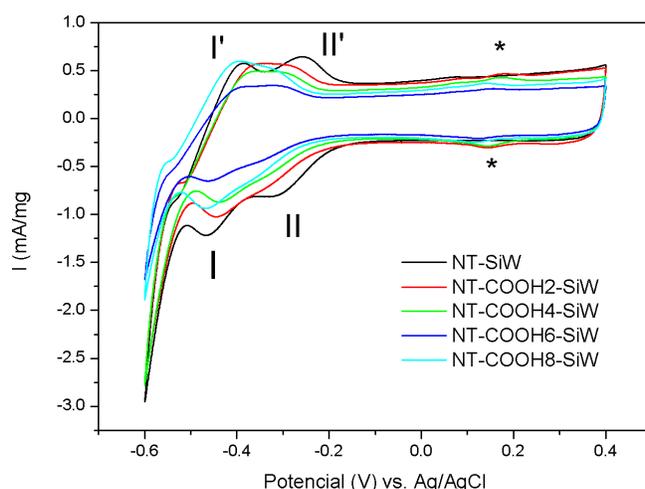


Figura 4.12: Voltamperometría cíclica de los materiales híbridos a 20 mV/s en H_2SO_4 a 0.5M

Los nanotubos modificados con POM exhiben valores de carga específica más altos a velocidades de barrido más lentas, siendo el valor más alto 81.9 C/g de la muestra NT-COOH4-SiW, y el más bajo de 51.73 C/g de la muestra NT-COOH8-SiW. Por otra parte, a velocidades más altas (100 mV/s) los valores de carga específica son parecidos y se encuentran en el rango de 15 a 19 C/g , el valor más alto pertenece a la muestra NT-SiW (19.34 C/g) y el valor más bajo de la muestra NT-COOH8-SiW (15.25 C/g).

El comportamiento observado se puede relacionar con los resultados de la Tabla 4.1 del cociente $I(D)/I(G)$ donde la muestra con una mayor distorsión en los nanotubos (NT-COOH6) presenta un peor comportamiento en los voltamperogra-

mas. Mientras que, las muestras con menor distorsión (NT-SiW y NT-COOH2-SiW) parecen tener un mejor comportamiento.

Comparando los resultados de carga específica obtenidos de los nanotubos funcionalizados y de los materiales híbridos se puede observar que los valores de carga en los materiales híbridos son mayores a velocidades más bajas. Este comportamiento puede explicarse debido a que los procesos faradáicos son de cinética más lenta por lo cual requieren más tiempo para llevarse a cabo [46].

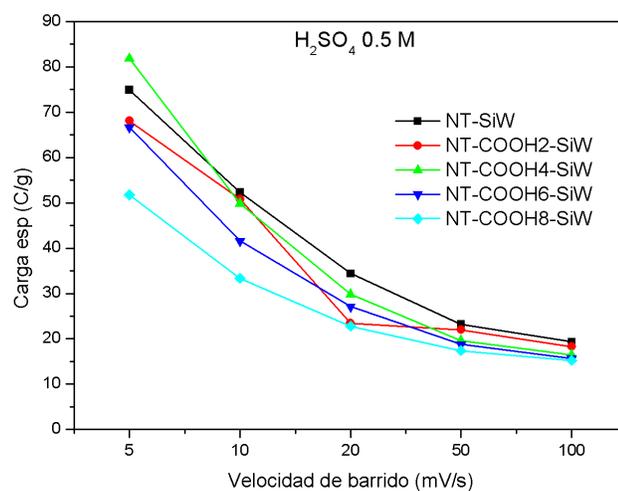


Figura 4.13: Carga específica de los distintos materiales a distintas velocidades de barrido.

Capítulo 5

Conclusiones

Se obtuvieron nanotubos funcionalizados con grupos carboxílicos a distintas concentraciones mediante la técnica de sales de diazonio, lo cual se vio reflejado en los procesos redox incorporados a los nanotubos. Al caracterizar los nanotubos mediante difracción de rayos X se puede observar que los materiales sufren una ligera modificación lo que podría indicar que las capas exteriores de los nanotubos se desordenan como resultado de la incorporación del grupo funcional. De igual manera, se confirmó la incorporación de los grupos mediante la caracterización por FTIR, donde se logran apreciar los modos vibracionales asociados al grupo carboxilo. En la caracterización mediante espectroscopía de Raman se encontraron las bandas de estiramiento relacionadas con los ácidos carboxílicos. Mientras que por análisis termogravimétrico se asociaron las pérdidas de peso a la liberación de CO_2 del grupo carboxílico. Por lo tanto, se puede concluir la exitosa incorporación de dicho grupo a la superficie de los nanotubos. De igual manera se muestran las diferencias que hubo entre una concentración y otra.

Se obtuvieron materiales híbridos con nanotubos de carbón funcionalizados a distintas concentraciones de grupo carboxílico y con el POM SiW_{12} anclado. La incorporación del POM en estos materiales se confirmó mediante FTIR, el tamaño de cristal del POM por DRX y su comportamiento electroquímico mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Con base a los espectros de infrarrojo, se observó que la banda a $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ relacionada con el OH del grupo carboxílico desaparece y el grupo carbonilo permanece. Esto sugiere que el SiW_{12} se incorpora en sustitución de este OH a través del oxígeno periférico del POM.

Se pudo observar que los nanotubos funcionalizados con grupo carboxílico presentaron el solapamiento de los picos asociados a los procesos redox del POM. Esto parece estar relacionado con un enlace selectivo entre el POM y el grupo funcional, en comparación cuando dicho grupo no está presente, por lo que aún existe un área de oportunidad para realizar estudios teóricos al respecto. Un comportamiento

parecido se ha encontrado en algunos otros experimentos realizados por Genovese *et al.* [47, 48], sin embargo, es necesario seguir investigando el fenómeno.

El comportamiento encontrado experimentalmente, confirma parcialmente los resultados teóricos presentados por Guillén *et al.*[19], donde la presencia del grupo carboxilo modifica el comportamiento y la intensidad de los procesos redox del POM. Los resultados no fueron concluyentes en el aspecto de la mejora de las propiedades de almacenamiento de carga, por lo que se necesita realizar más experimentos para poder comparar el comportamiento con los distintos grupos funcionales propuestos en el artículo teórico de Guillén *et al.*[19].

Bibliografía

- [1] Ana Karina Cuentas-gallegos, Daniel Pacheco-catalán, and Margarita Miranda. Environmental Friendly Supercapacitors. 2009.
- [2] Xavier López, Jorge J. Carbó, Carles Bo, and Josep M. Poble. Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: A theoretical perspective. *Chemical Society Reviews*, 41(22):7537–7571, 2012.
- [3] M. Hutin, M.H. Rosnes, D.-L. Long, and L. Cronin. Polyoxometalates: Synthesis and Structure – From Building Blocks to Emergent Materials. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, pages 241–269. Elsevier, 2013.
- [4] Makoto Nanko. Definitions and Categories of Hybrid Materials Topics Covered. 6, 2009.
- [5] Ander González, Eider Goikolea, Jon Andoni Barrena, and Roman Mysyk. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58:1189–1206, 2016.
- [6] Deepak P. Dubal, Nilesh R. Chodankar, Ajayan Vinu, Do Heyoung Kim, and Pedro Gomez-Romero. Asymmetric Supercapacitors Based on Reduced Graphene Oxide with Different Polyoxometalates as Positive and Negative Electrodes. *ChemSusChem*, 10(13):2742–2750, 2017.
- [7] Ana Karina Cuentas-Gallegos, Abraham Zamudio-Flores, and Montse Casas-Cabanas. Dispersion of SiW₁₂ Nanoparticles on Highly Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes and their Electrocatalytic Behavior. *Journal of Nano Research*, 14(April):11–18, 2011.
- [8] Ana Gallegos, Sanda Jimenez-Peñaloza, Dulce Baeza-Rostro, and Andrea German-García. Influence of the functionalization degree of multiwalled carbon nanotubes on the immobilization of polyoxometalates and its effect on their electrochemical behavior. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 13:369–376, 10 2010.

- [9] Grégory Pognon, Charles Cougnon, Dilungane Mayilukila, and Daniel Bélanger. Catechol-modified activated carbon prepared by the diazonium chemistry for application as active electrode material in electrochemical capacitor. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(8):3788–3796, 2012.
- [10] Brian Kihun Kim, Serubbable Sy, Aiping Yu, and Jinjun Zhang. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, pages 1–25, 2015.
- [11] Guido Kickelbick. Hybrid Materials – Past, Present and Future. *Hybrid Materials*, 2014.
- [12] Matthew Genovese and Keryn Lian. Polyoxometalate modified inorganic-organic nanocomposite materials for energy storage applications: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19(2):126–137, 2015.
- [13] Ahmad Aqel, Kholoud M.M.Abou El-Nour, Reda A.A. Ammar, and Abdulrahman Al-Warthan. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, 2012.
- [14] Josef Máca and Marie Sedla. Supercapacitors : Properties and applications. 17(March):224–227, 2018.
- [15] Effat Jokar, Saeed Shahrokhian, and Azam Iraj Zad. Electrochemical functionalization of graphene nanosheets with catechol derivatives as an effective method for preparation of highly performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 147:136–142, 2014.
- [16] Thierry Brousse, Daniel Bélanger, and Jeffrey W. Long. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5):A5185–A5189, 2015.
- [17] De Liang Long, Ryo Tsunashima, and Leroy Cronin. Polyoxometalates: Building blocks for functional nanoscale systems. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(10):1736–1758, 2010.
- [18] Susana Vaquero, Jesus Palma, Marc Anderson, and Rebeca Marcilla. Mass-balancing of electrodes as a strategy to widen the operating voltage window of carbon/carbon supercapacitors in neutral aqueous electrolytes. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013.
- [19] Alfredo Guillén-López, Néstor David Espinosa-Torres, Ana Karina Cuentas-Gallegos, Miguel Robles, and Jesús Muñiz. Understanding bond formation and its impact on the capacitive properties of SiW12 polyoxometalates adsorbed on functionalized carbon nanotubes. *Carbon*, 130(July 2017):623–635, 2018.
- [20] Matthew Genovese and Keryn Lian. 6 – Polyoxometalates: Molecular Metal Oxide Clusters for Supercapacitors. In *Metal Oxides in Supercapacitors*, pages 133–164. 2017.

- [21] Rainer Kassing, Plamen Petkov, Wilhelm Kulisch, and Cyril Popov. *Functional Properties of Nanostructured Materials*. 1 edition, 2006.
- [22] Sebastian Osswald, Mickael Havel, and Yury Gogotsi. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. (April):728–736, 2007.
- [23] A. K. Cuentas-Gallegos, S. López-Cortina, T. Brousse, D. Pacheco-Catalán, E. Fuentes-Quezada, H. Mosqueda, and G. Orozco-Gamboa. Electrochemical study of H3PMo12 retention on Vulcan carbon grafted with NH₂ and OH groups. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(1):67–79, 2016.
- [24] Pedro Gómez-Romero, Karina Cuentas-Gallegos, Mónica Lira-Cantú, and Nieves Casañ-Pastor. Hybrid nanocomposite materials for energy storage and conversion applications. *Journal of Materials Science*, 40(6):1423–1428, 2005.
- [25] María Jesús Rivas Martínez José Román Ganzer and Confederación DE Empresarial Madrid -ceoe. *aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*.
- [26] Thierry Brousse, Olivier Crosnier, Daniel Bélanger, and Jeffrey W. Long. Capacitive and Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Devices. In *Metal Oxides in Supercapacitors*, pages 1–24. Elsevier, 2017.
- [27] Ana Karina Cuentas-Gallegos, Rosa Martínez-Rosales, Mihaela Baibarac, Pedro Gómez-Romero, and Marina E. Rincón. Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates. *Electrochemistry Communications*, 9(8):2088–2092, 2007.
- [28] Krzysztof Fic, Anetta Platek, Justyna Piwek, and Elzbieta Frackowiak. Sustainable materials for electrochemical capacitors. *Materials Today*, 21(4):437–454, 2018.
- [29] D Kaufman, K L Hudson, and R Mcclamrock. and Supercapacitors Begin ? *Science*, 343(March):1210–1211, 2014.
- [30] Ioannis Hadjipaschalis, Andreas Poullikkas, and Venizelos Efthimiou. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7):1513–1522, 2009.
- [31] Ewen Touzé, Frédéric Gohier, Barbara Daffos, Pierre Louis Taberna, and Charles Cougnon. Improvement of electrochemical performances of catechol-based supercapacitor electrodes by tuning the redox potential via different-sized O-protected catechol diazonium salts. *Electrochimica Acta*, 265:121–130, 2018.
- [32] Jesús Muñiz, Christian Celaya, Ana Mejía-Ozuna, Ana Karina Cuentas-Gallegos, L. M. Mejía-Mendoza, Miguel Robles, and Maximiliano Valdéz. First principles study on the electronic structure properties of Keggin polyoxometalates on Carbon substrates for solid-state devices. *Theoretical Chemistry Accounts*, 136(2):1–17, 2017.

- [33] A. K. Cuentas-Gallegos, M. Miranda-Hernández, and A. Vargas-Ocampo. Dispersion effect of Cs-PW particles on multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic activity on the reduction of bromate. *Electrochimica Acta*, 2009.
- [34] PETER LARKIN. *Infrared and Spectroscopy*. 2011.
- [35] Francois Béguin and Ackowiak Elzbieta. *Fuel Cell Science and Engineering High Energy Density Lithium Batteries Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries Lithium Ion Rechargeable Batteries Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. 2013.
- [36] B Y M S D Resselhaus and G D Resselhaus. Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes. (November 2007):231–236, 2008.
- [37] H Michael Heise. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. 2003.
- [38] Concepción Domingo and Gonzalo Santoro. Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono Raman spectroscopy of carbon nanotubes ABSTRACT :. 1136(2):175–186, 2007.
- [39] Fridman. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4-6):129–281, 2002.
- [40] Peter Vinke. *Oxidation of carbohydrates and derivatives using supported noble metal catalysts*. PhD thesis, Technische Universiteit Delf, 1991.
- [41] J.L Figueiredo, M.F.R Pereira, M.M.A Freitas, and J.J.M Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9):1379–1389, 1999.
- [42] Denisa Hulicova-Jurcakova, Mykola Seredych, Gao Qing Lu, and Teresa J. Bandoz. Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 19(3):438–447, 2009.
- [43] Irina V. Krasnikova, Ilya V. Mishakov, and Alexey A. Vedyagin. *Chapter Five - Functionalization, Modification, and Characterization of Carbon Nanofibers*. Elsevier, 2019.
- [44] A.K. Chatterjee. 8 - x-ray diffraction. pages 275 – 332, 2001.
- [45] Elzbieta Frackowiak and François Béguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6):937–950, 2001.
- [46] Marveh Forghani and Scott W. Donne. Duty Cycle Effects on the Step Potential Electrochemical Spectroscopy (SPECS) Analysis of the Aqueous Manganese Dioxide Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(3):A593–A602, 2018.

-
- [47] M. Genovese and K. Lian. Pseudocapacitive behavior of Keggin type polyoxometalate mixtures. *Electrochemistry Communications*, 43:60–62, 2014.
- [48] Matthew Genovese, Yee Wei Foong, and Keryn Lian. The unique properties of aqueous polyoxometalate (POM) mixtures and their role in the design of molecular coatings for electrochemical energy storage. *Electrochimica Acta*, 199:261–269, 2016.