



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN
MATERIAL HÍBRIDO TRIPLE A BASE DE ÓXIDO
GRAFENO PARA SU APLICACIÓN EN
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Tesis que presenta

I.Q. JOSÉ MARTÍN BAAS LOPÉZ

En opción al título de

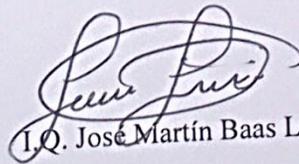
MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA
RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

Mérida, Yucatán a marzo de 2015

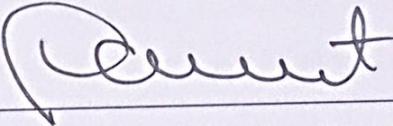
DECLARATORIA DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



I.Q. José Martín Baas López
Mérida, Yucatán a 18 marzo de 2015

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado “Síntesis y caracterización de un material híbrido triple a base de óxido de grafeno para su aplicación en capacitores electroquímicos” fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. bajo la dirección de la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán, y en los laboratorios de Química del Instituto de Energías Renovables, de la UNAM bajo la co-dirección de la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, dentro de la opción Maestría en Ciencias en Energía Renovable, perteneciente al Programa de Posgrado en Energía Renovable.



Dr. Manuel Martínez Estevéz

Director de docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por la beca nacional 486610 que fue otorgada durante el periodo de mis estudios de posgrado.

Agradezco enteramente al proyecto CB 2011-166356 por el financiamiento para llevar a cabo esta investigación.

Al CICY por la beca de "movilidad" y al depto. de materiales solares, del instituto de energía renovable-UNAM (IER-UNAM).

A mis directores de tesis, Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos y Dra. Daniella E. Pacheco Catalán, por todo el apoyo académico, consejos y paciencia para terminar este proyecto.

A los técnicos, M.C. Jorge Arturo Domínguez por su valioso apoyo en el manejo del infrarrojo con transformada de Fourier, y al M.C. Rogelio Morán Elvira del IER-UNAM por la ayuda en el microscopio electrónico de barrido FE-SEM, a la I.Q. Tanit Toledano Thompson por el apoyo en la caracterización por SEM y EDX de los materiales realizados.

Agradezco a mis amigos de la UER, Enrique, Rita, Irving, Pedro, Daniel, Harvey, y Arely por acompañarme antes, durante la maestría.

Agradezco a mis amigos de la maestría y de la vida, Eder. I. Ferriol, José Manuel Sandoval, Ismael García, y la Dra. Daniella E. Pacheco Catalán por el apoyo económico y por lo más importante y esencial su valiosa amistad.

Por último agradezco a dios, a mis padres Lourdes Yolanda y Herculano Baas por ser los iniciadores de mi proyecto de vida.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Capacitores electroquímicos	4
1.1.1 Capacitores electroquímicos de doble capa.....	6
1.1.2 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.....	11
1.1.3 Capacitores electroquímicos híbridos	13
1.1.4 Electrolitos	14
1.2 Grafeno	15
1.2.1 Método de obtención de grafeno.....	17
1.3 Polímeros intrínsecamente conductores.....	19
1.3.1 Métodos de obtención de polímeros intrínsecamente conductores.....	20
1.4 Polioxometalatos.....	23
1.4.1 Estructura Keggin.....	24
HIPÓTESIS	28
OBJETIVO GENERAL.....	28
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28

CAPÍTULO II

MATERIALES Y METODOS

2.1 Síntesis de óxido de grafeno	30
2.2 Materiales híbridos sintetizados por polimerización en disolución.....	31
2.2.1 Híbrido doble Ppy/PMo ₁₂	31
2.2.2 Híbrido triple OGF/PMo ₁₂ /Ppy	32
2.2.3 Híbrido doble OGF/PMo ₁₂	32
2.2.4 Híbrido triple OGF+(Ppy/PMo ₁₂)	33
2.2.5 Híbrido triple Ppy/OGF/PMo ₁₂	33
2.3 Materiales híbridos sintetizados por polimerización interfacial	33
2.3.1 Híbrido doble interfacial (PMo ₁₂ /Ppy)I	33

2.3.2 Híbrido triple interfacial (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I.....	34
2.3.3 Polimerización interfacial con saturación de oxígeno.....	35
2.4 Condiciones empleadas en los métodos de caracterización.....	36
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido	36
2.4.2 Espectroscopia Raman	37
2.4.3 Difracción de rayos X	37
2.4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	39
2.4.5 Análisis termogravimétrico	40
2.4.6 Voltamperometría cíclica	41
2.4.7 Ciclos galvanostáticos de carga y descarga.....	43
2.4.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	45

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de materiales precursores.....	50
3.1.1 Difracción de rayos X	50
3.1.2 Análisis termogravimétrico	54
3.1.3 Espectroscopia Raman	56
3.1.4 Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	58
3.1.5 Micrografías	62
3.2 Caracterización de materiales híbridos sintetizados mediante polimerización en disolución.....	64
3.2.2 Difracción de rayos X	64
3.2.3 Espectros FT-IR	67
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido	71
3.2.4 Voltametría cíclica	73
3.2.5 Cálculos de capacitancias específicas	77
3.3 Caracterización de materiales híbridos sintetizados por polimerización interfacial...	79
3.3.2 Difracción de rayos X	79

3.3.3 Espectros FT-IR	81
3.3.1 Microscopia electrónica de barrido	84
3.3.4 Voltametría cíclica	86
3.3.5 Cálculos de capacitancias específicas	89
3.4 Caracterización de condensadores electroquímicos.....	91
3.4.1 Ciclos galvanostáticos de carga/descarga	91
3.4.2 EIS de condensadores electroquímicos	95
3.4.3 Ciclabilidad de los condensadores electroquímicos.....	96
CONCLUSIONES.....	100
BIBLIOGRAFÍA	103

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1</i> .- Diagrama tipo Ragone, en donde se presenta la comparación de la densidad de potencia vs densidad de energía de diversos dispositivos para almacenamiento de energía eléctrica[14].	5
<i>Figura 2</i> .- Módulo de capacitores electroquímicos de 125Volts Maxwell Technologies.	6
<i>Figura 3</i> .- Esquema de un capacitor electroquímico, electrodos de carbono poroso ánodo y cátodo, separador y electrolito [12, 14].	7
<i>Figura 4</i> .- Modelo de la DCE contribución de Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern y Grahame.	9
<i>Figura 5</i> .- Esquema lámina de grafeno y estructura de materiales grafíticos	11
<i>Figura 6</i> .- Esquema del proceso pseudocapacitivo; colector de corriente de grafito (gris), Material activo de capacitor electroquímico RuO ₂ (rojo), Iones del electrolito (azul)[13].	12
<i>Figura 7</i> .- Clasificación de CE por los materiales empleados en los electrodos [20].	13
<i>Figura 8</i> .- Esquema monocapas de grafeno	16
<i>Figura 9</i> .- Obtención de óxido de grafeno, a) óxido de grafito (OG), b) óxido de grafeno reducido térmicamente, c) óxido de grafeno (OGF), d) óxido de grafeno reducido electroquímicamente, e) óxido de grafeno reducido químicamente [37].	18
<i>Figura 10</i> .- Ecuación para oxidación del Pirrol.	21
<i>Figura 11</i> .- Esquema de polimerización del poli(pirrol) [46].	22
<i>Figura 12</i> .- Estructuras típicas de algunos POMs. Isopolianiones: a) [Mo ₆ O ₁₉] ⁿ⁻ . Heteropolianiones: b) tipo Keggin [XM ₁₂ O ₄₀] ^{3-/4-} , c) tipo Wells-Dawson [X ₂ M ₁₈ O ₆₂] ⁿ⁻ , d) tipo Preyssler [MP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] ^{14/12-} . Racimos gigantes de polimolibdato de tamaño nanométrico: e) Keplerate [Mo ₁₃₂ O ₃₇₂ (CH ₃ COO) ₃₀ (H ₂ O) ₇₂] ⁴²⁻ [9].	23
<i>Figura 13</i> .- Heteropolianiones tipo Keggin: a) tetraedro central de la estructura tipo Keggin, b) octaedro de estructura tipo Keggin, c) estructura Keggin armada, d) esquema atómico de la molécula PMo ₁₂ O ₄₀ , átomos de oxígeno (rojo), átomos de Mo (púrpura) con un átomo central de P (naranja)[50, 51].	25

<i>Figura 14-</i> Microscopia electrónica de barrido de nanofibras de polianilina, sintetizadas por método interfacial en agua con diferentes ácidos a) HCL, b) H ₂ SO ₄ , C) HNO ₃ , d) HClO ₄ [61].	27
<i>Figura 15.-</i> Reducción térmica, a) OG Brodie 150mg, b) combustión OG, c) 74mg de OGF, posterior a 1hr a 200°C.	31
<i>Figura 16.-</i> Diagrama esquemático del tamaño de cristalito y de partícula de un material cristalino.	38
<i>Figura 17.-</i> Esquema de una curva TG con una sola etapa de descomposición.	40
<i>Figura 18.-</i> Señal electrónica de un experimento en voltamperometría cíclica	41
<i>Figura 19.-</i> Voltamograma cíclico de un supercondensador con poli(anilina) 50mV/s	41
<i>Figura 20.-</i> Curva galvanostática de carga y descarga (I = 1mA)	44
<i>Figura 21.-</i> A) Diagrama Nyquist; componentes que pueden presentarse en un espectro de impedancia en los capacitores electroquímicos, B) circuito equivalente de Randles	46
<i>Figura 22.-</i> Celda de dos electrodos, empleada para caracterizar un capacitor electroquímico.	48
<i>Figura 23.-</i> Difractogramas a) grafito en polvo, b) OG, c) OGF.	51
<i>Figura 24.-</i> Difractograma característico del polioxometalato tipo Keggin PMO ₁₂ .	54
<i>Figura 25.-</i> Termogramas en atmosfera de N ₂ ; a) G-300, b) OG, c) H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ ; de 25°C a 850°C	55
<i>Figura 26.-</i> Espectro Raman a) G-300, b) OG, c) ácido 12-molibdenfosforico	57
<i>Figura 27.-</i> Espectros de infrarrojo a) G-300 (grafito), b) OG (óxido de grafito método de Brodie, c) OGF exfoliado.	59
<i>Figura 28.-</i> Espectro de infrarrojo del ácido 12-molibdenfosforico.	61
<i>Figura 29.-</i> Espectro de infrarrojo del poli (pirrol) Ppy	62
<i>Figura 30.-</i> Micrografías SEM a) G-300, b) OG, c) OGF y d) láminas de OGF	63
<i>Figura 31.-</i> Micrografías SEM del ácido 12-molibdenfosforico	64
<i>Figura 32.-</i> Difracción de rayos X de materiales híbridos a) OGF, b) PMO ₁₂ , c) Ppy, d) OGF/PMO ₁₂ , e) Ppy/PMO ₁₂ , f) OGF/PMO ₁₂ /Ppy, g) OGF+(Ppy/PMO ₁₂) h) Ppy/OGF/PMO ₁₂	65

<i>Figura 33.-</i> Espectros de infrarrojo de materiales híbridos sintetizados en disolución a) OGF/PMo ₁₂ , b) Ppy/PMo ₁₂ .	68
<i>Figura 34.-</i> Espectros de infrarrojo de materiales híbridos sintetizados en disolución c) OGF/PMo ₁₂ /Ppy, d) OGF+(Ppy/PMo ₁₂), e) Ppy/OGF/PMo ₁₂ .	69
<i>Figura 35.-</i> Micrografías SEM materiales sintetizados en disolución. a) OGF/PMo ₁₂ , b) Ppy/PMo ₁₂ , c) OGF/PMo ₁₂ /Ppy, d) OGF+(Ppy/PMo ₁₂) y e) Ppy/OGF/PMo ₁₂	73
<i>Figura 36.-</i> Voltamperometria cíclica diferentes velocidades de barrido vs SCE), empleando una solución de 1M de H ₂ SO ₄ : a) OGF, b) OGF/PMo ₁₂ , c) Ppy/PMo ₁₂ , d) OGF/PMo ₁₂ /Ppy, e) OGF+(Ppy/PMo ₁₂), f) Ppy/OGF/PMo ₁₂ .	75
<i>Figura 37.-</i> Normalización de curvas de VC de 20mV/s capacitancias específica (F/g) vs E (V) de materiales híbridos sintetizados en solución.	78
<i>Figura 38.-</i> Difracción de rayos X de los materiales sintetizados por el método interfacial a) OGF, b) PMo ₁₂ ,c) Ppy, d) (PMo ₁₂ /Ppy)I, e) (PMo ₁₂ /Ppy)o, f) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I, y g) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)o.	80
<i>Figura 39.-</i> Espectros de infrarrojo de materiales híbridos dobles sintetizados por polimerización interfacial a) (PMo ₁₂ /Ppy)I, b) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I, c) (PMo ₁₂ /Ppy)o, d) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)o.	82
<i>Figura 40.-</i> Micrografías FE-SEM materiales híbridos sintetizados interfacialmente a) (PMo ₁₂ /Ppy)I, b) magnificación de una sección (PMo ₁₂ /Ppy)I, c) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I, d) magnificación de una sección (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I, e) (PMo ₁₂ /Ppy)O, f) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)O.	85
<i>Figura 41.-</i> Voltamperometria cíclica a varias velocidades de barrido vs SCE, de los materiales híbridos interfaciales empleando una electrólito 1M de H ₂ SO ₄ , a) (PMo ₁₂ /Ppy)I, b) (PMo ₁₂ /Ppy)o, c) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I, d) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)o.	87
<i>Figura 42.-</i> Normalización de curvas de VC de 20mV/s a capacitancias específicas (F/g) vs E(V) de materiales híbridos sintetizados interfacialmente.	90
<i>Figura 43.-</i> Ciclos galvanostáticos de la celda de dos electrodos probada a diferentes intensidades de corriente para el material sintetizado en disolución a) OGF+(Ppy/PMo ₁₂) y el material sintetizado interfacialmente b) (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)o.	92

Figura 44.- Diagrama de Nyquist de los capacitores electroquímicos empleando materiales OGF+(Ppy/PMo₁₂) (curva roja) y el (OGF/PMo₁₂/Ppy)_o (curva roja) en 1M de H₂SO₄..... 96

Figura 45.- Ciclabilidad de los condensadores electroquímicos a 20mA de intensidad de corriente. 97

Figura 46.- VC a 20mV/s normalizada a A/g vs E(V) de condensadores OGF+(Ppy/PMo₁₂) (curva roja) y el (OGF/PMo₁₂/Ppy), empleando 1M de H₂SO₄ como electrólito. 98

ÍNDICE DETABLAS

Tabla 1.-Ventajas y desventajas de cada uno de los métodos de obtención de grafeno.....	17
Tabla 2 : Elementos de fase constante.....	47
Tabla 3 : distancias interplanares de óxido de grafito según el método empleado en la oxidación.	51
Tabla 4 : Valores de distancia interplanar, tamaño de cristalito y de números de capas de grafito, calculados a partir de los picos de difracción de materiales como el G-300, OG, OGF.	52
Tabla 5 : Absorción de Infrarrojo para materiales, G-300, OG, OGF, y POM.....	59
Tabla 6 : Absorción de infrarrojo característica de la molécula PMo_{12} , en cm^{-1}	61
Tabla 7 : Absorción de infrarrojo característica de poli (pirrol), en cm^{-1}	62
Tabla 8 : Espectros de absorción en infrarrojo de los materiales híbridos en cm^{-1}	70
Tabla 9 : Capacitancias específicas obtenidas a varias velocidades de barrido de los materiales híbridos en disolución.	77
Tabla 10 : Bandas de absorción en infrarrojo de los materiales híbridos interfaciales en cm^{-1}	83
Tabla 11 : Capacitancias específicas (F/g) de los materiales híbridos interfaciales a varias velocidades de barrido.....	89
Tabla 12 : Valores de densidad de energía y densidad de potencia para los condensadores electroquímicos $\text{OGF}+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$ y $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})_o$	93

TABLA DE ABREVIATURAS

ADI	Agua desionizada
AEE	Sistemas de almacenamiento de energía
ATR	Reflectancia total atenuada
CE	Capacitor electroquímico
CEDC	Capacitor electroquímico de doble capa
Cesp	Capacitancia específica
CPE	Elemento de fase constante
CVD	Deposito químico en fase de vapor
DCE	Doble capa electroquímica
EDS	Análisis de elementos
EHP	Plano externo de Helmholtz
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
ESR	Resistencia interna equivalente
FE-SEM	Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
FWHM	Anchura total de la mitad del pico de difracción de rayos -X
G-300	grafito en polvo malla 300
HFCV	Vehículo híbrido a base de celda de combustible
IHP	Plano interno de Helmholtz
OG	Óxido de grafito
OGF	Multicapas de óxido de grafeno
OGFE	Óxido de grafeno reducido electroquímicamente
OGFQ	Óxido de grafeno reducido químicamente
OGFT	Óxido de grafeno reducido térmicamente
POM	Polioxometalato
Ppy	Poli(pirrol)
Py	Monómero de pirrol
RAMAN	Espectroscopia RAMAN
RE	Electrodo de referencia
SCE	Electrodo de referencia calomel saturado
SEM	Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo
TGA	Análisis Termogravimétrico
VC	Voltamperometría cíclica
WE	Electrodo de trabajo
XRD	Difracción de rayos -X

RESUMEN

En los condensadores electroquímicos su principal inconveniente es su baja densidad de energía comparada con las baterías, por lo tanto, en esta investigación hemos explorado un concepto de material híbrido triple para mejorar la densidad de energía de este dispositivo. Hemos sintetizado materiales híbridos por dos diferentes métodos; La polimerización interfacial y en disolución. En ambos casos, se utilizó el ácido 12 molibdenfosforico (PMo12) como oxidante para la polimerización del pirrol, y se añadió óxido de grafeno multicapas (OGF) el cual fue obtenido por el método de Brodie.

Todos los materiales híbridos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), y espectroscopia RAMAN, mientras que las propiedades electroquímicas fueron evaluadas mediante voltametría cíclica (VC), usando una configuración de media celda y 1M de H₂SO₄ como electrólito. La capacitancia específica fue calculada a partir de CV, obteniendo valores arriba de 117F/g a 20mv/s, para híbridos sintetizados por polimerización interfacial, 114F/g a 20mV/S para la polimerización en disolución. Es importante señalar que solo OGF mostro valores de 41F/g.

Los materiales híbridos que presentaron capacitancias altas fueron evaluados como electrodos en celdas para condensadores electroquímicos ensambladas con dos electrodos usando una configuración simétrica, Estas celdas fueron caracterizaron por ciclos galvanostáticos hasta una intensidad de corriente de 20 mA obteniendo valores de 18.29F / g y 23.54F / g para celdas ensambladas con materiales de electrodos mediante síntesis interfacial y en disolución, respectivamente.

ABSTRACT

The main disadvantage of the electrochemical capacitors is related to its low energy density compared to batteries, In this study we explore a threefold hybrid material concept to enhance the energy density of the device. We have successfully synthesized these hybrids by two different methods, the interfacial and solution polymerization. In both cases, 12 molybdophosphoric acid (POM) was used as oxidant for pyrrole polymerization, and multi-layer graphene oxide (OGF) obtained by the method of Brodie was added.

All hybrid materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and RAMAN spectroscopy. Whereas the electrochemical properties were evaluated by voltammetry cycles (CV), using a half-cell configuration and 1M H₂SO₄ as the electrolyte. The specific capacitance was calculated from CV, obtaining values up to 117 F/g to 20mV/s for hybrids synthesized by interfacial polymerization, and 114F/g to 20mV/s for the polymerization in solution. It is important to point out that only OGF showed values of 41 F/g.

The best hybrid materials were tested as electrodes in electrochemical capacitors cells assembled with two electrodes using a symmetric configuration. These cells were characterized by galvanostatic cycles up to a current of 20 mA obtaining values of 18.29F/g and 23.54F/g for cells assembled with electrode materials made with interfacial and bulk synthesis, respectively.

INTRODUCCIÓN

El empleo de combustibles fósiles para el transporte y generación de energía eléctrica, está acelerando el cambio climático, debido a que estos procesos liberan grandes cantidades de CO₂, el cual es proporcional al incremento de la población mundial que demanda más energía para su comodidad, o transporte.

Esto ha incrementado el desarrollo e implementación de tecnologías en energía renovable, como son los: aerogeneradores y los paneles fotovoltaicos. Estos dispositivos aprovechan fuentes renovables de energía, como: la radiación solar y la fuerza del viento, para generar energía eléctrica. Dada la naturaleza intermitente de estas fuentes renovables; sistemas de almacenamiento de energía son necesarios, para garantizar la provisión de energía en momentos en los que no existe producción electricidad, o en su caso es muy baja (ej. noches o días nublados en el caso de paneles fotovoltaicos). Entre los diversos sistemas de almacenamiento de energía, el más dominante es el almacenamiento de energía electroquímica (AEE) clasificados en: baterías, y condensadores electroquímicos (CE)[1].

Las diferencias existentes entre las baterías y CE, radican en que las baterías son dispositivos de alta densidad de energía es decir, almacenan más energía por unidad de masa que los CE. En las baterías, ocurre movimiento de carga y de materia entre sus electrodos (reacciones farádicas), debido a estos cambios físicos ocasionados por los procesos de carga y descarga, estos dispositivos limitan su vida de ciclado. Mientras tanto en los CE, el almacenamiento de carga, se realiza de manera electrostática (reacciones no farádicas) mediante procesos de doble capa electroquímica (DCE), en la interface electrodo-electrolito. De esta manera los CE logran tener 1 o 2 órdenes de magnitud mayores, en densidad de potencia (W/kg) que las baterías. En cambio, se sacrifica su densidad de energía (5-10 Wh/kg), la cual es más baja que para las baterías comunes (100-250 Wh/Kg para baterías de iones de litio). Otra ventaja es el hecho de que la densidad de energía puede ser cargada y descargada en cuestión de segundos, mientras que las baterías de iones litio tardan minutos en almacenar la carga y liberarla. Por otra parte, los CE presentan ciclos de vida de 2-3 órdenes de magnitud mayores que las baterías [1, 2]. Los CE se emplean en aplicaciones donde se requiere una carga y

descarga rápida de la energía, y ciclos de vida largos como son: en el funcionamiento de un ascensor o bien en el frenado y aceleración de vehículos eléctricos híbridos.

Los CE han experimentado un avance en su densidad energética, debido a la aplicación de nanomateriales en sus electrodos. Estos materiales presentan propiedades físicas y químicas distintas que materiales comunes, debido al tamaño de sus componentes en escala nanométrica, por ejemplo cuando se incrementa el área superficial se favorecen procesos electroquímicos, conductividad eléctrica, resistencia mecánica etc. [3]. Entre los materiales nanoestructurados de carbono, se encuentra el grafeno que es empleado en el almacenamiento de energía electroquímica, debido a sus características específicas teóricas como: movilidad de electrones ($15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), y un área superficial expuesta ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) [4] que incrementa el fenómeno no-farádico de la DCE y mejora la densidad de potencia (W/Kg). La oxidación química de grafito, es empleada para obtener capas de óxido de grafeno las cuales contienen gran cantidad de grupos funcionales, que ayudan en el contacto en la interface electrodo / electrolito y su dispersión en soluciones acuosas, obteniendo así mayores áreas superficiales [5]. Sin embargo, estos grupos funcionales, limitan la conducción de electrones ya que interrumpen la red conductora del grafeno [6].

Por otro lado, la introducción de procesos pseudocapacitivos (reacciones farádicas) en matrices de carbono, incrementa la densidad de energía (Wh/kg). Los polímeros intrínsecamente conductores poli(anilina), poli(pirrol)) involucran procesos farádicos, la desventaja de los polímeros intrínsecamente conductores, es que sufren cambios de volumen debido al dopaje y desdopado de iones (carga-descarga), estos cambios de volumen ocasionan una falla mecánica en la estructura del polímero durante el ciclado prolongado [7]. Por lo tanto, los polioxometalatos (POM's) son una alternativa, a emplear como materiales en CE ya que contribuyen con procesos farádicos, y proveen una mayor estabilidad durante procesos de ciclado cuando se somete a carga y descarga. En especial, los POM's tipo Keggin, los cuales presentan tres pares redox que contribuyen al incremento de la pseudocapacitancia [8, 9].

El desarrollo de un nuevo material de electrodo para CE, que posea una alta densidad de energía, sin sacrificar la densidad de potencia, es el objetivo en este trabajo para ello se han creado materiales híbridos triples basados en grafeno, empleando al polioxometalato tipo Keggin (PMo_{12}), como oxidante del poli (pirrol). Esto se traduce, en la mejora del desempeño de los condensadores electroquímicos en términos de capacitancia específica (F/g) y ciclabilidad.

Para ello, se sintetizó óxido de grafito (OG) por el método de Brodie[10], que se redujo térmicamente a 200°C (OGF). Se empleó la polimerización en disolución e interfacial, para crear materiales híbridos, empleando una solución de monómero de pirrol a la cual se dispersó ultrasonicamente el OGF y posteriormente se agrega el PMo_{12} como oxidante. Los materiales híbridos triples obtenidos, de ambas síntesis fueron evaluados morfológica (SEM), físico-química (FTIR, y XRD) y electroquímicamente (VC). En una celda de condensador electroquímico, se evaluaron por ciclos galvanostáticos de carga /descarga y EIS, los mejores materiales de ambas síntesis que presenten un incremento en la capacitancia específica.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

En este apartado se describen los distintos mecanismos de almacenamiento en capacitores electroquímicos, así como los antecedentes relacionados a la capacitancia específica, energía, y potencia. Se describen también las propiedades relacionadas a los compuestos a emplear en la síntesis del material híbrido.

1.1 Capacitores electroquímicos

Los condensadores electroquímicos (CE) constan de dos electrodos, un separador (material permeable al electrolito, pero aislante o con conductividad iónica) y un electrolito [7, 11, 12]. Los carbones mesoporosos, óxidos de metales de transición, y polímeros intrínsecamente conductores son algunos materiales que se estudian en la aplicación de electrodos para capacitor electroquímico [7, 12, 13].

Las diferencias básicas entre las baterías y los CE se encuentran en sus mecanismos de almacenamiento de carga. Típicamente las baterías están diseñadas para proporcionar una alta densidad de energía (ver figura 1) debido a la masa contenida en sus electrodos, la cual se transforma en energía mediante reacciones farádicas. Estas reacciones no siempre son reversibles presentando degradación de la masa en los electrodos (p. ej. cuando la batería se somete a carga y descarga constantemente). Debido a esto las baterías presentan limitaciones en su vida de ciclado y tasas de carga / descarga lentas, lo que se traduce en una densidad de potencia limitada (ver figura 1) [1, 14].

Por otra parte, los CE presentan una vida de ciclado superior que se mide en cientos de miles de ciclos de carga-descarga, de 2-3 órdenes de magnitud superiores a las baterías. La diferencia de la vida de ciclado de estos dos dispositivos se debe a los diferentes mecanismos de almacenamiento de carga empleados, como la capacitancia de doble capa electroquímica (DCE) o pseudocapacitancia redox, (reacciones farádicas) y ambas ocurren en la interface electrodo–electrolito[1, 14].

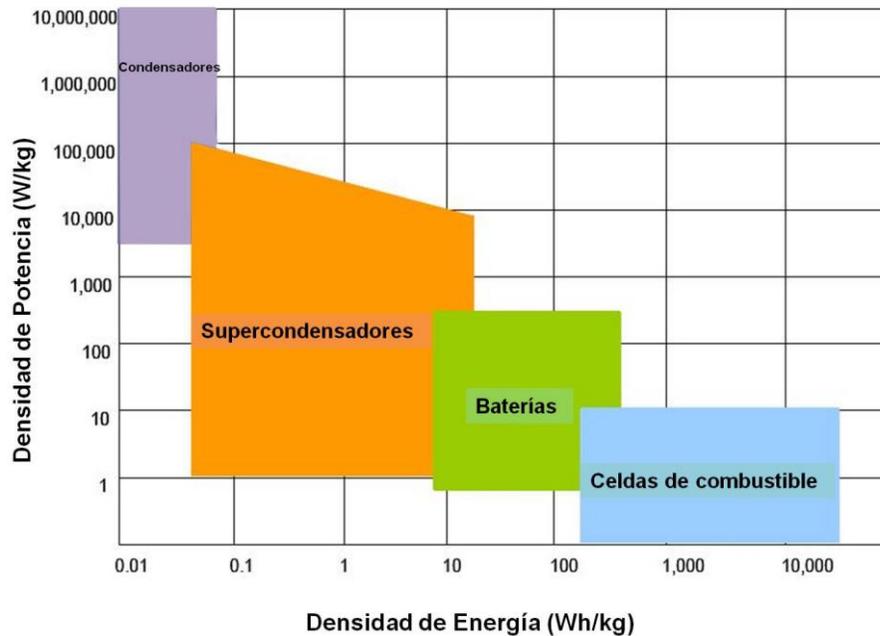


Figura 1 .- Diagrama tipo Ragone, en donde se presenta la comparación de la densidad de potencia vs densidad de energía de diversos dispositivos para almacenamiento de energía eléctrica[14].

Los CE se dividen en dos principales grupos: *capacitores electroquímicos de doble capa electroquímica (CEDC)*, *capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia redox*. Estos dos mecanismos incrementan la densidad de potencia de 1-2 órdenes de magnitud trabajando en conjunto; pero sacrificando su densidad de energía [11, 12]. Los CE quedan limitados en densidad de energía con un valor típico en el rango de 5-10, pero proporcionan la capacidad de almacenar y liberar esta energía en un marco de tiempo de segundos. Mientras tanto las baterías de Iones-Li pueden cargar y descargar 100-250 Wh/kg en cuestión de minutos o más [11, 12].

Los capacitores electroquímicos, se pueden acoplar a múltiples procesos donde se requieran una gran potencia en un corto periodo de tiempo. Por ejemplo, cuando se habla de transporte, los vehículos híbridos a base de celdas de combustible (genera energía eléctrica a partir de gases H_2 y O_2) y un motor eléctrico, conocidos por sus siglas en inglés HFCV (Hybrid Fuel cell Vehicle) demandan una alta potencia en un corto período de tiempo para la transmisión mecánica (en la aceleración del vehículo y desaceleración). Esta potencia es aproximadamente dos veces la potencia media durante el ciclo de conducción[15].

Los capacitores electroquímicos se han implementado: en sistemas de energía ininterrumpida, iluminación, o en instalaciones remotas con fuentes de alimentación de energía proveniente de generadores eólicos y celdas solares. Estos dispositivos presentan el gran inconveniente de entregar la energía intermitentemente (debida a causas como el día o la noche, soleado o nublado); en este caso, se coloca un banco de capacitores electroquímicos el cual sirve para mantener y rectificar el voltaje complementando así a las baterías como sistemas de almacenamiento. También son empleados para elevar la carga que puede generar una celda de combustible de hidrógeno, ya que al momento de arranque la celda tarda en proporcionar el voltaje máximo de operación; donde el capacitor electroquímico suministra la energía mientras la celda llega a su potencia máxima[15, 16].

En algunas aplicaciones, los capacitores electroquímicos podrían sustituir a las baterías por su rápida carga y descarga, siempre y cuando se mejore la densidad energética. Esto hace atractivo su uso en aplicaciones como teléfonos celulares, cámaras, y computadoras. La comercialización de estos dispositivos se ha logrado por compañías como *Maxwell Technologies*, quienes fabrican capacitores electroquímicos, con materiales de carbono activado y electrolitos orgánicos. Estos dispositivos se basan en el mecanismo de carga de la doble capa electroquímica (DCE) alcanzando potenciales de operación de 125.5 V, como el modulo Maxwell que se muestra en la figura 2.



Figura 2.- Módulo de capacitores electroquímicos de 125Volts Maxwell Technologies.

1.1.1 Capacitores electroquímicos de doble capa

En principio los electrodos de CE cuando se sumergen en un electrolito generan una doble capa electroquímica (DCE). Sin embargo, los condensadores electroquímicos de doble capa

(CEDC) se caracterizan por incrementar este proceso de DCE, debido al material activo contenido en sus electrodos (carbono activado, carbono mesoporoso, nanoestructuras de carbono), los cuales poseen un área superficial alta que permite un mayor alojamiento de iones del electrolito sobre la superficie del material activo, incrementando así el fenómeno de la doble DCE, ver ánodo y cátodo poroso figura 3.

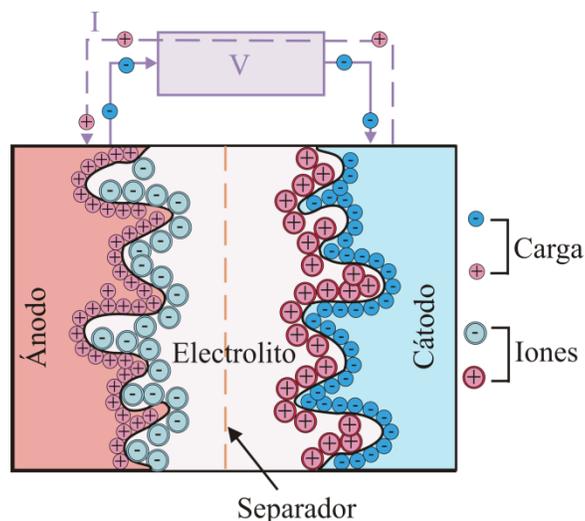


Figura 3.- Esquema de un capacitor electroquímico, electrodos de carbono poroso ánodo y cátodo, separador y electrolito [12, 14]

Los CEDC almacenan carga por procesos electrostáticos (reacciones no-farádicas), los cuales ocurren en la interfase entre electrodo electrolito. Cuando se aplica un potencial entre los electrodos del CEDC, se genera un exceso de electrones en el cátodo y una ausencia en el ánodo. Mientras esto ocurre, los iones que se encuentran en el electrolito se difunden a través del separador generando una acumulación de iones positivos donde se encuentra la carga negativa, y iones negativos donde se genera la carga positiva, ver figura 3[1, 11, 13]. cuando se deja de aplicar un potencial, este arreglo de iones y electrones se mantiene electrostático y se le conoce como doble capa electroquímica (DCE), este ordenamiento de iones ocurre en un tiempo cercano a los 10^{-8} s y es mucho más rápido que muchas reacciones redox (10^{-2} - 10^{-4} s) [13].

Para entender los procesos de almacenamiento en la doble capa electroquímica se describen los modelos de esta. Por ejemplo el primer modelo trató a la DCE desde un punto de vista de un condensador basado en un modelo físico en el que una capa de iones es adsorbida a la superficie de un metal (figura 4), este modelo se atribuye a Helmholtz en 1879. En este modelo, la interfase entre el electrodo y el electrolito se genera una diferencia de potencia que ocasiona un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente y sobre la superficie del electrodo se forma una capa de carga electrostática llamada 'capa de Helmholtz', ya sea por adsorción de iones o moléculas, o por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución [17, 18].

Años más tarde, Gouy y Chapman (1910-1913) aportaron una serie de modificaciones al modelo de Helmholtz, este modelo supone una capa difusa (masa de electrolito) en la que los iones de la solución son atraídos por la superficie cargada con una fuerza inversamente proporcional a la distancia a la misma, sin llegar a formarse una capa rígida. Esto resulta en una variación exponencial del potencial [17, 18].

El modelo de Stern (1924) es una combinación de los dos modelos anteriores (Gouy-Chapman) resultando el más completo; Stern considera que los iones más cercanos a la superficie son atraídos fuertemente por la misma, formando una capa rígida, mientras que los más alejados quedan menos retenidos, resultando en una variación lineal del potencial en la doble capa de Helmholtz y una variación exponencial en la doble capa difusa.

Posteriormente, Grahame (1940) distingue dos planos de iones: el plano interno de Helmholtz (IHP), en el cual se encuentra el plano más cercano que contiene los aniones fuertemente adsorbidos a la superficie del metal y, el plano externo de Helmholtz (EHP), zona de máximo acercamiento de los iones solvatados, seguido por la región difusa o capa difusa. Ambos planos se pueden observar en la figura 4 [17-19].

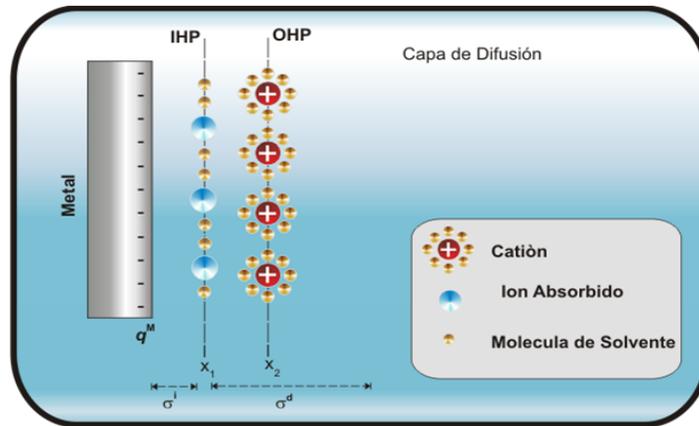


Figura 4.- Modelo de la DCE contribución de Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern y Grahame.

En los electrodos de los CEDC, se emplean materiales como el carbón activado, carbón mesoporoso, y otros materiales de carbono nanoestructurados, como: nanotubos de carbono y el grafeno, los cuales se caracterizan por su alta área superficial ($200\text{m}^2/\text{g}$ para nanotubo de carbono), los cuales incrementa la DCE obteniendo mayores densidades de energía, debido a una rápida respuesta a los cambios de potencial, lo que se traduce en una mayor velocidad de carga y descarga [12].

Para calcular la capacitancia de los CEDC, o sea la cantidad de carga que almacenan en sus electrodos, se emplea la ecuación 1.1:

$$C = \frac{Q}{V} \quad 1.1$$

donde Q es la carga que es capaz de almacenar el condensador (culombio) y V la diferencia de potencia aplicada (voltios) y la C capacitancia expresada en (Faradios). Debido a que un CEDC consta de dos electrodos, la capacitancia puede ser expresada por la ecuación 1.2, donde C_{DCE1} y C_{DCE2} son las capacitancias de los dos electrodos del capacitor electroquímico, y $C_{condensador}$, es la capacitancia total del dispositivo [20, 21].

$$\frac{1}{C_{condensador}} = \frac{1}{C_{DCE1}} + \frac{1}{C_{DCE2}} \quad 1.2$$

Además de la capacitancia, el comportamiento de un capacitor electroquímico también está caracterizado por la máxima cantidad de energía que es capaz de almacenar (ecuación 1.3), y el máximo potencial suministrado (ecuación 1.4), magnitudes que se determinan a partir de las siguientes ecuaciones:

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

$$P = \frac{V^2}{4ESR} \quad 1.4$$

C es la capacitancia del supercondensador, V el voltaje de trabajo empleado en el CEDC, ESR la resistencia en serie equivalente del dispositivo electroquímico, que es la suma de la resistencia intrínseca de los electrodos, la resistencia de contacto entre los electrodos y colectores de corriente, y la resistencia iónica del electrolito (dificultad de los iones para acceder a los poros del electrodo y para difundir por el material separador) [22]. Los valores de E y P suelen ser expresados por unidad de masa y son denominados densidad de energía E_D y densidad de potencia P_D . Entonces estas variables son expresadas en Wh/Kg y W/Kg respectivamente.

1.1.1.1 MATERIALES DE ELECTRODOS CON PROCESOS DE DCE

El carbono es uno de los elementos más abundantes en el planeta, ya que está presente en todas las formas de vida conocidas. El carbono forma tres tipos de hibridaciones, la hibridación sp^3 , la hibridación sp^2 y la hibridación sp . Las cuales dan forma a alotropías de carbono o de estructuras químicas diferentes, entre las cuales se puede encontrar al grafito (sp^2), carbón activado (sp^2, sp^3), el diamante (sp^3), grafeno (sp^2), nanotubos de carbono (sp^3), fullereno, etc.[23].

Los materiales como el carbón activado, presentan buena resistencia a la corrosión, fácil procesabilidad y áreas superficiales específicas de 350 hasta 1200 m^2/g con diámetros de poro de 0.75 y 2 nm, sin embargo estas áreas superficiales son el límite en estos materiales ya

que obtener $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ representa un costo elevado de producción. Cuando estos carbones se emplean en electrodos de CE, presentan capacitancias específicas de 320 F/g . Sin embargo, los diámetros de poro ($0.75 - 2 \text{ nm}$) pueden dejar atrapados iones de electrolito (H_2SO_4), retardando los procesos de descarga. Por eso, es necesario emplear materiales con estructura ordenada (Ej.: cilíndrica, nanotubos de carbono o lineal, grafeno), la cual facilite la adsorción y desorción de los iones (carga-descarga) [7, 21].

Los nanotubos de carbono tienen un área superficial específica relativa limitada de $< 500 \text{ m}^2/\text{g}$ la cual restringe su uso en aplicaciones de alta energía, además de tener un alto costo de producción [7]. El grafito está compuesto de un apilamiento de monocapas de grafeno (ver figura 5), el grafeno tiene un área superficial específica teóricamente de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ en una sola lámina de grafeno. Sin embargo esta área superficial depende altamente del número de capas de grafeno que se pueden obtener. Por ejemplo, con forme se tenga más capas de grafeno el área superficial disminuye.

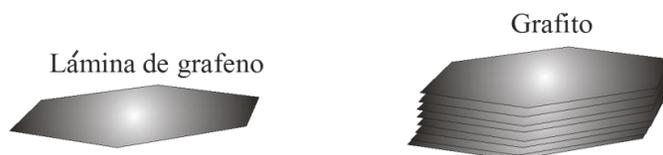


Figura 5.- Esquema lámina de grafeno y estructura de materiales grafiticos

1.1.2 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia

Los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, también llamados Pseudocapacitores, capacitores redox [11]. Poseen un mecanismo de almacenamiento de cargas basado en reacciones farádicas involucrando el material del electrodo en la interface del electrodo-electrolito, en la que ocurre una transferencia de electrones por oxidación en un electrodo y una reducción en el otro y que es proporcional a la intensidad de corriente medida en el electrodo (ver figura 6). Sin embargo, estos condensadores no están exentos de presentar reacciones no-farádicas generando una DCE por el simple hecho de sumergirlos en un electrolito. En la interface electrodo-electrolito ocurren tres interacciones moleculares que genera la pseudocapacitancia: las reacciones redox, la adsorción de iones, y la intercalación-

des intercalación, los dos últimas interacciones ocurren en el material activo de electrodo pero sin llegar a la transformación completa del material activo [24].

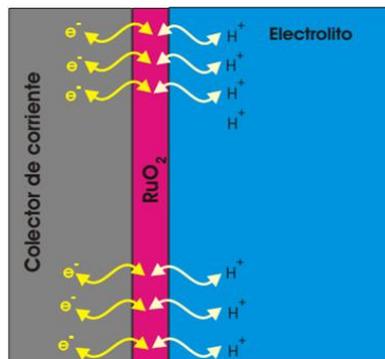


Figura 6.- Esquema del proceso pseudocapacitivo; colector de corriente de grafito (gris), Material activo de capacitor electroquímico RuO₂ (rojo), Iones del electrolito (azul)[13].

En la DCE, por 1 átomo o molécula adsorbida en un área superficial disponible de un electrodo, se pueden encontrar aproximadamente 0.18 electrones a un potencial de 1V. Mientras tanto, en materiales con procesos redox involucran de 1 o 2 electrones por un átomo o molécula de reactivo electroactivo. Por lo tanto, la pseudocapacitancia puede ser 10 veces mayor que DCE [25, 26].

1.1.2.1 MATERIALES DE ELECTRODO CON PESUDOCAPACITANCIA

Entre los materiales que presentan procesos pseudocapacitivos ó farádicos, se encuentran los óxidos e hidróxidos de metales de transición, por ejemplo: RuO₂, CoOx, NiOx y MnO₂, y los polímeros conductores intrínsecos, como poli (anilina) (PAni), poli (pirrol) (Ppy), y derivados del tiofeno. Varios trabajos han empleado a PAni y Ppy como materiales activos de electrodo en condensadores electroquímicos, proporcionando capacitancias específicas de 90F/g y 50F/g respectivamente [27]. Capacitancias específicas de 1,580 F/g se han alcanzado empleando al RuO₂ como material activo de electrodo de CE. Sin embargo, este material no es muy abundante en el planeta, lo que incrementa su costo de obtención y producción [12].

Para incrementar la capacitancia se han creado materiales compuestos que involucran, a un óxido metálico, estructuras de carbono ó polímero intrínsecamente conductor. Por ejemplo,

el MnO_2 /nanotubo de carbono, y MnO_2 /PAni, presentaron capacitancias específicas de 385 F/g y 415 F/g respectivamente [28]. Algunos materiales carbonosos (carbón activado, AC), o nanoestructuras de carbono (NTC, nanotubos de carbono) pueden presentar procesos farádicos, debido a la oxidación y reducción de grupos funcionales oxigenados ($\text{C}=\text{O}_2$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$). Estos grupos funcionales pueden anclarse a la superficie activa del carbono, durante procesos de purificación con ciertos ácidos o soluciones que otorguen un grupo funcional específico [26, 29].

1.1.3 Capacitores electroquímicos híbridos

Los capacitores electroquímicos híbridos, usan dos electrodos de materiales diferentes. Por ejemplo, uno con materiales activos que incrementan la DCE, y otro con materiales activos con pseudocapacitancia. De acuerdo a la configuración, o al orden en que los de materiales activos están presentes en sus electrodos, se pueden clasificar en tres grupos: los que contienen materiales compuestos, los híbridos asimétricos y los híbridos tipo batería (ver figura 7). Estos capacitores electroquímicos se crearon para incrementar tanto la capacitancia intrínseca de los materiales de electrodo, como el potencial de operación, lo cual se ve reflejado en la densidad energética (Ec. 1.3) y de potencia (Ec. 1.4) del dispositivo. A continuación se describen cada tipo de capacitor electroquímico híbrido [20].

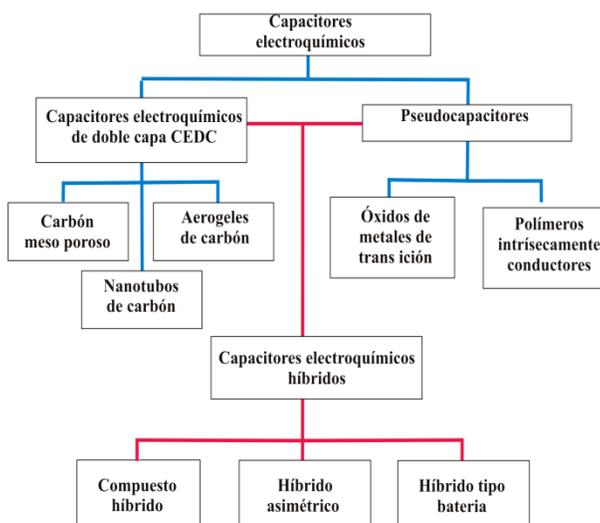


Figura 7.- Clasificación de CE por los materiales empleados en los electrodos [20]

a) híbrido compuesto: El material activo de ambos electrodos es un material compuesto de materiales de carbono (CA, NTC, grafeno), que proporciona DCE, y un polímero intrínsecamente conductor ó óxidos metálicos, que proporciona tanto DCE como un comportamiento pseudocapacitivo [11].

b) híbrido asimétrico: Consta de un electrodo negativo con materiales de carbono que proporcionan la DCE y un electrodo positivo con un polímero intrínsecamente conductor u óxido metálico que proporciona tanto un comportamiento pseudocapacitivo como de DCE. En esta clasificación entran también los capacitores electroquímicos armados con un polímero dopado en tipo n y otro dopado en tipo p [20].

c) híbrido tipo batería: Al igual que los capacitores electroquímicos híbridos asimétricos, usa dos electrodos de materiales diferentes, uno con materiales específicamente empleados en baterías como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, y en el otro con materiales de carbón. Esta configuración combina la alta energía de las pilas y la gran potencia de los capacitores electroquímicos [30].

1.1.4 Electrolitos

Los electrolitos permite la transferencia de carga a través de iones en CE, existen dos tipos de electrolitos que se han empleado en la operación de CE: los orgánicos y los acuosos. El voltaje máximo de operación de un CE está determinado, entre otros factores, por el electrolito empleado. Este potencial es de 1.23V para electrolitos acuosos y de 2.7 a 3V para electrolitos orgánicos [30].

Entre los electrolitos orgánicos más empleados en CE se encuentra una disolución de tetraetilamonio tetrafluoroborato $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ como la sal, y acetonitrilo $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$ como el disolvente, el cual se puede operar hasta 3V. Los electrolitos acuosos limitan el voltaje de operación a 1.23V, pero presentan una alta conductividad iónica (0.8 S/cm^2 para 1M de H_2SO_4). Además, generalmente son económicos e exigen menos preparación y fácil almacenaje. Como ejemplos se mencionan las disoluciones acuosas de H_2SO_4 , Na_2SO_4 ,

KOH, NaCl, LiClO₄, etc [30]. Estas disoluciones tienen que ser empleadas en un CE con una concentración mayor a 0.2 Molar.

También existen electrolitos sólidos poliméricos como el NAFION (membrana intercambiadora de protones). Este es un polímero perfluorado con grupos polares de sulfonato, que en estado hidratado se vuelve un excelente conductor protónico. Los protones que se encuentran disociados a los grupos sulfónicos dentro de la membrana, “brincan” de un sitio ácido a otro, permitiendo la movilidad de los cationes, pero los aniones y electrones quedan bloqueados.

1.2 Grafeno

El grafeno está constituido de átomos de carbono que se unen mediante enlaces covalentes sp² (monocapa de grafito). Estos enlaces crean un patrón regular hexagonal el cual se repite construyendo laminas del espesor de un átomo de carbono (figura 8). El grafeno constituye el bloque principal de construcción para materiales como los: nanotubos de carbono (una lámina de grafeno enrollada) y los fullerenos (lámina de grafeno en forma de esfera). En el año 2004 un grupo de científicos encabezados por A.K. Geim y K.S. Novoselov fueron capaces de obtener e identificar por primera vez láminas individuales de grafeno [31].

El grafeno ha superado a los nanotubos de carbono, debido a sus numerosas investigaciones, sobre sus propiedades fundamentales y aplicaciones prácticas, por ejemplo poseen altos valores de movilidad de portadores de carga, módulo de Young, y un área superficial teórica de 2630 m²g⁻¹ [4]. El grafeno se ha empleado como material para dispositivos de almacenamiento de energía, ya que presentan una alta capacitancia específica de aproximadamente 100 y 200 F/g (sintetizados por CVD y probados en una media celda) [12]. Sin embargo, la principal desventaja es su obtención. La cual consiste en aislar una sola lámina grafeno con el espesor de un átomo de carbono, a partir de materiales grafiticos o de sustratos que contengan carbono mediante un método que no sea muy costoso, y que no involucre altas temperaturas como en el CVD.

Monocapas de Grafeno

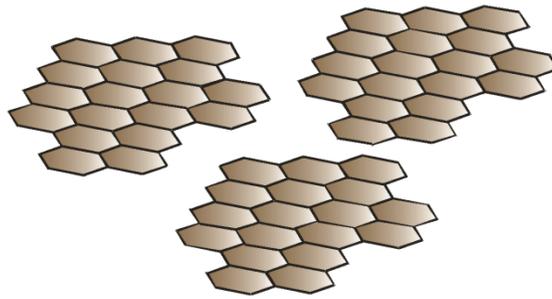


Figura 8.- Esquema monocapas de grafeno

A continuación se describen algunos procesos para obtener grafeno. Existen diversos métodos para obtener el grafeno, tales como: la exfoliación micromecánica, depósito químico en fase vapor (CVD), crecimiento epitaxial, y obtención química de óxido de grafeno (OG).

La exfoliación micromecánica: Se lleva a cabo frotando directamente el grafito contra una superficie (generalmente Si/SiO₂) como si se escribiera, para obtener una lámina de grafeno [32].

Depósito químico en fase vapor (CVD): consta de realizar una pirolisis a una fuente de carbono (un hidrocarburo) en fase vapor, exponiéndolo a un sustrato metálico para producir una monocapa de grafeno [33]. Posteriormente las láminas de grafeno son transferidas del sustrato metálico al sustrato final, y dependerá del uso que se le quiera dar al grafeno (vidrio, carbón).

Crecimiento epitaxial: Se realiza calentando el carburo de silicio (SiC) a temperaturas de 1300-1600°C en vacío. Como la sublimación del Si es mayor que la del carbono, el carbono queda por atrás reordenándose para formar desde 1 capa hasta 100 capas de grafeno, el paso crucial es transferir esta lámina o láminas a un sustrato final [34].

Obtención química de óxido de grafeno: implica la oxidación y posterior exfoliación de grafito en fase líquida, obteniendo láminas de óxido de grafeno (grafeno fuertemente oxidado) que pueden ser reducidas para obtener dispersiones de grafeno.

A continuación en la tabla 1 se describen algunas ventajas y desventajas de los diferentes métodos de obtención de grafeno.

Tabla 1.-Ventajas y desventajas de cada uno de los métodos de obtención de grafeno

Método	Ventaja	Desventaja	Ref.
Exfoliación micromecánica o método de la cinta adhesiva	Se obtienen monocapas de 0.7 a 1nm de espesor, no contiene grupos funcionales, alta conductividad eléctrica	Obtención laboriosa, contaminación por restos de polímero de cinta adhesiva.	[32]
Depósito de vapor químico (CVD)	Obtención de varias capas 1-2 capas (1nm) 5-12 capas (5nm) Alta conductividad	Empleo de altas temperaturas 900-1000 °C, contaminación por los diferentes sustratos empleados	[33, 35]
Crecimiento epitaxial sobre SiC	Obtención de varias capas 1-5 capas (1-3 nm)	Empleo de 1300 a 1600°C bajo atmosfera de vacío, anclaje sobre Si	[34, 36]
Obtención química de óxido de grafeno	1-12 capas (1-10nm) Fácil obtención y dispersión.	Muchos grupos funcionales que disminuyen la conductividad eléctrica del material y decremento del área superficial	[6, 37-41]

El mejor método para la obtención de grafeno es el CVD, ya que permite obtener de 1 a 2 capas de grafeno y menos contaminación del grafeno. Sin embargo, para este trabajo de tesis se optó por el método de oxidación química de grafito para obtener óxido de grafeno, debido a las limitaciones actuales en infraestructura disponible en este proyecto. Dicho procedimiento se detalla en el siguiente apartado.

1.2.1 Método de obtención de grafeno

El óxido de grafito fue preparado hace 150 años por el químico B.C. Brodie [10] posteriormente W.S Hummer y R.E Offeman perfeccionan este método disminuyendo el porcentaje de algunos compuestos e incrementando los tiempos de reacción [42]. Este método involucra una oxidación química del grafito, empleando ácidos como el H₂SO₄, HNO₃ en concentraciones de hasta el 90%. Estos ácidos incorporan grupos funcionales oxigenados que incrementan la distancia entre planos del grafito, debilitando las fuerzas de Van der Waals (fuerzas que mantienen unidos los planos de grafito), logrando así la

separación de los planos de grafito y la obtención del grafeno, el cual es bastante estable en dispersión acuosa y orgánica [12].

En la figura 9, se observa un esquema de la obtención de óxido de grafeno a partir de grafito. Primeramente se oxida el grafito (figura 9, a). Después, se puede optar por la exfoliación térmica (figura 9, b), donde las láminas de grafeno son separadas por la eliminación de grupos funcionales (C-OH, C-H₂, C=O), obteniendo óxido de grafeno térmicamente reducido, OGFTR. Una alternativa a este procesos térmico, puede ser la exfoliación por ultrasonificación (figura 9, c); donde las láminas de óxido de grafeno OGF se separan por vibraciones de ultrasonido anclando grupos funcionales, que mejoran la dispersión en soluciones, pero afectan las propiedades de conducción, y el área superficial del OGF. Por lo tanto, adicionalmente es necesario hacer una reducción del OGF (eliminación de grupos C-OH, C H₂, C=O), ya sea empleando el método de reducción electroquímico OGFER, (figura 9, d), o el de reducción químico OGFQR (figura 9, e) [37, 43].

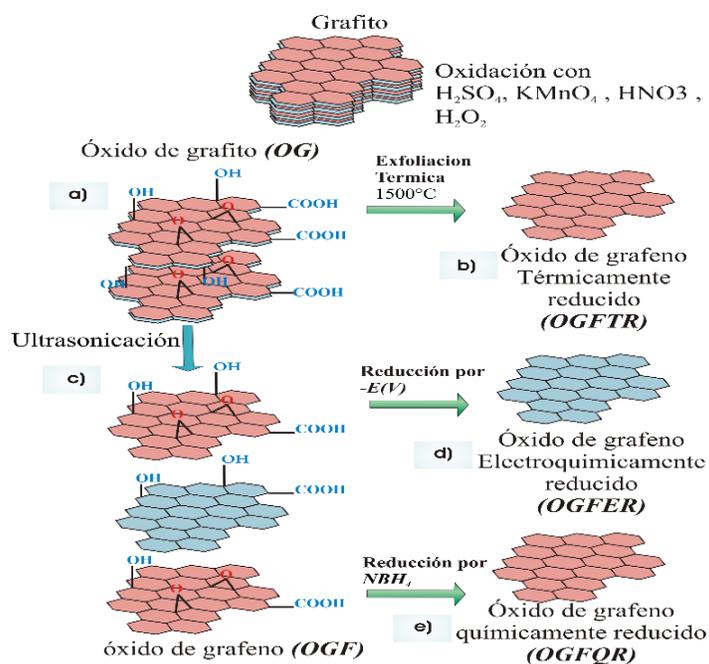


Figura 9.- Obtención de óxido de grafeno, a) óxido de grafito (OG), b) óxido de grafeno reducido térmicamente, c) óxido de grafeno (OGF), d) óxido de grafeno reducido electroquímicamente, e) óxido de grafeno reducido químicamente [37].

El método de oxidación del grafito no es tan efectivo para aislar una sola lámina de grafeno, y se terminan obteniendo óxido de grafeno. Por eso ha existido confusión sobre hasta qué punto un material puede ser considerado grafeno. La revista *Carbon* (volumen 65, 2013) propone la primera nomenclatura para materiales de dos dimensiones con la finalidad de homogenizar la descripción de éstos materiales [44], la cual es como se describe a continuación.

- Grafeno.- Una sola hoja de un solo átomo de espesor estructurada de manera hexagonal, con átomos con enlace sp^2 que no son una parte integral de un material de carbono.
- Grafeno bicapa, grafeno tricapa.- Material laminar 2D, que consiste en 2 o 3 capas de grafeno apiladas bien definidas.
- Grafeno multicapas (MLG).- Material 2D similar a una lámina que consta de un número pequeño contable de capas de grafeno apiladas, de alrededor de 2 a 10 capas.
- Óxido de grafeno (GO).- Grafeno modificado químicamente, preparado por la oxidación y la exfoliación que se acompaña de una modificación oxidativa del plano basal el cual resulta en más de 10 capas de grafeno.
- Óxido de grafito.- Sólido sintetizado por la oxidación de grafito a través de procesos que funcionalizan los planos basales y así aumentan la distancia entre las capas. El óxido de grafito puede ser exfoliado en solución para formar óxido de grafeno (monocapa) o parcialmente exfoliado para obtener óxido de grafeno de pocas capas.

1.3 Polímeros intrínsecamente conductores

Un polímero conductor es un material formado por la unión, de un número grande y variable de unidades iguales denominadas monómeros. Las cuales son enlazados covalentemente con enlaces dobles (C=C), y sencillos que se van alternando hasta formar cadenas muy grandes

de estas uniones. Estos materiales adquieren propiedades electrónicas y ópticas de metales y semiconductores mediante un proceso de dopaje, que introduce portadores de carga (huecos y electrones) en su interior. La introducción de huecos en el polímero o dopaje-p se consigue mediante la oxidación, mientras que la introducción de electrones o dopaje-n se produce por una reducción del material. Este proceso de dopaje se puede llevar a cabo mediante métodos químicos, electroquímicos y fotoquímica. Al polímero conductor se le denomina también *polímero intrínsecamente conductor*, con el fin de diferenciarlo de un material compuesto formado por un polímero aislante y una sustancia conductora (metal o estructuras de carbono) [45, 46].

Los polímeros conductores intrínsecos con dopado tipo-n como: los politiofenos y poli(3-ariltiofeno); y los dopados tipo-p como: poli(anilina) (PAni), poli(pirrol) (Ppy), poli(3-metiltiofeno), o poli(1,5 di aminó antraquinona); se presentan como materiales adecuados para su aplicación en electrodos de capacitores electroquímicos, debido a que los procesos de transferencia de electrones por la oxidación y reducción reversible del material mismo, proporciona un mecanismo de almacenamiento de energía de tipo pseudocapacitivo [17, 18]. Varios trabajos han empleado al PAni y Ppy como materiales activos de electrodo en condensadores electroquímicos, proporcionando capacitancias específicas de 90F/g y 50F/g respectivamente [27].

1.3.1 Métodos de obtención de polímeros intrínsecamente conductores

La polimerización por vía química o electroquímica son los métodos más comunes para obtener polímeros intrínsecamente conductores a gran escala, empleando monómeros como anilina y pirrol, sin embargo existen otros métodos de obtención de polímeros intrínsecamente conductores que a continuación se describirán [45, 46].

Por síntesis directa: Método desarrollado por Shirakawa en 1971. La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El flujo de gas acetileno da lugar a una película brillante de poli (acetileno) [47].

Por oxidación química del monómero: En una disolución monomérica se añade un oxidante, por ejemplo, sales de Fe^{3+} . La presencia de otras sales, mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible. Posteriormente se filtra, lava y seca para obtener el polvo negro [47].

Por oxidación electroquímica: Análoga a la oxidación química, ahora el proceso es heterogéneo y se produce sobre el ánodo de una celda electroquímica. El flujo de una corriente a través de una disolución que contiene un electrolito y un monómero (pirrol, tiofeno, anilina, etc.), da lugar a la generación de una película polimérica sobre el ánodo. En este caso la rapidez de electropolimerización depende directamente del potencial o la corriente aplicada [47].

1.3.1.1 poli(pirrol)

La polimerización del poli(pirrol) implica la apertura del doble enlace del monómero, la cual se da en tres pasos principales, iniciación, propagación y terminación. Dependiendo de la naturaleza del iniciador, se puede llevar a cabo una apertura homolítica en donde se forman los radicales libres, desarrollando así una polimerización por radicales libres (química o electroquímicamente), o una apertura heterolítica, mediante moléculas iónicas o polarizadas, en la cual se forman las especies iónicas, llevándose a cabo así una polimerización catiónica o una polimerización aniónica [46].

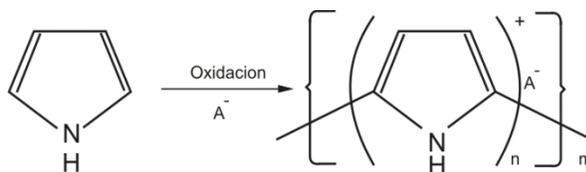


Figura 10.- Ecuación para oxidación del Pirrol.

En la figura 10, A^- es un contraión (dopante catiónico) necesario para balancear la carga en la cadena del polímero. El contenido del dopante es alto y es usualmente incorporado entre los planos intersticiales de las cadenas del pirrol, en los cuales predominan los enlaces α - α .

Una cadena de poli (pirrol) ideal, es aquella en la que sus anillos se alinean frente a frente, y la geometría es tal que el dopante es intercalado entre las cadenas del polímero. El máximo número de los iones del dopante que pueden ser introducidos es uno por cada tres unidades del monómero [45, 46].

La figura 11 muestra la polimerización del Ppy. El primer paso (la oxidación del monómero) es lenta, el acoplamiento radical-radical, la desprotonación y la subsiguiente oxidación, son rápidos. Se cree que la polimerización procede por un mecanismo de acoplamiento radical-radical, en donde la repulsión natural de los radicales es contra restada por la presencia de otras especies, como el solvente, el contraión y el monómero. Entonces, la cadena sigue en crecimiento hasta que la carga sobre la cadena es tal, que un contraión es incorporado. Finalmente, la cadena de polímero excede una longitud crítica con la cual se excede el límite de solubilidad y el polímero es depositado sobre la superficie del electrodo.

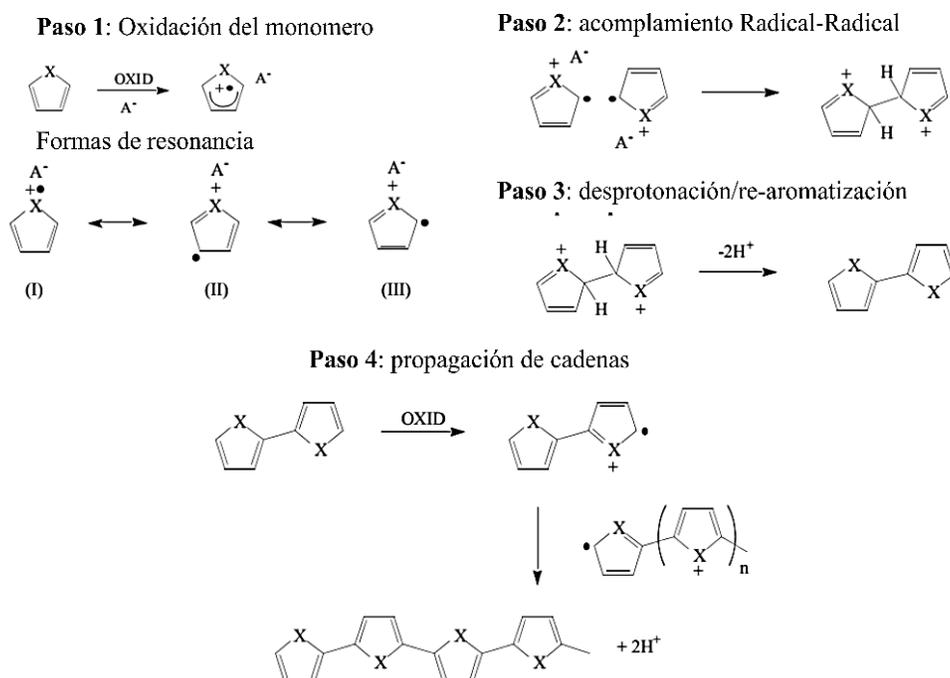


Figura 11.- Esquema de polimerización del poli(pirrol) [46].

1.4 Polioxometalatos

Los metales de transición (M), como el Vanadio (V^{5+}), Molibdeno (Mo^{6+}), Tungsteno (W^{6+}) tienen una facilidad de unirse al oxígeno formando oxianiones poliméricos (polioxoaniones) o mejor conocidos como polioxometalatos (POM's). Estos polioxoaniones se construyen principalmente, por la unión entre de esquinas y bordes de estructuras en forma de octaedros que metales de transición forman con oxígeno (MO_6). El octaedro MO_6 puede formar otras estructuras incluyendo la bipiramidal trigonal, la piramidal cuadrada MO_5 y en forma de tetraedro MO_4 . Los POM tienen una variedad de formas y tamaños con propiedades físicas y químicas notables y se dividen en tres clases:

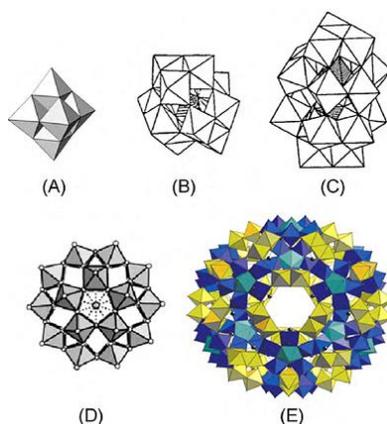


Figura 12.- Estructuras típicas de algunos POMs. Isopolianiones: a) $[Mo_6O_{19}]^n$. Heteropolianiones: b) tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{3-4}$, c) tipo Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^n$, d) tipo Preyssler $[MP_5W_{30}O_{110}]^{14/12}$. Racimos gigantes de polimolibdato de tamaño nanométrico: e) Keplerate $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ [9].

Heteropolianiones; contiene una alta proporción atómica de un tipo de metal de transición como el W, Mo, V, los cuales son etiquetados como “adenda átomos” y pequeñas porciones de otro tipos de átomos llamados “heteroátomo” en los cuales se incluyen al Si, B, P, Te. A menudo Nb, Ta, Re, I, funcionan como adenda átomos, por sus altos estados de oxidación. Por arriba de 60 otros elementos, incluyendo no-metales y metales de transición pueden funcionar como heteroátomo en los principales heteropolianiones. En la figura 12, se muestran las tres principales estructuras relacionadas a los heteropolianiones, tipo Keggin (figura 12, b), tipo Wells-Dawson (figura 12, c) y tipo Preyssler (figura 12, d). Las estructuras

Keggin y Wells-Dawson son las más comunes y más estudiadas, la cuales siguen la estructura de la formula general 1.5 donde X es el heteroátomo (P, Si) y M un no metal (Mo)[9, 48, 49].



Isopolianiones; contienen solo un tipo de iones de metales de transición de la tabla periódica específicamente los Grupos V y los Grupos VI, los cuales tienen una alta valencia. Hasta ahora solo 30 isopolianiones se han obtenido, el Lindqvist (Figura 12, a) y el a-octamolibdato son algunos de ellos, los cuales tienen una formula general 1.6, la cual se ajusta bastante bien a un amplio intervalo de formación de isopolianiones a partir de iones metálicos (Nb, Ta, Mo, y W) y de mezclas de metales del Grupo V y Grupo VI.



Racimos gigantes de polimolibdato de tamaño nanométrico; esta clase de POMs fue descubierto por Müller *et al* en 1995. Formalmente este ion poli-anionico esta estructuralmente formado por enlaces entre 140 octaedros de MoO₆ y 14 bipirámides pentagonales de MoO₆(NO). Una de la estructuras más estudiadas es la de tipo Keplerate que se muestra en la figura 12(e).

Los POM tienen una actividad electroquímica alta, debido a sus procesos redox y muchos de ellos son susceptibles de sufrir una reducción, e incluso varias reducciones sucesivas, llegando a albergar a un número variable de electrones deslocalizados [9].

1.4.1 Estructura Keggin

Los POM tipo Keggin basados en P y Mo, cuenta con una unión de cuatro átomos de oxígeno a un átomo de fosforo formando un tetraedro central de PO₄ (ver figura 13, a). Este sirve de base para anclar en cada uno de sus 4 oxígenos, 3 octaedros de MoO₆ (ver figura 13, b), formando un grupo Mo₃O₁₃. La unión con el grupo Mo₃O₁₃ se realiza compartiendo dos

esquinas de cada octaedro MoO_6 , y los cuatro grupos Mo_3O_{13} son unidos entre sí, compartiendo un borde como se observa en la figura 13 (c). Toda la estructura contiene 40 oxígenos cerrados, los enlaces entre los 12 octaedros y el tetraedro del heteroátomo se realizan mediante átomos de oxígenos, estos enlaces son denominados:

- a) $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$: Enlace oxígeno interno entre Mo_3O_{13} (Unión esquina)
- b) $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$: Enlace oxígeno entre los 4 grupos Mo_3O_{13} (Unión borde)
- c) Mo=O_t : Enlace oxígeno terminal del octaedro MoO_6 .
- d) Mo-O-P : Enlace oxígeno entre el heteroátomo de P y el centro no metálico del MoO_6 .
- e) Mo: centro no metálico del MoO_6 (figura 13, b).
- f) P: heteroátomo del tetraedro PO_4 (figura 13, a).

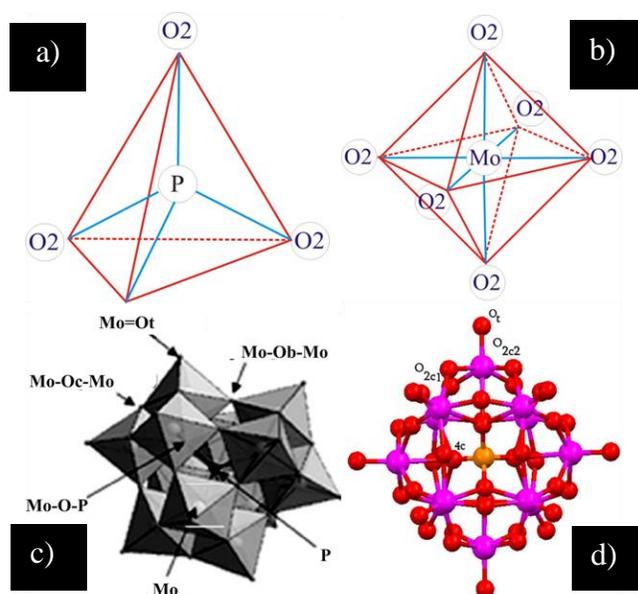
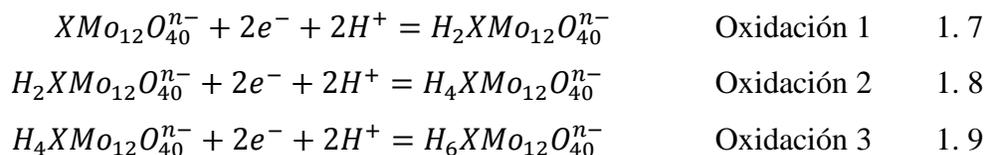


Figura 13.- Heteropolianiones tipo Keggin: a) tetraedro central de la estructura tipo Keggin, b) octaedro de estructura tipo Keggin, c) estructura Keggin armada, d) esquema atómico de la molécula $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, átomos de oxígeno (rojo), átomos de Mo (púrpura) con un átomo central de P (naranja)[50, 51].

Cada enlace tiene una vibración en espectroscopia RAMAN, absorciones de Infrarrojo en FT-IR y dispersiones de rayos-X específicas. La molécula del $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ posee tres pares redox, por lo cual las relaciones de transferencia de electrones pueden ser expresadas en las ecuaciones 1.7, 1.8, 1.9. Estas ecuaciones solo ajustan a POMs base Mo.



Estas reacciones se presentan son visibles electroquímicamente en potenciales de 0.16 V (oxidación 1), 0.32V (oxidación 2), 0.47V (oxidación 3) vs Ag/AgCL.

Los polioxometalatos (POM) tipo Keggin han sido extensivamente empleados en electrocatálisis y actualmente se ve como una opción a emplear como materiales para los electrodos de capacitores electroquímicos [9, 52-54]. En la actualidad se trabaja en anclar estos polioxometalatos a láminas de grafeno mediante interacciones de carácter electrostático o de carácter de enlace covalente [9, 55]. Algunas ideas para emplear a los POMs como materiales de capacitores electroquímicos se basan en anclar POM's tipo Keggin en carbono activado proporcionando capacitancias específicas de 160 F/g y 183 F/g, comparado con 136 F/g que proporciona el carbón activado sin modificar [8, 56]. Cuentas Gallegos *et al* [53] ha logrado la modificación de estructuras de nanotubos de carbono con POM's tipo Keggin, y Kuleza *et al*, aprovecho los tres pares redox del POM y de polímero intrínsecamente conductor, para crear un material de electrodo que mejorara el almacenamiento de carga por pseudocapacitancia en electrodo de CE [57, 58].

El ácido 12-molibdenfosfórico ($H_3PM_{12}O_{40}$) es un oxidante y es considerado como un superácido el cual induce fuertemente la polimerización química del monómero de pirrol. El $H_3PM_{12}O_{40}$ en presencia del pirrol libera oxígenos, transfiriendo electrones los cuales son aprovechados para iniciar y terminar la polimerización del Ppy, creando materiales como el PM_{12} anclados al seno del polímero intrínsecamente conductor [59, 60].

Uno de los objetivos del trabajo de tesis es probar dos métodos de síntesis química de polímeros intrínsecamente conductores, la primera seria modificando la metodología empleada por P. Gómez *et. al*. [59]. En la cual se prepara una solución de monómero de pirrol

y se agrega el $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ como oxidante, obteniendo un precipitado color negro. El otro método es la polimerización química interfacial, básicamente consiste en poner en contacto dos soluciones con distintas fases, una acuosa y otra denominada orgánica esto ocurre debido a que los dos disolventes son inmiscibles tales como agua (fase acuosa) y aceite (fase orgánica). La polimerización tiene lugar en la interfase entre ambas soluciones. La polimerización interfacial permite obtener fibras de polímero de un diámetro de 100 nm y de longitud de micras como los mostrados en las micrografías de la figura 14 [61-63].

Como ejemplo se menciona la metodología de Jiaxin Huang y colaboradores para la síntesis interfacial de polianilina [64], donde se mezcla la fase acuosa con un dopante y un oxidante, empleando persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) disuelto en solución de dopante ácido, tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico, perclórico, acético, fórmico, tartárico, metilsulfónico, etilsulfónico o ácido 4-toluenosulfónico.

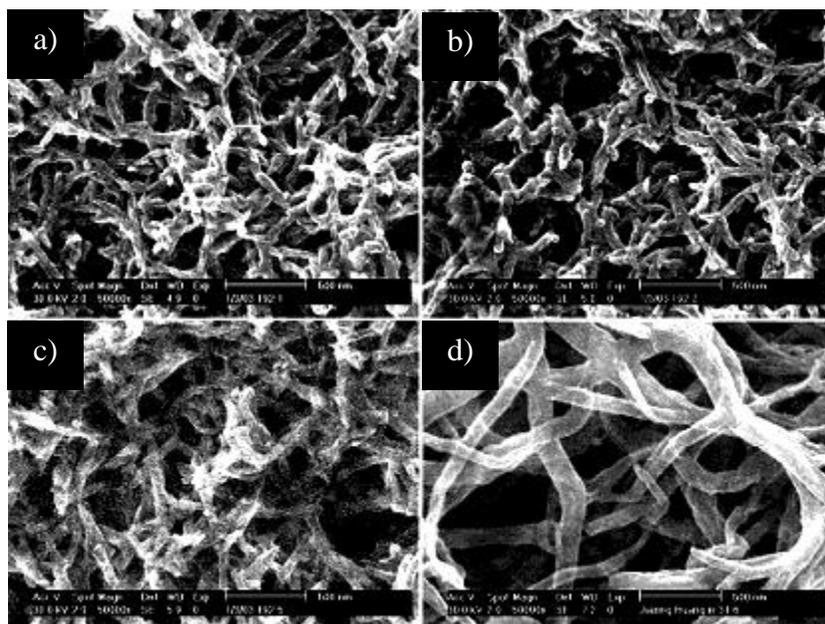


Figura 14- Microscopia electrónica de barrido de nanofibras de polianilina, sintetizadas por método interfacial en agua con diferentes ácidos a) HCL, b) H_2SO_4 , C) HNO_3 , d) HClO_4 [61].

Mientras que en la fase orgánica se prepara anilina que puede ser disuelta en hexano, benceno, tolueno, xileno, dietil éter, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, o-diclorobenceno, cloruro de metileno.

Esta metodología abre un camino para intentar la polimerización interfacial en polímeros electroconductores como el pirrol como por ejemplo Bora 2012 *et. al.* quién realiza un nanocompuesto con poli(pirrol) sintetizado interfacialmente con óxido de grafeno [65]. La idea es cambiar el oxidante común empleado en la fase acuosa con el $H_3PMo_{12}O_{40}$ y disolver al monómero de pirrol en cloroformo.

HIPÓTESIS

Los materiales híbridos triples, obtenidos mediante polimerización en disolución e interfacial, basados en materiales como el: óxido de grafito reducido (OGF), ácido 12-molibdenfosfórico (PMo_{12}) y poli(pirrol), tendrán un mejor comportamiento capacitivo y una mayor estabilidad al ciclado, respecto al que presentan cada uno de los materiales de forma individual, debido al incremento de carga (Q) por el comportamiento a por el material OGF.

OBJETIVO GENERAL

Síntesis y caracterización materiales híbridos triples construidos a partir de óxido de grafito reducido (OGF), PMo_{12} y polímero intrínsecamente conductor, y mejorar el desempeño de los capacitores electroquímicos en términos de capacitancia específica y ciclabilidad.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtención de óxido de grafito, por el método de Brodie y su posterior tratamiento térmico para obtener óxido de grafito reducido (OGF).
- Síntesis de materiales híbridos triples por polimerización en disolución e interfacial, empleando al PMo_{12} como oxidante del pirrol, incorporando al OGF a la estructura del polímero

- Caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales híbridos triples empleando microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia RAMAN; difracción de rayos X (XRD), voltamperometría cíclica (VC), ciclos galvanostáticos de carga-descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).
- Fabricación y caracterización electroquímica de los materiales óptimos como electrodos en capacitores electroquímicos simétricos.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y METODOS

A continuación se detalla la metodología aplicada para la obtención de óxido de grafito, específicamente el método de Brodie, y la síntesis de materiales híbridos, empleando dos metodologías: la polimerización en disolución y la polimerización interfacial.

Se utiliza una nomenclatura para cada material, donde *G-300* es el grafito (Alfa Aesar, pureza de 99.99%, Malla 300), OG el óxido de grafito obtenido por el método de Brodie y OGF el óxido de grafito tratado a 200°C. El ácido 12-molibdenfosfórico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) empleado en las polimerizaciones se denominó PMo_{12} , y al monómero de pirrol (Sigma Aldrich, pureza al 99.9%) se denominó Ppy cuando polimeriza.

2.1 Síntesis de óxido de grafeno

El OG se obtuvo por medio del método Brodie, modificando ciertas condiciones [10]. En un reactor de 4 bocas se agregó 100 mL de ácido nítrico fumante (Sigma Aldrich, $\geq 99.5\%$ grado reactivo) y se enfrió a 0°C. Posteriormente se adicionaron lentamente 5 g de G-300, y 40 g de $KClO_3$ (Fluka, 99.0% grado reactivo) y se dejó reaccionar durante 21 horas con agitación continua a 0°C. Pasado este tiempo, se extrae la suspensión con una pipeta a un vaso de precipitado de 2L con 500 mL de agua desionizada (ADI) a 10°C, este proceso produce una reacción exotérmica. Estabilizada la suspensión, se agrega 500 mL más de ADI, y se deja reposar por 36 horas. Transcurrido este tiempo, la parte sólida de la suspensión precipita, facilitando la decantación de la fase líquida. Posteriormente se añade 1L de ADI con el fin de incrementar el pH a 3 o 4, ya que la membrana de filtración puede ser dañada por el ácido. La filtración se llevó a cabo empleando en un matraz kitasato, un embudo buschner, y una membrana de nylon resistente al ácido (Whatman, membrana Nylon, \emptyset poro 0.45 μ m). El sólido obtenido se lavó con ADI hasta obtener un pH de 7, posteriormente se secó durante 12 horas a 80°C.

El OG se sometió a un tratamiento térmico a 200°C por 1 hora, calentando un vaso de precipitado de 1L, el cual contenía otro vaso de 250 mL con 150 mg de OG (figura 15, a). Durante el proceso ocurre una combustión (ver figura 15, b) que se atribuye a potasio residual de la oxidación de grafito (Brodie), el cual actúa como catalizador en la combustión del carbono según la Ec. 1.10 [31].



donde C representa el OG y O₂ oxígeno del ambiente, y el CO es el OG tratado térmicamente (eliminación de moléculas CO₂, H₂O y OH) (ver figura 15, c), al cual denominamos OGF.

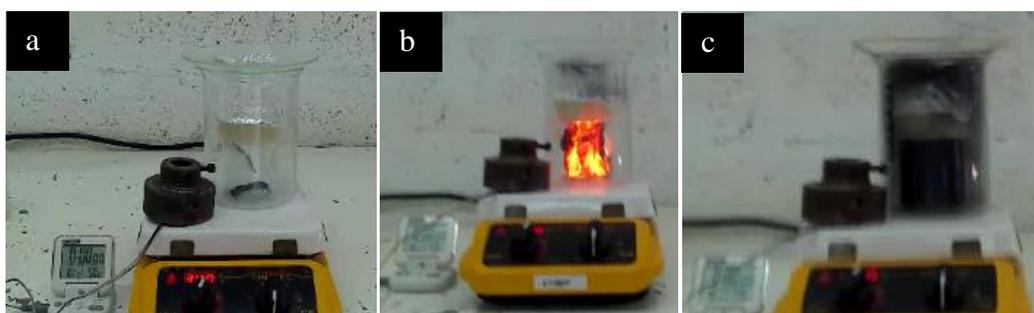


Figura 15.- Reducción térmica, a) OG Brodie 150mg, b) combustión OG, c) 74mg de OGF, posterior a 1hr a 200°C

2.2 Materiales híbridos sintetizados por polimerización en disolución

2.2.1 Híbrido doble Ppy/PMo₁₂

Siguiendo la metodología reportada por P. Gómez, y M. Lira [59, 60]. Se llevó a cabo la síntesis química en disolución del poli (pirrol) en presencia del PMo₁₂. Para ello se preparó una disolución 0.02M de PMo₁₂ en 20mL agua desionizada (ADI). Paralelamente se prepara una disolución 0.1 M de pirrol en 20 mL de ADI.

Seguidamente en un vaso de precipitado de 250 mL se colocaron 20 mL de la disolución 0.1 M de pirrol y lentamente se dejó caer 20 mL de la disolución 0.02 M de PMo₁₂, inmediatamente la solución se torna en una coloración negra, la cual se dejó reaccionar durante 4 horas. Pasado este tiempo el precipitado obtenido se filtró, y lavó con 50 mL de

ADI; el color azul del agua de lavado indica presencia del POM en estado reducido[54]. Seguidamente se lavó con 50 mL de alcohol etílico para terminar la polimerización y eliminar restos de PMO_{12} . Posteriormente se secó durante 24 horas a 80°C .

2.2.2 Híbrido triple OGF/ PMO_{12} /Ppy

La estrategia utilizada para la obtención del material híbrido triple; fue la de exfoliar el OGF en una solución del PMO_{12} , y posteriormente añadir una solución de monómero de pirrol e iniciar la polimerización.

10 mg de OGF se colocaron en un vial de 40 mL con 10 mL de ADI, y por 15 minutos se exfolio empleando una punta ultrasónica marca Heizcher, al 80% de su capacidad (120 KHz capacidad máxima), la muestra se dejó enfriar por 15 minutos. Seguidamente se agregó 10 mL de ADI para completar y llegar a una solución 0.02 M de PMO_{12} en 20ml. Esta solución se continuó exfoliando por 15 minutos más y se obtuvo una dispersión del OGF y PMO_{12} , la coloración de esta solución se torna entre amarilla y verde. A continuación, se adicionaron lentamente 20 mL de una solución 0.1 M de pirrol sobre la dispersión OGF y PMO_{12} , y se dejó reaccionar durante 4 horas. El precipitado obtenido se filtró y lavó hasta eliminar el color azul del agua de lavado con 50 mL de ADI y 50 mL de alcohol etílico. Seguidamente este material se secó durante 24 horas a 80°C y fue etiquetado como OGF/ PMO_{12} /Ppy.

2.2.3 Híbrido doble OGF/ PMO_{12}

Para determinar si existe alguna interacción que favorezca el incremento de la capacitancia entre el material OGF y material PMO_{12} se sintetizó el siguiente material.

10 mg de OGF se colocaron en un vial de 40 mL con 10 mL de ADI y fue exfoliado por 15 minutos, posteriormente se dejó enfriar durante 15 minutos, y seguidamente se agregó 10 mL más de ADI para completar y llegar a una solución 0.02 M de PMO_{12} en 20ml. Esta suspensión se continuó exfoliando por 15 minutos más. El precipitado obtenido se filtró y lavó con 50 mL de ADI y 50 mL de alcohol etílico hasta eliminar el color amarillo-verde del POM. Seguidamente se secó 24 horas a 80°C y fue etiquetado como OGF/ PMO_{12} .

2.2.4 Híbrido triple OGF+(Ppy/PMo₁₂)

Este material se realiza para comprobar si favorece el incremento de la capacitancia, la interacción entre el OGF y el material híbrido doble (Ppy-PMo₁₂) sintetizado en el apartado 2.2.1, a continuación se detalla el procedimiento.

10 mg de OGF se colocaron en un vial de 40 mL con 20 mL de ADI, y fue exfoliado durante 15 minutos, y se deja reposar durante 15 minutos. Posteriormente a esta dispersión de OGF, se le agregó 150 mg del material híbrido (Ppy-PMo₁₂) previamente lavado y seco. Esta mezcla fue exfoliada durante 15 minutos y se dejó 4 horas en reposo. Seguidamente se lavó con ADI y se secó durante 24 horas a 80°C y fue etiquetado como OGF+ (Ppy/PMo₁₂).

2.2.5 Híbrido triple Ppy/OGF/PMo₁₂

La coloración verde-amarillo que surge cuando está en contacto el OGF en solución con el PMo₁₂, hace referencia a una reducción del PMo₁₂. A continuación el siguiente material se realizó, modificando el orden de los materiales para evitar que el OGF no se oxide y el PMo₁₂ se reduzca, durante la ultrasonicación.

En 20 mL de una solución 0.1 M de pirrol se agregó 10 mg de OGF y se exfolia por 15 minutos con una punta ultrasónica, esta dispersión se dejó enfriar durante 15 minutos y se procedió a seguir exfoliando por 15 minutos más. Transcurrido este tiempo se agregó lentamente 20 mL de una solución 0.02 M de PMo₁₂ a la dispersión OGF y pirrol, y se dejó reaccionar durante 4 horas. El precipitado obtenido se lavó con 50 mL de ADI y 50 mL de alcohol etílico, hasta eliminar el color azul-intenso del agua de lavado. Seguidamente se secó durante 24 horas a 80°C y fue etiquetado como Ppy/OGF/PMo₁₂.

2.3 Materiales híbridos sintetizados por polimerización interfacial

2.3.1 Híbrido doble interfacial (PMo₁₂/Ppy)I

En la polimerización interfacial, se empleó al PMo₁₂ como oxidante y dopante del poli(pirrol). Este material se sintetizó con la idea de aumentar los procesos pseudocapacitivos

que presentan ambos materiales por separado, debido a que formaría fibras de polímero que incrementarían el área superficial.

Se preparó una disolución 0.00438 M de PMo_{12} en 10 mL de una solución 1M de HCL a la cual nombramos “disolución oxidante”. Paralelamente se preparó una disolución 0.0238 M de pirrol en 10 mL de cloroformo, a la que se nombró “disolución orgánica”. Posteriormente se colocó 10mL de la “disolución orgánica” en un vial de 40mL y lentamente se añadió 10mL de la “disolución oxidante”. Las disoluciones crean una interface en la que se observa una coloración verde-amarillo indicando el inicio de polimerización. Esta interface se deja en reposo durante 5 días para favorecer la polimerización. Posteriormente, se retiró la “disolución acuosa” y se centrifugó a 3000 rpm por 15 minutos con ADI. Este proceso se repitió hasta eliminar la coloración azul del agua de lavado y obtener un sólido color negro. El último lavado se realizó con alcohol etílico, para frenar la polimerización. Para mantener la morfología de las fibras de Ppy, la filtración a vacío fue descartada, y se secó durante 24 horas a 80°C [62], al sólido obtenido fue etiquetado como $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$.

2.3.2 Híbrido triple interfacial (OGF/ PMo_{12} /Ppy)I

El objetivo de síntesis de este material es crear polímero en forma de fibras y a su vez introduciendo el OGF a estas fibras ya que el OGF mejoraría la conducción eléctrica entre las fibras del Ppy mejorando el comportamiento de la DCE y pseudocapacitancia. A continuación se detalla la síntesis del material.

En un vial de 20 mL se agregó 64 mg de OGF y se añadieron 5mL de una solución 1 M de HCl, durante 15 minutos se exfolio empleando una punta ultrasónica marca Heizcher, al 80% de su capacidad (120 KHz, capacidad máxima). La muestra se dejó enfriar durante 15 minutos, y seguidamente se agregó 5 mL de 1 M de HCl para obtener 0.00438 M de PMo_{12} en 10mL. Esta suspensión se ultrasónica durante 15 minutos más, y se obtiene una dispersión de OGF y PMo_{12} que se denomina la “disolución oxidante”. Paralelamente, en un vial de 40mL se preparó 0.0238 M de pirrol en 10 mL de cloroformo (disolución orgánica). Inmediatamente se añadió 10mL de la “disolución oxidante” y se dejó reaccionar durante 5

días para favorecer la polimerización interfacial. Posteriormente, se retiró la “disolución oxidante” y se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos con ADI. Este proceso se repitió hasta eliminar la coloración azul del agua de lavado y obtener un sólido color negro, que después se lava una última vez con alcohol etílico, posteriormente el sólido obtenido se secó por 24 horas a 80°C, y fue etiquetado como (OGF/PMO₁₂/Ppy)I.

2.3.3 Polimerización interfacial con saturación de oxígeno

En la síntesis interfacial de (PMO₁₂/Ppy)I, se obtuvo poco material el cual dificulta su procesamiento y caracterización. En trabajos previos [60] se observó que el burbujear oxígeno durante la síntesis de híbridos del tipo PMO₁₂/PPy, ayudó a un mayor grado de polimerización del PPy. Por tal motivo se decidió saturar con oxígeno (99.9% pureza) “la disolución oxidante” (0.00438 M de PMO₁₂ disuelto en 1M de HCl), para mejorar su carácter oxidante y favorecer la polimerización

Se preparó 0.00438 M de PMO₁₂ en 10 mL de una solución 1M de HCL esta solución fue saturada con 0.02 L/min de oxígeno (pureza 99.9%) durante 5 minutos (“disolución oxidante”). Posteriormente se preparó una disolución de 0.0238 M de pirrol en 10 mL de cloroformo (“disolución orgánica). Seguidamente en un vial de 40 mL se colocó 10 ml de “la disolución orgánica” y lentamente se añadió 10mL de “la disolución oxidante”; este material se dejó reaccionar por 5 días, se extrae la “disolución oxidante”, centrifuga y lava con las mismas condiciones del apartado 2.3.1, al sólido obtenido se etiqueta como (PMO₁₂/Ppy)o.

Además, se preparó también un material híbrido triple asistido con oxigenación, modificando la metodología del material interfacial 2.3.2, en la cual la dispersión de OGF y PMO₁₂ fue saturada con 0.02 L/min de oxígeno durante 5 minutos (“disolución oxidante”). A continuación se preparó una disolución de 0.0238 M de pirrol en 10 mL de cloroformo (“disolución orgánica”). Seguidamente en un vial de 40 mL se colocó 10ml de “la disolución orgánica” y lentamente se añadió 10mL de “la disolución oxidante”; este material se dejó reaccionar por 5 días posteriormente se extrae la “disolución oxidante”, se centrifugó, lavó y

secó con las mismas condiciones del apartado 2.3.1, al sólido obtenido se etiqueta como (OGF/PMO₁₂/Ppy)O.

2.4 Condiciones empleadas en los métodos de caracterización

Para conocer las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, de materiales precursores (G-300, OG, OGF y PMO₁₂), y de materiales híbridos en disolución e interfaciales, estos se evaluaron por diferentes técnicas de caracterización. A continuación se mencionan las condiciones de operación de los equipos y tratamiento realizado a las muestras antes de ser analizadas.

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es un instrumento de gran utilidad para examinar y analizar características morfológicas de muestras sólidas, el cual tiene una resolución de 5-20 nm. Además, existen también microscopios donde la resolución del equipo va de 1.6 nm a 0.4 nm, como lo es el FE-SEM (Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo). El principio de funcionamiento del SEM, radica en un haz de electrones los cuales chocan con la muestra a analizar, la radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica. Este proceso se repite en barridos sobre toda la superficie de la muestra, y el resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra [66].

Para conocer la morfología de los materiales, se empleó el microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM) Marca Hitachi, modelo S- 5500. La resolución del equipo es 1.6 nm a 1 kV y 0.4 nm a 30 kV. El análisis elemental se realizó en un EDX, marca Bruker, modelo Quantax de 133 eV, el cual viene acoplado al FE-SEM. Se preparó una solución la cual contenía 1mg de material en 1mL de alcohol etílico, esta solución se dispersó ultrasónicamente durante 15 minutos, posteriormente 5µl de esta dispersión se depositaron sobre un porta muestras. Esta dispersión se realizó tanto para materiales precursores (G-300, OG, PMO₁₂) como para materiales híbridos en disolución e interfaciales.

2.4.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia RAMAN es una técnica de caracterización para inferir varias propiedades de un material tanto químicas como estructurales. El principio de funcionamiento se basa en irradiar una muestra con una potente fuente laser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada en ciertos ángulos por lo general a 90 grados con un espectrómetro adecuado [67]. Una ventaja importante de la espectroscopia Raman con respecto a la espectroscopia de infrarrojo, es que el agua no produce interferencia, por lo tanto es posible obtener espectros de disoluciones acuosas o gases [68].

Para conocer la información estructural y modos vibracionales de los materiales híbridos. Se utilizó un Espectrómetro Raman HoloSpec™ VPT system de Kaiser optical systems, Inc.; con una longitud de onda de excitación de 632.8 nm. El intervalo de número de onda empleado fue de 100 a 3200 cm^{-1} . Se preparó una solución que contenía 1mg/1 mL de material en alcohol etílico, esta solución fue dispersada ultrasonicamente durante 15 minutos y se depositó 5 μL de la dispersión en un porta muestras.

2.4.3 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X consiste en incidir un haz de rayos X sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por una primera capa de átomos de la muestra y la otra porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados de cristal es conocido como difracción y esto ocurre cuando se cumple la ley de Bragg. Mediante la ley de Bragg se puede calcular la distancia entre planos del grafito (distancia entre cristalitas de grafito):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad 1. 11$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia entre los planos del grafito, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Una partícula de muestra cristalina, consiste de muchas unidades finas llamadas cristalitos, los cuales pueden ser considerados como un cristal simple como se ilustra en la figura 16.

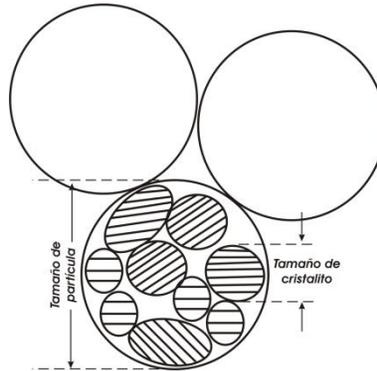


Figura 16.- Diagrama esquemático del tamaño de cristalito y de partícula de un material cristalino.

El tamaño de cristalito en difracción de rayos X es usualmente referido a la anchura que presenta el pico de difracción de rayos X, generalmente llamado “ancho de pico”. Este ancho de pico es atribuido al cambio entre espacios entre una cristalito y otro, generalmente estos espacios son característicos del material analizado. Sin embargo, estos espacios pueden ser modificados por procesos físicos o químicos. Por ejemplo, como cuando una partícula es sometida a una deformación plástica o a oxidación química. La ecuación de Scherrer es empleada para determinar el tamaño medio de cristalitos. Paul Scherrer deriva esta ecuación para la condición ideal de un paralelo perfectamente e infinitamente estrecho y monocromático de un haz de rayos-X, el cual incide sobre un polvo mono dispersó de cristalitos en forma de cubo. La ecuación se describe a continuación [69].

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{(B_{hkl} \cos \theta)} \quad 1.12$$

En esta ecuación L_{hkl} es el tamaño de cristalito en la dirección perpendicular al plano, hkl , son los índices de miller del plano inicialmente analizado, K es un factor numérico frecuentemente referido como el factor de forma de cristalito ($K= 0.9$, el cual se considera

como una buena aproximación al tamaño de cristal analizado), λ es la longitud de onda de los rayos-X, θ es el ángulo de Bragg y B_{hkl} es el ancho del pico de difracción de rayos-X expresado radianes y nombrada FWHM la cual se define como “la anchura total en la mitad de su intensidad máxima”, que es calculada integrando la mitad de la intensidad del pico máximo de difracción [70].

Ahora bien el número de capas de grafito N puede obtenerse mediante el tamaño de cristalito L_{hkl} y distancia entre cristalitos d_{hkl} , usando la siguiente ecuación [71]:

$$N = \frac{L_{hkl}}{d_{hkl}} \quad 1.13$$

Los difractogramas de Rayos X de las diferentes muestras se obtuvieron en un intervalo de 5 a 70° de (2θ) mediante un barrido por pasos de tamaño 0.02° (2θ) , empleando un difractómetro Bruker D-8. La radiación utilizada fue Cu-K α . Los ensayos se realizaron usando la técnica de polvos.

2.4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

En la espectroscopia infrarroja, la radiación infrarroja (IR) se hace incidir sobre la muestra a analizar, entonces una parte de la radiación infrarroja interactúa con la muestra absorbiendo parte de la radiación (absorción) y otra parte atraviesa de la muestra (transmisión). Estas señales de absorción y transmisión se procesan mediante una técnica matemática conocida como transformación de Fourier, la cual se lleva a cabo por una computadora que presenta la información espectral deseada. Existen dos técnicas alternas de FTIR, el modo de reflectancia total atenuada (ATR) y el modo de reflectancia difusa(DRIFT), estas se distinguen por la manera que el haz de infrarrojo incide sobre la muestra [72].

Para conocer la composición química de los materiales híbridos, y la interacción entre el PMO₁₂ y el Ppy se realizó la caracterización de los materiales, por medio de infrarrojo con

transformada de Fourier, utilizando el equipo marca Thermo Scientific Nicolet 8700, utilizando la técnica de ATR (reflexión total atenuada), en un intervalo de frecuencias de entre 4000 a 650 cm^{-1} . En esta prueba se colocó de 2 a 3 mg de material seco sobre la celda ATR y se realizó la prueba.

2.4.5 Análisis termogravimétrico

La termogravimetría (TG) estudia el cambio o pérdida de masa en una muestra como una función del tiempo, empleando ya sea una temperatura determinada o un rango de temperatura, y una velocidad de calentamiento. Cuando en las curvas de TG se presenta una sola etapa de descomposición, hay dos temperaturas características (figura 17); la temperatura inicial T_i de descomposición y la temperatura final T_f ; donde T_i es la temperatura más baja a la que el inicio de un cambio de masa puede ser detectado por termo equilibrio en condiciones de operación particulares y T_f es la temperatura final en la que se lleva a cabo la descomposición por completo[73].

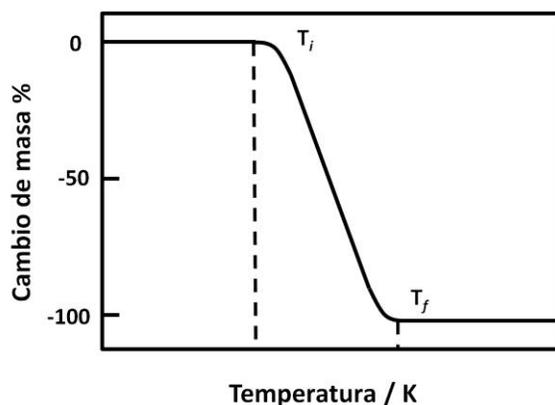


Figura 17.- Esquema de una curva TG con una sola etapa de descomposición.

El estudio de estabilidad térmica (TGA) de los diferentes materiales sintetizados se llevó a cabo empleando un equipo TA Q500. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno en el rango de temperatura comprendido entre 35 y 900 $^{\circ}\text{C}$, en el caso del óxido de grafito el rango de temperatura fue de entre 35 y 800 $^{\circ}\text{C}$; la velocidad de calentamiento fue de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el flujo de nitrógeno empleado de 50 ml/min .

2.4.6 Voltamperometría cíclica

Es una técnica empleada especialmente para estudios de reacciones redox. Consiste en un escaneo lineal de potencial, fijando un potencial de inicio y uno final con respecto al tiempo (ciclo). Esto resulta en una señal en forma triangular como se muestra en la figura 18, el avance del potencial se lleva a cabo por incrementos en el potencial, y cada incremento tiene una diferencial de tiempo determinada por el usuario, llamado velocidad de barrido (mV/s).

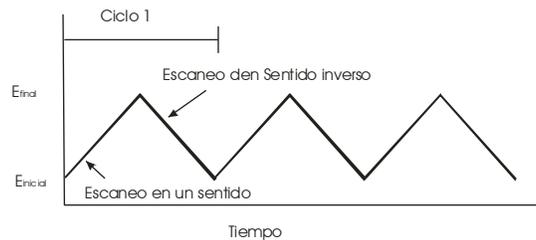


Figura 18.- Señal electrónica de un experimento en voltamperometría cíclica

La velocidad de barrido repercute en la cantidad de carga que puede almacenar un CE. Por ejemplo, a mayor velocidad de barrido, menor es el tiempo necesario para llevar a cabo la caracterización. Sin embargo, también será menor la cantidad de energía almacenada ya que los iones de electrolito no tienen tiempo suficiente para acceder a toda la porosidad del material de electrodo [11, 74].

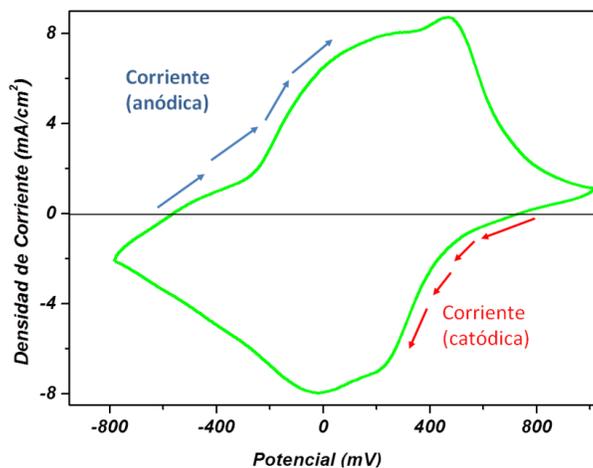


Figura 19.- Voltamograma cíclico de un supercondensador con poli(anilina) 50mV/s

El registro de la intensidad de corriente del sistema en función del potencial aplicado se denomina voltamograma figura 19. A partir de los voltamogramas cíclicos (VC) se puede obtener información del mecanismo de almacenamiento de carga de un CE, una curva de VC en forma rectangular es debida a procesos de DCE ya que casi no presentan procesos farádicos. Sin embargo, en la figura 19 se observa influencia de fenómenos farádicos que son relacionados a un incremento de la corriente (transferencia de electrones) ya sea anódica o catódica, presentando picos o jorobas en la curva VC. A partir de las curvas de VC, se pueden obtener los valores de capacitancia específica calculados mediante la ecuación 1.14.

$$C_{esp} = \frac{\int Idv}{(dv/dt) * \Delta V * m} \quad 1.14$$

En esta ecuación $\int idv$ corresponde a la integral de la corriente anódica o la corriente catódica en la curva de CV (figura 19). La capacitancia específica se obtiene al tomar el cociente con la velocidad de barrido empleada dv/dt , y entre la masa del electrodo m y ΔV que es el voltaje aplicado durante la prueba de VC.

$$I_{norm} = \frac{I}{(dV/dt) * \Delta V * m} \quad 1.15$$

Se puede normalizar la corriente en las curvas de voltamperometria a valores de A/g vs E (V) o F/g vs E (V), esto se logra mediante la ecuación 1.15, en la cual I_{norm} es la corriente normalizada, I el valor de corriente (catódica o anódica), que es dividida entre la velocidad de barrido empleada dv/dt , y la masa del electrodo m y ΔV que es el voltaje aplicado durante la prueba de VC. Los valores obtenidos de esta ecuación son graficados en el eje Y de las curvas de VC versus el potencial aplicado.

2.4.6.1 Caracterización por VC de materiales híbridos

El desempeño electroquímico de los materiales híbridos, se realizó empleando un potenciostato/galvanostato marca BioLogic Science Instruments, provisto de un módulo de impedancia. Primeramente se caracterizaron materiales híbridos en un celda de tres electrodos; para ello una tela de carbono (Electro Chem, Inc. EC-CC1-060) de 1cm x 2 cm se sumergió en 50 mL de una disolución 2 M de H₂SO₄ durante 12 horas. Posteriormente se lavó con ADI y se secó a 80°C por 12 horas. Paralelamente se preparó una dispersión de 5mg de material híbrido, en 160μL de alcohol etílico, 160μL de ADI y 2μL de Nafion y se ultrasónica durante 5 minutos.

Posteriormente se depositó 4 mg de material híbrido en la tela de carbono. La tela de carbono con el depósito de material, servirá como electrodo de trabajo (WE). Se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia (RE), una barra de grafito de 0.5mm de diámetro como contra electrodo (CE) y como electrolito 1M de H₂SO₄. Armada la celda de tres electrodos se procedió a realizar una voltamperometria cíclica (VC) a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20,50 y 100mV/s), y se realizaron 10 ciclos de cada una de ellas, en un intervalo de potencial de -0.350V a 0.6 V vs SCE. A partir del último ciclo de la prueba de VC se calculó la capacitancia específica (Ec. 1.14.). Finalmente, se elaboraron electrodos de pasta para capacitores electroquímicos a partir de materiales que presentaron mayor capacitancia específica.

2.4.7 Ciclos galvanostáticos de carga y descarga

La cronopotenciometría galvanostática, es una técnica electroquímica está basada en la aplicación de una intensidad de corriente constante para excitar al sistema electroquímico y medir el cambio del potencial generado por el sistema en función del tiempo [17]. El primer parámetro que se puede determinar de los experimentos de carga-descarga galvanostática es la resistencia equivalente en serie (*ESR*), que proviene de tres factores: (a) resistencia de contacto (resistencia entre los electrodos y los colectores de corriente), (b) resistencia iónica del electrolito y, (c) resistencia del electrolito en el interior de los poros del electrodo. La

ESR está relacionada con la caída óhmica o caída IR (caída de voltaje observada al inicio de la curva de descarga ver figura 20), y puede ser calculada mediante la siguiente expresión.

$$ESR = \frac{\Delta V_1}{2I} \quad 1.16$$

donde ESR se expresa en ohms, ΔV_1 se corresponde con la caída ohmica expresada en voltios, e I es la intensidad de corriente utilizada a lo largo de todo el experimento y 2 es un factor de cambio de polaridad.

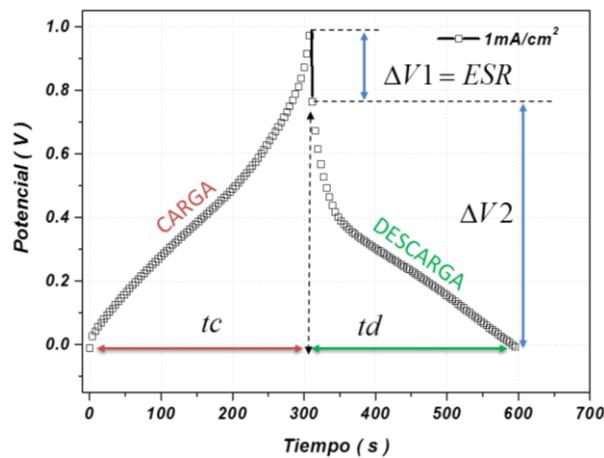


Figura 20.- Curva galvanostática de carga y descarga ($I = 1 \text{ mA}$)

$$C = \frac{I * td}{\Delta V_2 m} \quad 1.17$$

El segundo parámetro es la capacitancia específica del CE, donde C es la capacitancia de supercondensador (F), I la intensidad de corriente aplicada (A), ΔV_2 es el intervalo en el que ocurre la descarga del CE expresado en V y por ultimo td es el tiempo en el que ocurre la descarga ΔV_2 expresado en (s). También puede incluirse la masa de material activo dentro de la fórmula para obtener la capacitancia específica. Esta prueba permite también obtener valores de E_D y P_D mediante las ecuaciones 1.3 y 1.4.

2.4.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Es una técnica empleada para la caracterización de las propiedades de la interface entre el electrodo y el electrolito. Básicamente consiste en la aplicación de una pequeña amplitud de señal de voltaje (δv) o corriente (δi), en un rango de frecuencias (f , Hz.), esperando excitar al sistema electroquímico y obtener la corriente y el voltaje de respuesta y así determinar la impedancia. La impedancia puede ser calculada a partir de la ley de Ohm Ec. 1.18.

$$V = ZI(V) \quad 1. 18$$

donde Z es la impedancia, V es el voltaje, I la corriente, estos dos últimos términos pueden ser también expresados usando una notación de números complejos:

$$V(\omega) = \delta v \exp(j\omega t)(V) \quad 1. 19$$

$$I(\omega) = \delta i \exp[j(\omega t + \Phi)](A) \quad 1. 20$$

donde ω representa la frecuencia radial ($\omega = 2\pi f$ expresada en radianes/segundo), por lo tanto la expresión anterior puede ser reescrita como sigue:

$$Z(\omega) = \frac{\delta v}{\delta i} \exp(-j\Phi)(\Omega) \quad 1. 21$$

$$Z(\omega) = Z' + jZ''(\Omega) \quad 1. 22$$

donde $Z(\omega)$ es también conocida por ser la impedancia compleja, Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de $Z(\omega)$ respectivamente. El diagrama de Nyquist, es la representación gráfica de los datos de espectroscopia de impedancia, donde en el eje de abscisas se sitúan los valores de la parte real de la impedancia (Z') y en el eje de las ordenadas los valores de la parte imaginaria (Z'') ver figura 21A. La parte de la izquierda del diagrama de Nyquist

(valores bajos de Z') es relacionado a altas frecuencias (HF) y la parte derecha (valores altos de Z') es relacionado a bajas frecuencias (LF).

Las reacciones electroquímicas consisten en transferencias de electrones a la superficie del electrodo, estas reacciones principalmente involucran una resistencia electrolítica, adsorción de especie electroactivas, transferencia de carga a la superficie del electrodo, y transferencia de masa a través de la solución. Todos estos fenómenos electroquímicos son representados en un circuito eléctrico compuesto de resistencias, inductancias y capacitores, que son colocados en serie o paralelo. En la figura 21B se observa el circuito equivalente de Randles que permite la interpretación de un sistema electroquímico simple mediante un circuito eléctrico equivalente, este esquema solo representa fenómenos de transferencia de carga y masa, semicírculo verde figura 21A.

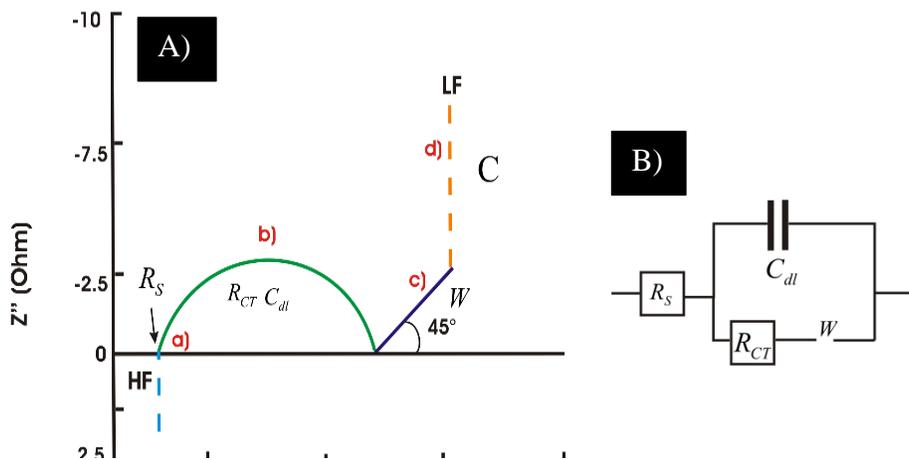


Figura 21.- A) Diagrama Nyquist; componentes que pueden presentarse en un espectro de impedancia en los capacitores electroquímicos, B) circuito equivalente de Randles

El Diagrama de Nyquist está constituido por cuatro zonas bien diferenciadas: a) zona de HF, donde la parte imaginaria de la impedancia tiende a cero, el punto de cruce en el eje de las abscisas, relacionado a la ESR (figura 21, a) y que en el circuito equivalente de Randles está representando por un R_s . b) zona de frecuencias altas-intermedias donde se produce una inclinación de los valores de impedancia con respecto al eje de abscisas presentando un semicírculo (figura 21, b), atribuido a la capacitancia de doble capa, y la resistencia de

polarización R_{CT} (transferencia de carga). c) En el intervalo de LF, puede aparecer una línea inclinada 45° (pendiente = 1), conocido como la impedancia de “Warburg”, que define la polarización del sistema electroquímico debido a la limitación de la difusión para una reacción electroquímica (figura 21, c); y que en el circuito de Randles se representa por una W . d) intervalo de LF, donde la parte imaginaria crece ampliamente generando una línea vertical (figura 21, d), desviada del eje de las ordenadas, relacionada a la acumulación de carga en la interface electrodo / electrolito, representando un comportamiento capacitivo del electrodo.

En la figura 21A se representa el comportamiento ideal de un condensador, mientras que para el condensador electroquímico real, la parte vertical tiende a una inclinación en frecuencias bajas. La pendiente no vertical de la impedancia de cualquier condensador electroquímico real puede ser reproducida mediante una herramienta matemática llamada elemento de fase constante (CPE).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha} \Omega \quad 1.23$$

donde Z_{CPE} es la impedancia equivalente, Y_0 es el módulo de admitancia ($1/|Z|$); ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$); y α es el exponente dispersión. Tres situaciones particulares se pueden encontrar en función del valor de α .

Tabla 2 : Elementos de fase constante

	$\alpha = 0$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 1$
Impedancia	Resistor	Warburg	Capacitor
	$R = \frac{1}{Y_0}$	$W = \frac{1}{Y_0(j\omega)^{0.5}}$	$C = \frac{1}{j\omega Y_0}$

2.4.8.1 Caracterización de capacitores electroquímicos

Para la elaboración de los electrodos de CE, se realizó una pasta la cual está compuesta del 65% de material híbrido, 30% en peso carbono conductor SPI (SPI#01400, Suplies –Chem), y 5 % en peso de teflón (politetrafluoroetileno, 60% wt. en H₂O, Aldrich). Seguidamente se agregó 2 mL de etanol (pureza 96%) y se dejó en agitación a 60°C hasta evaporar parte del etanol.

A la pasta seca se agregó un poco de etanol para facilitar la manipulación (doblando y presionando) con dos espátulas en un pedazo de vidrio hasta obtener una consistencia firme. Un tubo de ensayo se usó como rodillo, para obtener una película de material que se secó a 80°C. Posteriormente se corta una película de material de dimensiones de 1cm x 1cm y dos pedazos de malla de acero inoxidable 316 de 3cm x 1cm. A continuación se realizó un ensamble en forma de sándwich con la siguiente configuración: malla de acero inoxidable / película de material 1cm x 1cm/ papel filtro de 2cm x 2cm. Este ensamble se procesó por compresión a 4500 Psi por 3 minutos.

En la figura 22, se muestra la celda del capacitor electroquímico que contiene dos electrodos elaborados con pasta de material híbrido. La malla de acero inoxidable sirve como colector de corriente y soporte de la pasta de material híbrido, en medio de ellos se coloca un separador de papel filtro (Whatman, Ø poro de 75µm), dos platos de acrílico, con 4 orificios para tornillos aseguran un balance de presión entre los electrodos.

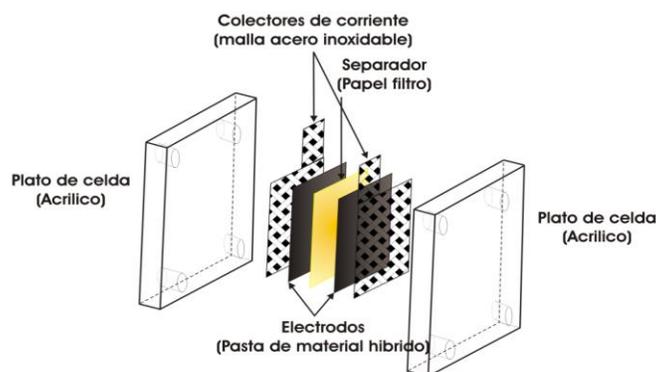


Figura 22.-Celda de dos electrodos, empleada para caracterizar un capacitor electroquímico.

Posteriormente la celda del capacitor electroquímico, se sumergió en una solución 1M de H_2SO_4 por una hora y luego se realizó a un barrido de VC (5 ciclos, 20 mV/s de velocidad de barrido, intervalo de potencial de 0 a 1 V), para favorecer la interacción de los iones del electrolito en la estructura del material. Seguidamente se realizaron las pruebas de ciclos galvanostáticos de carga/descarga a intensidades de corriente constante comprendidas entre 5 y 20 mA, con un límite de potencial de 1V. La capacitancia específica (C_{esp}) y los valores de la resistencia equivalente interna (ESR) del material activo, se determinaron a partir de las ecuaciones 1.16 y 1.15 respectivamente descritas en las secciones 1.5.6. Los valores de energía y potencia para cada capacitor electroquímico se calcularon en base a las ecuaciones 1.3 y 1.4 descritas en la sección 1.1.1

Las curvas de impedancia electroquímica, se determinaron en un intervalo de frecuencias de 100KHz a 10 mHz con amplitud de 5 mV y finalmente, se realizó estudios de ciclabilidad de los capacitores electroquímicos a 1000 ciclos de carga y descarga, con una intensidad de corriente constante de 20mA con el objetivo de analizar la retención de la capacitancia.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos y electroquímicos, de los materiales precursores, como el G-300 (grafito), OG (óxido de grafito), OGF (Multicapas de óxido de grafeno reducido) y el ácido 12-molibdenfosforico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) nombrado PMo_{12} . Además, se presentan también los resultados de materiales compuestos híbridos dobles y triples, obtenidos a partir de la síntesis en disolución y la síntesis interfacial.

Las técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas fueron; SEM, DRX, Espectroscopia Raman, FT-IR, y la caracterización electroquímica se realizó por VC, ciclos galvanostáticos de carga y descarga, EIS.

3.1 Caracterización de materiales precursores

3.1.1 Difracción de rayos X

En la figura 23, se observa la dispersión de rayos X realizada, a materiales como: G-300 (figura 23, a), OG (figura 23, b), y OGF (figura 23, c). A partir del pico de difracción del plano [002] de los difractogramas de la figura 23, se calculó la distancia interplanar de los planos del grafito (Ec. 1.11, d_{hkl}), y el tamaño de cristalito (Ec. 1.12, L_{hkl}). Los resultados obtenidos en ambas ecuaciones servirán para determinar el número de capas de grafito presentes en cada etapa de cada material, (Ec. 1.13, N_{hkl}) y así identificar si aislamos grafeno ó óxido de grafeno multicapas, estos valores son reportados en la tabla 4.

El difractograma del G-300, presenta un pico angosto e intenso a $2\theta = 26.39^\circ$, indicando una estructura cristalina altamente ordenada, asociada al plano cristalino [002] [75]. Con una distancia entre planos del grafito, de 3.37\AA (Tabla 3, columna distancia d_{hkl} (nm)). Este valor es atribuido a la separación individual, entre una lámina y otra de grafeno en su estructura según Daniel P. (2009) y Wang (2011), quienes obtuvieron distancias entre planos de 3.36\AA en materiales de grafito [31, 38].

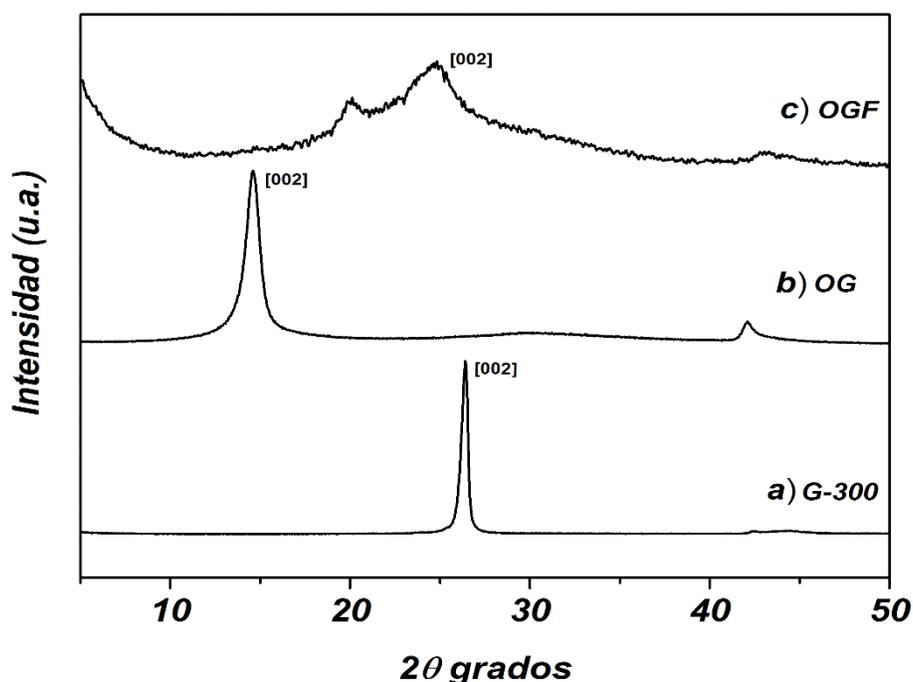


Figura 23.- Difractogramas a) grafito en polvo, b) OG, c) OGF.

El difractograma del OG presenta un desplazamiento hacia la izquierda y un ligero ensanchamiento del pico observado en el G-300 ($2\theta = 14.58^\circ$), el cual presenta una intensidad alta y una distancia entre planos de 6.07 \AA . Esta distancia entre planos se debe a grupos funcionales oxigenados introducidos por el proceso de oxidación química, que debilitan las fuerzas de Vander Waals y separan ligeramente los planos del grafito, el ensanchamiento del pico se atribuye a una reducción del tamaño de cristal de 19.3nm del G-300 a 10 nm del OG como se puede observar en la tabla 4 [10, 76].

Tabla 3 : distancias interplanares de óxido de grafito según el método empleado en la oxidación.

Distancia	Angulo	Método	Tipo de grafito	Autor	Ref.
8.80 \AA	$(2\theta = 11^\circ)$	Hummers	grafito en polvo	Bing Z. (2011)	[77]
8.10 \AA	$(2\theta = 10^\circ)$	Staudenmaier	hojuelas de grafito	Wan C. (2011)	[31]
7.25 \AA	$(2\theta = 15.2^\circ)$	Brodie	hojuelas de grafito	Garcia P. (2013)	[78]
6.07 \AA	$(2\theta = 15.2^\circ)$	Brodie	grafito en polvo	Baas M. (2014)	

En la Tabla 3, se presentan valores de distancias entre planos, encontradas por varios autores. Se observa que al variar el método y el tipo de grafito, se puede obtener distancias entre

planos del OG, de hasta 8.80 Å. Mientras que el valor obtenido en esta tesis llega a valores de 6.07 Å del OG.

Ahora bien analizando, el difractograma del OGF (óxido de grafito con tratamiento térmico), presenta dos picos anchos y de baja intensidad a $2\theta = 20.1^\circ$ y $2\theta = 24.8^\circ$ que corresponden a distancia entre planos de 4.41 Å y 3.58 Å respectivamente, y esto representan una disminución de la distancia interplanar encontrada en el OG de 6.07 Å, que se atribuye a un reordenamiento estructural de los planos del grafito debido a la eliminación parcial de los grupos funcionales presentes en el OG durante el tratamiento térmico, ocasionando una disminución en la intensidad de los picos de difracción en el OGF [76, 77]. La anchura y la intensidad de los picos de difracción de rayos-X del OGF, se debe a que ocurre un apilamiento en menor cantidad de las láminas de grafeno, que las que se encontraron en materiales como el G-300. Esto es comprobado mediante la disminución del tamaño de partícula L_{hkl} en la **Tabla 4**, el cual alcanza valores de 2.18nm para el OGF [76, 77].

Tabla 4 : Valores de distancia interplanar, tamaño de cristalito y de números de capas de grafito, calculados a partir de los picos de difracción de materiales como el G-300, OG, OGF.

Muestra	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	Distancia d_{hkl} (nm)	Tamaño de cristal L_{hkl} (nm)	Número de capas N_{hkl}
G-300	26.39	0.42	0.337	19.3	57.2
OG	14.58	0.75	0.607	10.5	17.2
OGF	24.8	3.73	0.358	2.18	6.08

En la tabla 4 se observan valores de la distancia interplanar d_{hkl} , y el tamaño de cristalito L_{hkl} , se observa un cambio en el tamaño de cristalito del grafito de 19.3 nm inicial, que disminuye cuando se somete al proceso de oxidación en 10.1 nm y al de reducción térmica hasta 2.18 nm indicando que se encuentra un menor apilamiento de grafeno en promedio en el material OGF. El número de capas de grafeno presentes en el OGF fue de 6 capas de grafeno, y que mediante la nomenclatura publicada en la revista *Carbon* 65, 2013 se denominó al OGF “multicapas de óxido de grafeno reducido”. Se puede observar que para materiales OG y G-300 las capas de grafeno son muy altas.

En la figura 24 se observa los patrones de difracción de rayos-X del PMo_{12} que exhibe un patrón de múltiples picos, característico de un orden cristalográfico encontrado en los aniones tipo Keggin como el PMo_{12} [79, 80]. Los enlaces entre los octaedros de MoO_6 y las triadas Mo_3O_{13} son ordenados en sus distancias de enlaces, resultando en los patrones de difracción de rayos-X de la figura 24.

Así que de acuerdo a sus distancias de enlace entre átomos de oxígeno, existen enlaces entre P-O, enlaces terminales Mo- O_t , enlaces internos M- O_c -Mo, y enlaces Mo-O-P.

Los enlaces entre P-O y enlaces terminales Mo- O_t , las distancias varían entre 1.501-1.516 Å y 1.631-1.675 Å respectivamente, observándose en un intervalo de $2\theta = 50$ -63°. (figura 24, P-O, M- O_t).

La distancia entre enlaces Mo- O_c -Mo del Mo_3O_{13} , varían entre 1.812 y 1.875 Å, observándose en un intervalo de $2\theta = 48$ -51°. (figura 24, M- O_c -Mo) y las distancias entre las conexiones oxígenos o puentes entre las 4 triadas Mo_3O_{13} Mo- O_b -Mo, varían entre 1.937-1.997 Å observándose en un intervalo de $2\theta = 44$ -47°.

Las distancia entre Mo-O-P, las distancias varían entre 2.456 y 2.499 Å observándose en un intervalo $2\theta = 30$ a 40°. Las distancias entre las triadas Mo-Mo son regulares en sus distancias variando entre 3.55-3.56 Å, encontrándose en un intervalo de $2\theta = 22$ a 29°[81, 82].

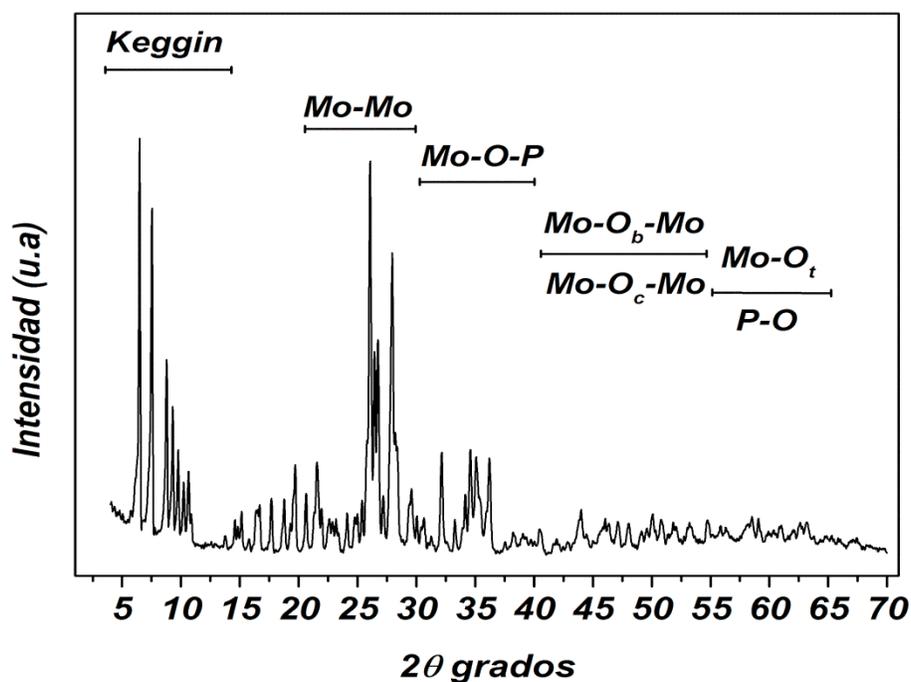


Figura 24.- Difractograma característico del polioxometalato tipo Keggin PMo_{12} .

por último se observan dos picos de intensidad elevada en la región $2\theta = 6$ a 8° de la difracción de rayos-X de la figura 24 con distancias entre 10 a 9 \AA , que es atribuido a la estructura del cristalito del PMo_{12} tipo Keggin [79, 80].

3.1.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico TGA se realizó en atmosfera de N_2 utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 900°C , el análisis termogravimétrico permite apreciar pérdidas de peso con respecto al incremento de la temperatura. En la figura 25 se muestran los termogramas de materiales precursores, G-300 (figura 25, a), OG (figura 25, b) y el ácido 12-molibdenfosforico (figura 25, b).

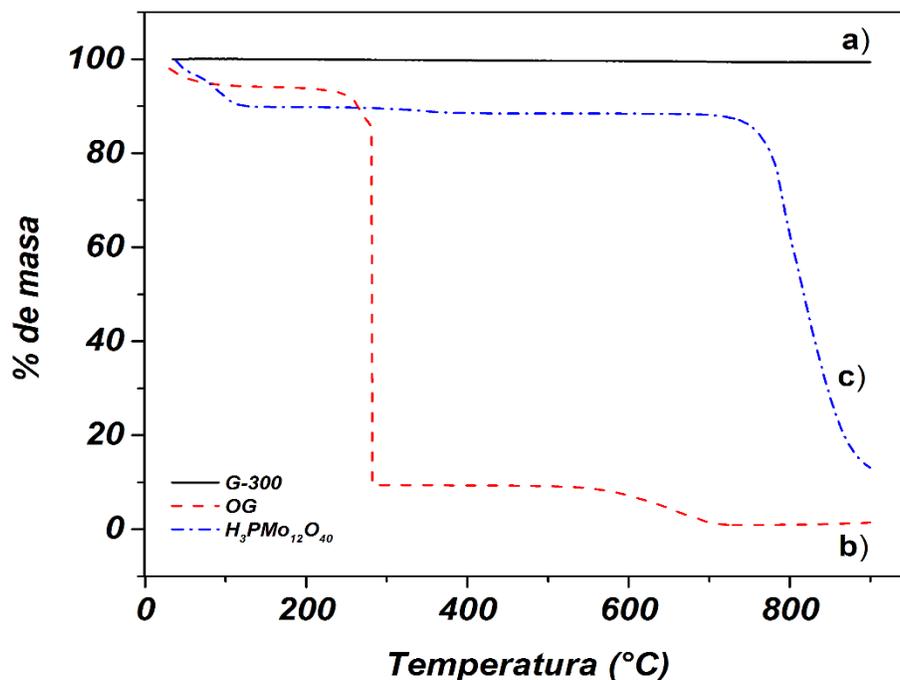


Figura 25.- Termogramas en atmosfera de N₂; a) G-300, b) OG, c) H₃PMo₁₂O₄₀; de 25°C a 850°C

En el análisis TGA realizado al material G-300 (figura 25, a), se observa que en una temperatura de 200°C, ocurren ligeras pérdidas de peso relacionadas a la eliminación de moléculas de agua dentro del material y que son adquiridas por el medio. En 600°C se observa ligeramente una segunda pérdida de peso relacionada a la eliminación de carbón amorfo sobre la superficie, esta caída de peso es muy ligera ya que el material se encuentra al 99% de pureza [83]. En el intervalo de 600°C a 900°C, no es notoria otra pérdida de peso, y el termograma se mantiene constante.

En el caso del OG, la primera pérdida de masa se da en un intervalo de 80°C a 150°C, relacionado a la humedad adquirida por el material. En un intervalo de 150-300°C ocurre una pérdida de masa del 85%, debido a la eliminación abrupta de grupos funcionales oxigenados contenidos en el OG que se descomponen en forma de gases de CO y CO₂, generando un incremento de la presión entre hojas de grafeno adyacentes, cuando la presión excede la atracción existente entre fuerzas de Van der Wals ocurre una exfoliación, este proceso es similar al tratamiento térmico al cual es sometido el OG a temperatura de 200°C [84] y que es comprobado por la disminución de tamaño de cristal del OGF (ver tabla 4). Por

ultimo en un intervalo de 300°C a 900°C, siguen ocurriendo pérdidas de peso, quedando solamente el 0.8% de todo el material. Estas pérdidas de peso pueden ser relacionadas a degradación de OG en CO y H₂ [31, 85].

El PMO₁₂, presenta una primera pérdida de masa en el intervalo 60-80°C debido a la pérdida de agua que rodea a su estructura, seguidamente se observó una segunda pérdida en un intervalo de 80 a 110 °C, la cual se atribuye al 10.7% de agua dentro de la estructura de la molécula. Mientras que la caída más prominente se observa de 700 a 800°C, con una pérdida del 86.8 % perteneciente a la descomposición de la estructura del PMO₁₂ a molibdeno[86], el cual al ser un material inorgánico tiene un punto de fusión de 2,623°C, por lo que en la figura 25(c) se puede observar que para este material mantiene en un porcentaje de masa de 13.2% a 900 °C.

3.1.3 Espectroscopia Raman

En la figura 26 se muestran los espectros Raman de materiales como el G-300 (figura 26, a), OG (figura 26, b) y el PMO₁₂ (figura 26, c), para una mejor comparación entre las curvas de Raman, éstas fueron normalizadas unitariamente con respecto a su intensidad.

En el espectro Raman del G-300 (figura 26, a), presenta una vibración en 1573.7 cm⁻¹, denominada banda de G, asociada al estiramiento de enlace de todos los pares de átomos sp² (C=C), que se encuentran formando cadenas y anillos aromáticos en el grafito. A 1349.6 cm⁻¹ se observa la vibración relacionada a la banda D, que presenta una intensidad débil debido a la estructura altamente ordenada del grafito. Esta banda incrementa en intensidad cuando se induce defectos en los enlaces sp². La banda D muestra una resonancia a 2693.1 cm⁻¹ denominada 2D, la cual para el G-300 tiene una intensidad alta. Cuando los planos del grafito se reducen en cantidad de apilamientos y tamaño de planos sp² (obtención de grafeno) este pico 2D se mueve a valores de número de onda altos y su intensidad se ve disminuida [87, 88].

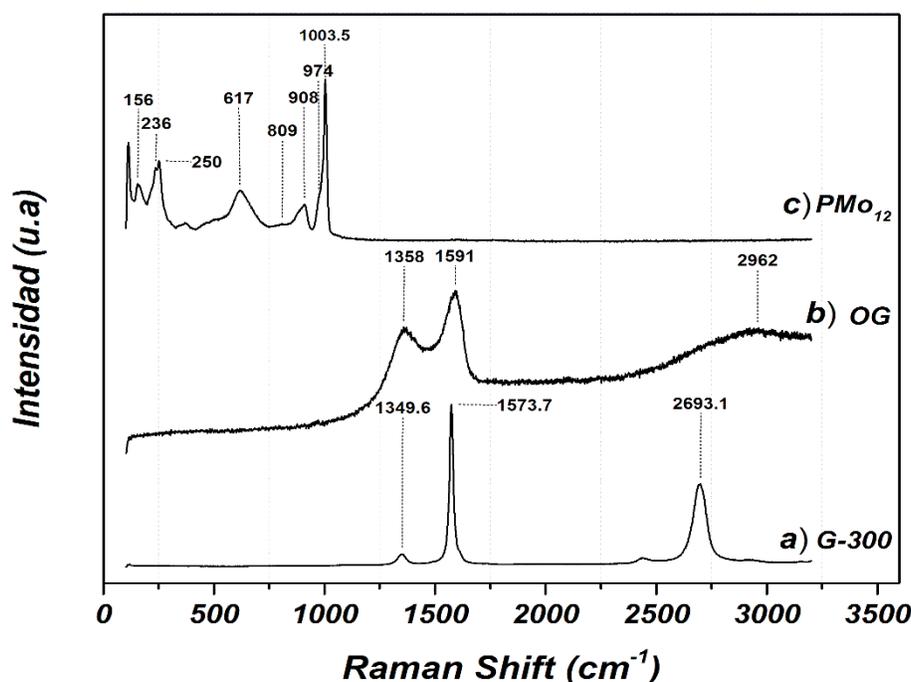


Figura 26.- Espectro Raman a) G-300, b) OG, c) ácido 12-molibdenfosforico

El espectro Raman del OG (figura 26, b), la banda G ocasionada por la vibración sp^2 aparece en 1591cm^{-1} , e indica que este material presenta características del grafito. En 1349.6cm^{-1} se observa la vibración correspondiente a la banda D, la cual tiene una mayor intensidad, e indica el desorden en la estructura sp^2 del material OG, ocasionado por la introducción de grupos funcionales en la oxidación química. La vibración de resonancia de la banda 2D se observa a 2962cm^{-1} , a números de onda más altos, y con intensidad débil con respecto a la banda 2D del G-300. Esto es ocasionado posiblemente a un menor apilamiento de capas de grafeno en la estructura del material [37, 88].

En el espectro Raman del PMo_{12} (figura 26, c), no se logra observar la banda de estiramiento anti simétrico de los enlaces del tetraedro central de la estructura Keggin $[\text{PO}_4]$, la cual debería aparece a 1095cm^{-1} [89]. A 1003cm^{-1} aparece una banda con intensidad alta, que se atribuye a la vibración simétrica de los enlaces oxígenos terminales en el octaedro MoO_6 ($\text{Mo}=\text{O}_t$) v_s . Sobre la banda de 1003cm^{-1} se logra observar un pequeño hombro a 974cm^{-1} , perteneciente a la vibración asimétrica de enlaces oxígenos terminales ($\text{Mo}=\text{O}_t$) v_{as} [50] y a 908cm^{-1} se observa la banda de vibración del estiramiento asimétrico de la unión borde entre

los 4 grupos Mo_3O_{13} (Mo-Ob-Mo) $_{\text{vas}}$, y a 809 cm^{-1} aparece la banda de estiramiento asimétrico de la unión esquina de los Mo_3O_{13} (Mo-Oc-Mo) $_{\text{vas}}$. A 617 cm^{-1} aparece la banda asociada al estiramiento y flexión del enlace (Mo=O_t) y a 250 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento y flexión del Mo-O-Mo , confirmando que la estructura Keggin se encuentra intacta. Sin embargo en el intervalo de $250 - 156\text{ cm}^{-1}$ surgen bandas asociadas a vibraciones complejas, debido a mezclas entre enlaces del anión Keggin [90].

3.1.4 Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 27 se presentan los espectros de absorción de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) realizadas por ATR a materiales G-300 (figura 27, a), OG (figura 27, b) y OGF (figura 27, c), y el POM (figura 28). Todos los espectros han sido normalizados en su intensidad. Las principales bandas de absorción de infrarrojo obtenidas de los materiales G-300, OG, OGF, se muestran en la Tabla 5.

En los espectros de infrarrojo del OG (figura 27, b), y OGF (figura 27, c) se observa unas bandas de absorción entre $3300 - 3460\text{ cm}^{-1}$, pertenecientes a la vibración del grupo O-H relacionado al agua en los materiales. Seguidamente, para el espectro de IR del G-300 (figura 27, a), OG, OGF, se puede notar dos vibraciones en un intervalo de $2990 - 2800\text{ cm}^{-1}$ (tabla 2), ambas relacionadas con la vibración simétrica y asimétrica del grupo C-H, el cual es adsorbido en la superficie del carbono [10, 91].

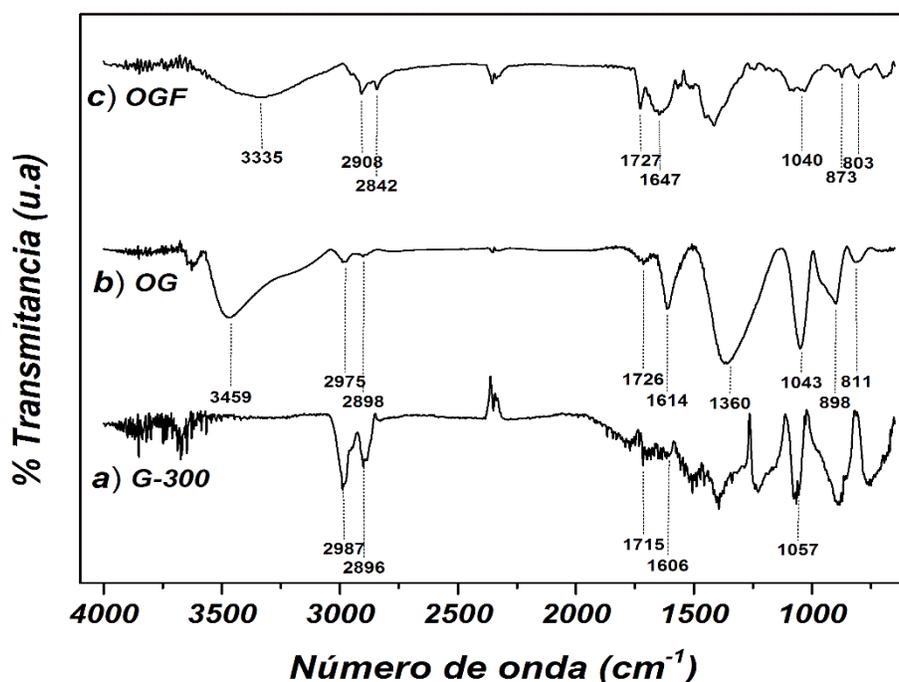


Figura 27.- Espectros de infrarrojo a) G-300 (grafito), b) OG (óxido de grafito método de Brodie), c) OGF exfoliado.

Tabla 5 : Absorción de Infrarrojo para materiales, G-300, OG, OGF, y POM.

Grupo funcional	Absorción de infrarrojo (cm^{-1})		
	G-300	OG	OGF
(O-H)		3459	3335
(C-H ₂) v_s	2987	2975	2908
(C-H ₂) v_{as}	2896	2898	2842
(C=C)	1715	1726	1727
(C=O)	1606	1614	1647
(O-H) $v(\text{flexión})$		1360	
(C-O)	1057	1043	1040
(Epoxi) v_s		898	873
(Epoxi) v_{as}		811	803

En el intervalo de 1715 - 1730 cm^{-1} se presenta la vibración de tensión del grupo carbonilo C=O [77], y en el intervalo de 1606 - 1647 cm^{-1} aparece la vibración de estiramiento del enlace C=C, relacionada a los enlaces en anillos aromáticos del grafito [92, 93]. En 1360 cm^{-1} se presenta la vibración de flexión del grupo O-H en el OG [93, 94] y en el intervalo de 1040-1057 cm^{-1} , se observa la vibración de estiramiento del grupo C-O [71]. En el intervalo de 900 y 800 cm^{-1} se presentan las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de

grupos epóxidos respectivamente. Sin embargo, estos picos de absorción se notan más intensos en el espectro OG, mientras que en el espectro del OGF los picos de absorción relacionados a los grupos epóxidos se notan con una intensidad débil debido a una disminución de la presencia de estos grupos, ocasionado por el tratamiento térmico al que se sometió este material.

Correlacionando estos espectros de ATR con los difractogramas de rayos X, se confirma la presencia de grupos C=O, C-O y grupos epóxicos en el OG. Estos grupos son resultado de la formación de enlaces del grafito con el O₂ por el proceso de oxidación (método de Brodie). Cuando al OG se somete a un tratamiento térmico para obtener OGF, el espectro del OGF las bandas asociadas con C=O, C-O presentan una intensidad débil atribuida a la reducción parcial de grupos funcionales en el OG. Principalmente la banda C=C (1647 cm⁻¹) disminuye en intensidad, debido a una separación de algunas capas de grafito formando grafeno [71]. Este mismo efecto de intensidades débiles se observa para las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de grupos epóxidos, las cuales son intensas en el espectro OG y disminuyen en el OGF.

En el espectro FT-IR realizado por ATR del PMo₁₂ (figura 28), se observan múltiples absorciones de IR comprendidas entre 1000 y 600 cm⁻¹. Específicamente la vibración a 3326.6 cm⁻¹ pertenece al grupo funcional O-H, indicando la presencia de agua en la esfera de coordinación del PMo₁₂. El pico a 1064 cm⁻¹, es atribuido a la vibración asimétrica de los enlaces oxígeno, en el tetraedro central que contiene al heteroátomo de fósforo [PO₄]₄⁻. Seguidamente se observa otro pico a 966.1 cm⁻¹ perteneciente a la vibración asimétrica de los enlaces molibdeno-oxígeno terminales del octaedro MoO₆ (Mo=O)₂. A 869 cm⁻¹ se presenta la vibración asimétrica de los enlaces oxígeno, entre los 4 grupos de Mo₃O₁₃ o conocida como la unión de borde (Mo-O_b-Mo)₄, a 798 cm⁻¹ se presenta la vibración asimétrica de los enlaces oxígeno (Mo-O_c-Mo)₄ o unión de esquinas en el Mo₃O₁₃, y las vibraciones en el intervalo de 500 a 300 corresponde a vibraciones múltiples en el anión Keggin [51, 55, 79].

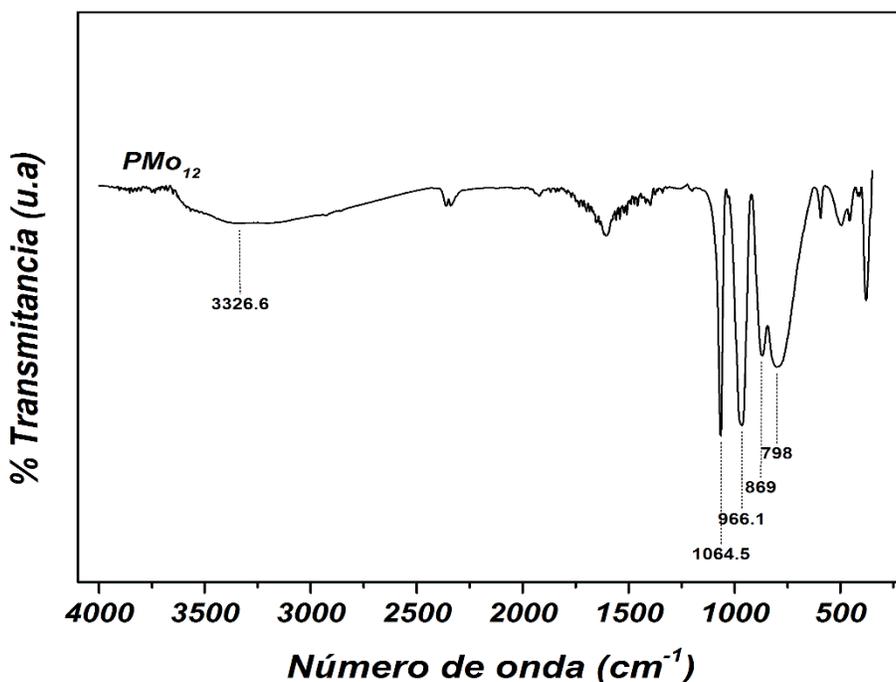


Figura 28.- Espectro de infrarrojo del ácido 12-molibdenfosforico.

Tabla 6 : Absorción de infrarrojo característica de la molécula PMo_{12} , en cm^{-1}

Vibración de enlace	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})_{vas}$	798
$(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})_{vas}$	869
$(\text{Mo=O}_t)_{vas}$	966.1
$[\text{P-O}]_4_{vas}$	1064
OH	3326.6

En cuanto al espectro FT-IR obtenido por ATR del Ppy puro (figura 29), se pueden observar varias absorciones de infrarrojo. Los picos que aparecen a 1562 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} son asociados con la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de los enlace C-C y C-N, respectivamente. Mientras que la absorción ancha y aguda a 3201 cm^{-1} pertenece a la vibración simétrica del enlace N-H en el anillo de pirrol. Como vibraciones secundarias consideramos a las que ocurren en 2878 cm^{-1} y 2809 cm^{-1} , que corresponden respectivamente a la vibración asimétrica, y simétrica del enlace C-H₂. La absorción a 1040 cm^{-1} se asocia a la vibración en el plano del C-H del anillo de poli (pirrol) en la tabla 4, se resumen estas vibraciones características del pirrol [65, 91, 95].

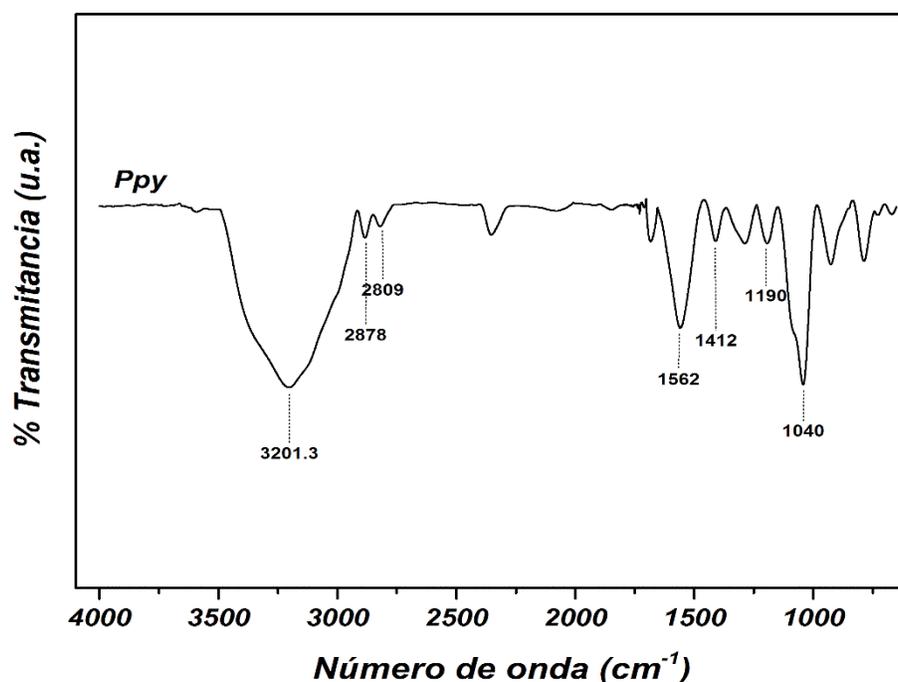


Figura 29.-Espectro de infrarrojo del poli (pirrol) Ppy

Tabla 7 : Absorción de infrarrojo característica de poli (pirrol), en cm^{-1}

Vibración de enlace	Número de onda cm^{-1}
(N-H) v_s anillo poli(pirrol)	3201
(C-H ₂) v_s	2878
(C-H ₂) v_{as}	2809
(C-C) v_{as} anillo poli(pirrol)	1562
(C-N) v_s anillo poli(pirrol)	1412
(C-H) v_p anillo poli(pirrol)	1040

3.1.5 Micrografías

A continuación se presentan varias micrografías obtenidas por un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM) realizadas a los materiales G-300 (figura 30, a), OG (figura 30, b), OGF (figura 30, c) y el ácido 12-molibdenfosforico (figura 31).

La micrografía correspondiente al G-300 (figura 30, a) presentó una morfología típica de materiales gráfiticos de apilamientos de hojuelas de grafito, con un espesor de 144 y 434 nm, y de longitud de 640 nm.

La morfología del OG (figura 30, b), sufre un cambio en la superficie, ya que son notorios sitios donde se observa la separación de capas de grafito de 446 y 394 nm, y que es debido a la introducción de grupos funcionales (que fue corroborado con anterioridad por FTIR y por DRX).

En la micrografía del OGF (figura 30, c), se observan de láminas de 10 a 11 nm espesor (recuadro color rojo). Esta morfología se atribuye al tratamiento térmico al que se sometió el OG, en el cual moléculas de CO₂, se liberan violentamente exfoliando el OG en multicapas de óxido de grafeno. Los espesores de estas láminas indican que el método térmico no lograr aislar una sola lámina de grafeno, obteniendo apilamientos de espesores de 45nm, hasta 1.25μm como se muestra en la micrografía de la figura 30(c).

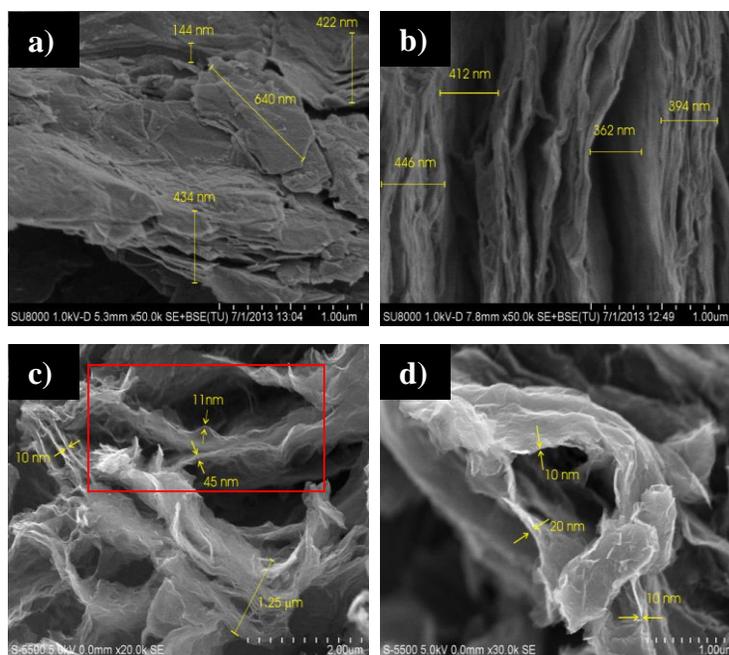


Figura 30.- Micrografías SEM a) G-300, b) OG, c) OGF y d) láminas de OGF

En la figura 30(d), se presenta una ampliación de una sección del OGF, en la cual se observaron pequeñas aglomeraciones que asociamos a la obtención de varias capas de óxido de grafeno con un espesor de 10 nm. El contenido de cuantas capas contiene este material

fue obtenido en promedio, mediante la ecuación de Scherrer y se determinó que están compuestas aproximadamente de 6 capas de óxido de grafeno.

En la figura 31 se observa la micrografía del PMo_{12} , el cual tienen una morfología lisa y compacta debido a que su estructura compleja, se ordena uno sobre otro obteniendo un íntimo contacto entre las estructuras del PMo_{12} .

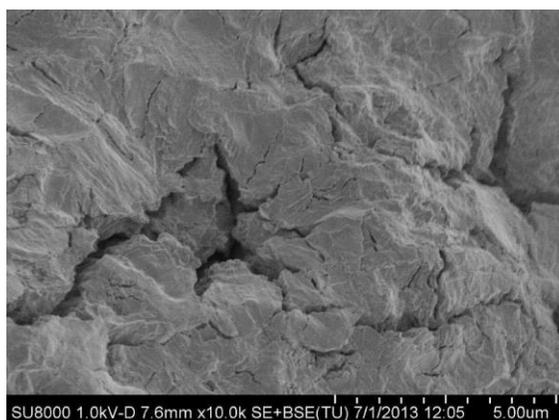


Figura 31.-Micrografías SEM del ácido 12-molibdenfosforico

3.2 Caracterización de materiales híbridos sintetizados mediante polimerización en disolución

En esta sección, presentamos las discusiones sobre los análisis fisicoquímicos y electroquímicos, realizados a materiales híbridos sintetizados por polimerización en disolución. Los cuales fueron denominados como: $\text{OGF}/\text{PMo}_{12}$, $\text{Ppy}/\text{PMo}_{12}$, $\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$, $\text{OGF}+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$ y por ultimo $\text{Ppy}/\text{OGF}/\text{PMo}_{12}$. Cada material híbrido se distingue por el orden en que fue agregado cada material precursor (OGF , Ppy y PMo_{12}).

3.2.2 Difracción de rayos X

En la figura 32 se observan los patrones de difracción de rayos X del OGF (figura 32, a), PMo_{12} (figura 32, b), y Ppy (figura 32, c) los cuales presentan un ordenamiento estructural y cristalinidad definidos. Estos patrones de difracción servirán de referencia para inferir sobre

la presencia de las fases cristalinas y/o cambios en el ordenamiento estructural cuando se obtienen materiales híbridos por polimerización en disolución como el OGF/PMO₁₂ (figura 32, d) y Ppy/PMO₁₂ (figura 32, e) y de materiales híbridos triples como el OGF/PMO₁₂/Ppy (figura 32, f), OGF+(Ppy/PMO₁₂) (figura 32, g), y Ppy/OGF/PMO₁₂ (figura 32, h).

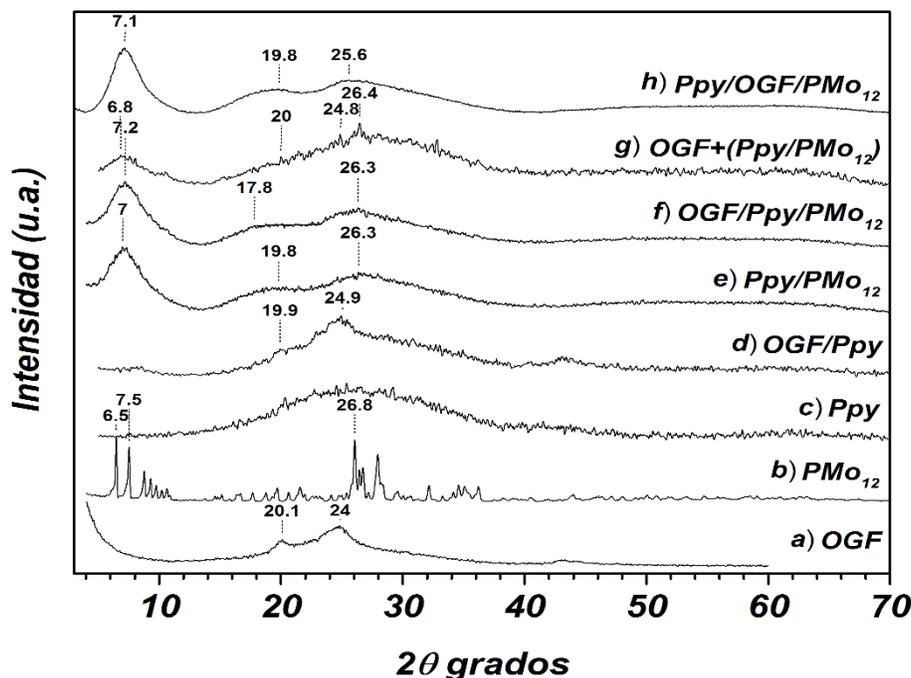


Figura 32.-Difracción de rayos X de materiales híbridos a) OGF, b) PMO₁₂, c) Ppy, d) OGF/PMO₁₂, e) Ppy/PMO₁₂, f) OGF/PMO₁₂/Ppy, g) OGF+(Ppy/PMO₁₂) h) Ppy/OGF/PMO₁₂

Los patrones de difracción de rayos X, del OGF (figura 32, a) y del PMO₁₂ (figura 32, b) fueron descritos con anterioridad en la sección 3.1.1, presentando picos de difracción a 20.1° y 24.8° de 2θ, con una distancia interplanar de 4.41Å y 3.58Å respectivamente. El PMO₁₂, presenta picos relacionados su estructura cristalina tipo Keggin, a 6.5° a 7.5° de 2θ, con una distancia interplanar de 13.6Å y 11.7Å respectivamente [79, 80]. La difracción de rayos X correspondiente al Ppy (figura 32, c), presenta un pico ancho y asimétrico que abarca un intervalo de 14.5° hasta 38.5° con un centro a 24.5° de 2θ. Este difractograma está relacionado a la característica del Ppy de ser un material completamente amorfo [96, 97].

El difractograma del OGF/PMO₁₂ (figura 32, d) presenta picos con intensidad débil a 19.9° y 24.9° de 2θ, correspondientes a los encontrados en el material OGF. Picos asociados a la

estructura cristalina del PMo_{12} no son apreciados en el difractograma (6.5° a 7.5° de 2θ), esto pudiera deberse a que el PMo_{12} no logro alojarse en espacios intersticiales del OGF ó que el PMo_{12} se encuentra tan disperso en el material que existe una ausencia de la fase cristalina del PMo_{12} .

En el difractograma del material Ppy/ PMo_{12} (figura 32, e), se observan tres picos anchos y de intensidad débil asociados a la introducción de una fase cristalina dentro la estructura amorfa del Ppy. A 7° de 2θ aparece el primer pico ancho asociado directamente a la estructura cristalina del PMo_{12} . La forma ancha del pico se asocia a un encapsulamiento del PMo_{12} dentro la estructura polimérica del Ppy [98]. Se observa una montaña ancha y asimétrica de relacionado a la estructura amorfa del Ppy, en un intervalo de 14.5° a 38.5° de 2θ [96]. Sobre este intervalo se observa dos picos anchos asimétricos en 19.8° y 26.3° de 2θ , que corresponden a un espaciado de 4.72\AA y 3.36\AA respectivamente. El espaciado de 3.36\AA es atribuida a la separación por fuerzas de Van der Waals entre anillos aromáticos del Ppy. Mientras que el espaciado de 4.72\AA , se debe a la presencia del ion dopante (PMo_{12}) con anillos aromáticos del Ppy [96]. La presencia de estos tres picos de difracción asegura una homogeneidad del PMo_{12} en la estructura del Ppy.

El patrón de difracción del OGF/ PMo_{12} /Ppy (figura 32, f) presenta tres picos de difracción. El primer pico de difracción ocurre en 7.2° de 2θ , este pico es directamente asociado a la estructura Keggin del PMo_{12} . A 17.8° y 26.3° de 2θ aparecen dos picos anchos y asimétricos con espaciado de 4.98\AA y 3.39\AA respectivamente. El espaciado de 3.39\AA es atribuida a la separación por fuerzas de Van der Waals entre anillos aromáticos del Ppy. Mientras que el espaciado de 4.98\AA , se debe a la interacción de ion dopante (PMo_{12}) con anillos aromáticos del Ppy y el OGF [96]. Estos tres picos de difracción son asociados a un encapsulamiento del PMo_{12} en la estructura polimérica del Ppy, la cual disminuye la cristalinidad del PMo_{12} y del OGF, creando una meseta en un intervalo de 17.8° a 23.1° de 2θ .

En el difractograma del OGF+(Ppy/ PMo_{12}) (figura 32, g), se observa un incremento de la fase amorfa que presenta este material. Sin embargo, se observa un pico ancho de difracción

que aparece a 6.8° de 2θ , asociado a un encapsulamiento del PMo_{12} dentro la estructura polimérica del Ppy [98]. Mientras tanto la estructura amorfa relacionada al Ppy inicia en 14.5° y termina en 38.5° de 2θ , sobre este pico se observan picos con intensidades débiles referentes al OGF a 20° y 24.8° de 2θ , mientras que el pico a 26.4° de 2θ es atribuido al espaciado de los anillos aromáticos del Ppy. En general, el material muestra un difractograma típico de materiales amorfos o nanométricos, debido una alta dispersión de los componentes, lo que le daría un carácter amorfo dejando en segundo plano los picos de difracción del PMo_{12} y del OGF.

En lo referente a la difracción de rayos X del Ppy/OGF/ PMo_{12} (Figura 32, h), se logra observar una similitud con las patrones de difracción asociados al Ppy/ PMo_{12} (Figura 32, e), y OGF/ PMo_{12} /Ppy (Figura 32, f). Indicando que el PMo_{12} y OGF, se encuentran distribuidos dentro de la estructura del polímero. Se puede observar también que este material presenta una mayor intensidad del pico asociado al PMo_{12} en 7.1° de 2θ , lo que indica estar menos disperso sobre la estructura del Ppy.

3.2.3 Espectros FT-IR

En la figura 33 se muestran los espectro de infrarrojo obtenido por ATR de los materiales híbridos dobles como el OGF/ PMo_{12} (figura 33, a) y el Ppy/ PMo_{12} (figura 33, b). Los cuales fueron separados de los híbridos triples, para poder observar los picos de absorción característicos de cada material.

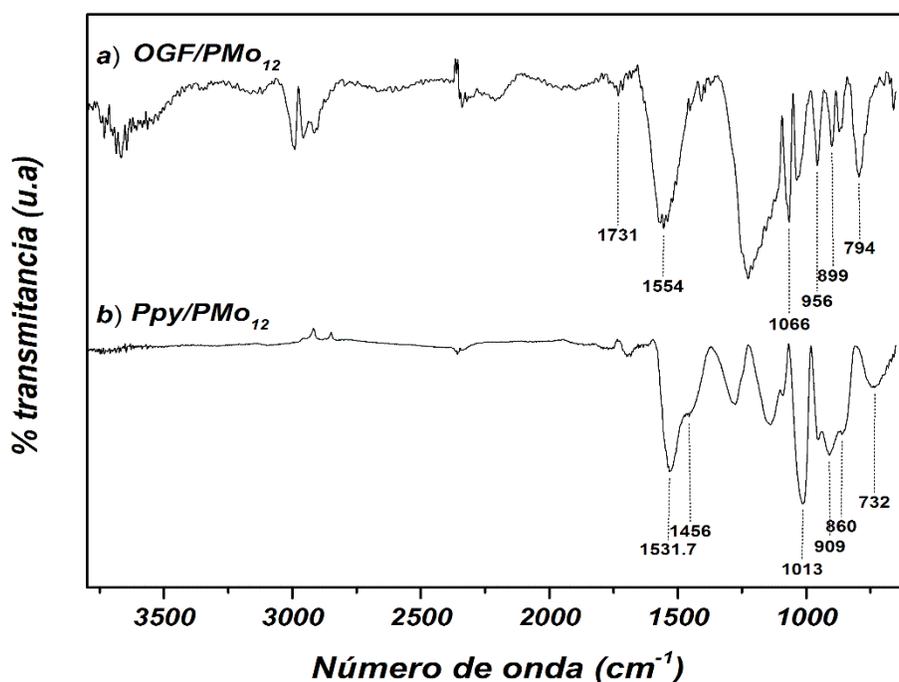


Figura 33.- Espectros de infrarrojo de materiales híbridos sintetizados en disolución a) OGF/PMo₁₂, b) Ppy/PMo₁₂.

En el espectro del material OGF/PMo₁₂ (figura 33, a), se observan vibraciones a 2901, 2800, y 1731 cm⁻¹, asociadas a la vibración simétrica y asimétrica del enlace C-H₂ y la vibración del enlace C=O. A 1554 cm⁻¹ aparece un pico asociado al enlace C=C, todas estas absorciones son relacionadas al OGF. Seguidamente se observa un pico a 1027 cm⁻¹ perteneciente a la vibración asimétrica, de enlaces oxígeno [P-O]₄v_{as} que forman el tetraedro central en el PMo₁₂, a 956 cm⁻¹ ocurre la vibración asimétrica de enlaces molibdeno-oxígeno terminales del octaedro MoO₆ (Mo=O_t)v_{as}, a 899 cm⁻¹ aparece la vibración asimétrica de enlaces oxígeno, que son conexiones puente entre los 4 grupos de Mo₃O₁₃ (Mo-O_b-Mo)v_{as}, y por último a 794 cm⁻¹ se observa la vibración asimétrica de enlaces oxígeno que son las conexiones internas entre los MoO₆ (Mo-O_c-Mo)v_{as}.

La intensidad alta de los grupos funcionales C-H₂, C=O y C-O, presentes en el FT-IR del OGF/PMo₁₂, se debe a una contribución del proceso de reducción parcial del OGF que deja rastro de grupos funcionales oxigenados.

Con respecto al FT-IR del Ppy puro (figura 29) se observa, que existe un desplazamiento de los principales modos de absorción de infrarrojo del Ppy hacia números de onda altos o bajos, en el material híbrido Ppy/PMo₁₂ (figura 33, b). Por ejemplo, atribuimos el pico a 1531.7 cm⁻¹ a la vibración asimétrica del estiramiento de enlace (C-C) v_{as} de la cadena polimérica del Ppy. Mientras que el hombro ubicado a 1456 cm⁻¹, es asociado a la vibración simétrica de enlace (C-N) v_s . Los modos de vibración del PMo₁₂, también son desplazados a 1013cm⁻¹ [P-O]₄ v_{as} , 909 cm⁻¹ (Mo=O_t) v_{as} , 860 cm⁻¹ (Mo-O_b-Mo) v_{as} , 732 cm⁻¹ (Mo-O_c-Mo) v_{as} . Estos desplazamientos son ocasionados por la introducción del ion PMo₁₂ en la estructura del Ppy. Sin embargo, también el PMo₁₂ sufre cambios en su estructura pues vibra en números de onda menos altos que en el OGF/PMo₁₂, indicando la formación de un enlace entre el PMo₁₂ y el Ppy.

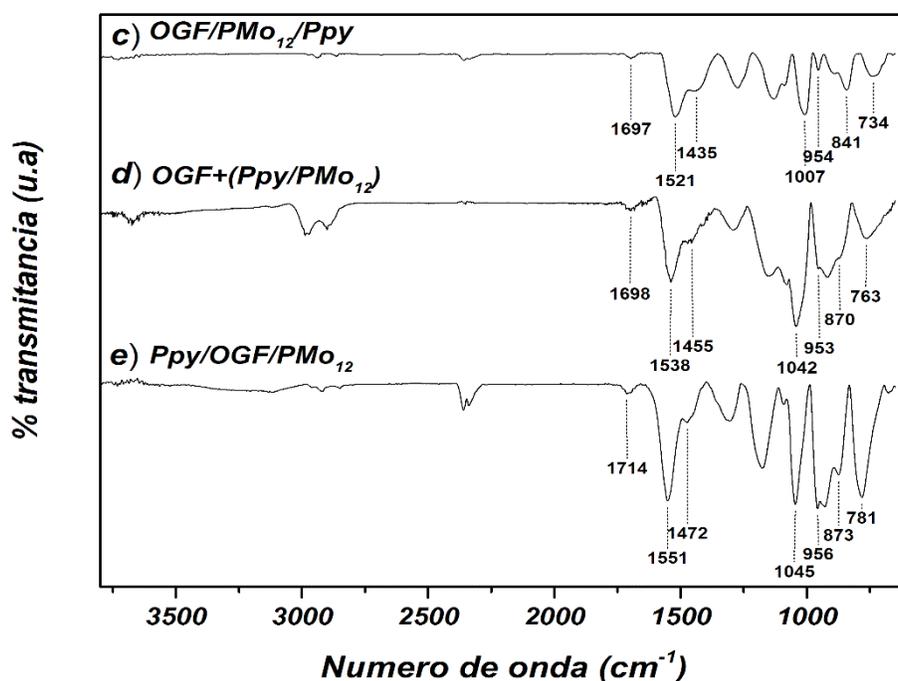


Figura 34.- Espectros de infrarrojo de materiales híbridos sintetizados en disolución c) OGF/PMo₁₂/Ppy, d) OGF+(Ppy/PMo₁₂), e) Ppy/OGF/PMo₁₂.

En la figura 34, se observan los espectros de infrarrojo obtenidos de los materiales híbridos triples sintetizados en disolución, que se distinguen entre sí por la manera en que fueron

añadidos los precursores, por ejemplo: OGF/PMo₁₂/Ppy (figura 34, c), OGF+ (Ppy/PMo₁₂) (figura 34, d), y OGF/Ppy/PMo₁₂ (figura 34, e).

Con respecto a los tres materiales híbridos sintetizados en disolución, se logran observar en un intervalo de longitud de onda de 1714 a 1698 cm⁻¹, los modos de vibración correspondientes al enlace C=O asociados a la presencia de OGF. En un intervalo de 1521-1551 cm⁻¹ se observa un pico de absorción relacionado, asociado a al enlace (C=C)_{vas} del grupo aromático Ppy que se traslapan con C=C del OGF. A 1437-1455-cm⁻¹ se presentan el pico asociado al enlace (C-N) _{vs}, pertenecientes al anillo aromático del Ppy. Continuando con el análisis, en el intervalo de 1007-1045cm⁻¹ se presenta la banda característica del enlace [P-O]_{4vas}, a 953-956 cm⁻¹ el enlace (Mo=O_t)_{vas}, a 841-873cm⁻¹ los enlaces (Mo-O_b-Mo)_{vas}, y a 734-781cm⁻¹ los enlaces (Mo-O_c-Mo)_{vas}.

Tabla 8 : Espectros de absorción en infrarrojo de los materiales híbridos en cm⁻¹

Vibración de enlaces	Material referencia	OGF/PMo ₁₂	Ppy/PMo ₁₂	OGF/PMo ₁₂ /Ppy	OGF+(Ppy/PMo ₁₂)	OGF/Ppy/PMo ₁₂
OGF						
C=O	1727	1731		1697	1698	1714
Ppy						
(C-C) _{vas}	1562		1531.6	1521	1538	1551
(C-N) _{vs}	1412		1456	1435	1455	1472
PMo₁₂						
[P-O] _{4vas}	1064	1027	1013	1007	1042	1045
(Mo=O _t) _{vas}	966.1	956	909	954	953	956
(Mo-O _b -Mo) _{vas}	869	899	860	841	870	873
(Mo-O _c -Mo) _{vas}	798	794	732	734	763	781

En la Tabla 8, se observa un desplazamiento de números de onda de las absorciones de infrarrojo (modos de vibración) características de materiales de referencia como el OGF, Ppy, y el PMo₁₂, con respecto a la estrategia de síntesis de materiales híbridos.

Por ejemplo para el material híbrido Ppy/PMo₁₂ (Tabla 8), los modos de vibración de los materiales de referencia PMo₁₂, y Ppy, ocurren en menor número de onda. Esto es atribuido a la incorporación del PMo₁₂ en la estructura del Ppy, que reducen el espacio de vibración de

anillo del Ppy, limitando también la vibración del PMo_{12} , este proceso de inserción del PMo_{12} en anillos del Ppy es conocido también como dopado del polímero.

Atribuimos la vibración del $\text{C}=\text{O}$, a la incorporación del OGF en los materiales triples, ya que la vibración del enlace $\text{C}=\text{C}$ se traslapa con la vibración del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático del Ppy. Para el material $\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$ se observa que cuando se incorpora el OGF, los modos de vibración del enlace $(\text{C}-\text{C})_{\text{vas}}$ en los anillos del Ppy se desplazan a número de altos y el enlace $(\text{C}-\text{N})_{\text{vs}}$ se desplaza a número de onda más bajos. Con respecto a los modos de vibración del PMo_{12} , se desplazan a menor número de onda lo que indica que puede existir una fuerte interacción entre el Ppy y el PMo_{12} con grupos oxigenados del OGF.

En el material OGF^+ ($\text{Ppy}/\text{PMo}_{12}$) (Tabla 8), se nota existe una fuerte interacción entre el PMo_{12} y el Ppy, ya que los modos de vibración del anillo de Ppy son similares a los encontrados en el material $\text{Ppy}/\text{PMo}_{12}$, lo cual pudiera indicar que el OGF no favorece una mejor interacción entre el Ppy y el OGF.

Para el ultimo material $\text{OGF}/\text{Ppy}/\text{PMo}_{12}$, se observa un desplazamiento de los valores de número de onda de los modos de vibración del anillo del Ppy que aseguran la incorporación del PMo_{12} en la estructura del polímero. Sin embargo, los valores de número de onda respecto a los modos de vibración del PMo_{12} son cercanos al material de referencia PMo_{12} , que pudiera deberse a una mayor exposición del PMo_{12} sobre la estructura del polímero lo que puede llevar a suponer que no se realizó un correcto enlace químico entre la estructura polimérica o que existe un exceso del PMo_{12} sobre la superficie del polímero.

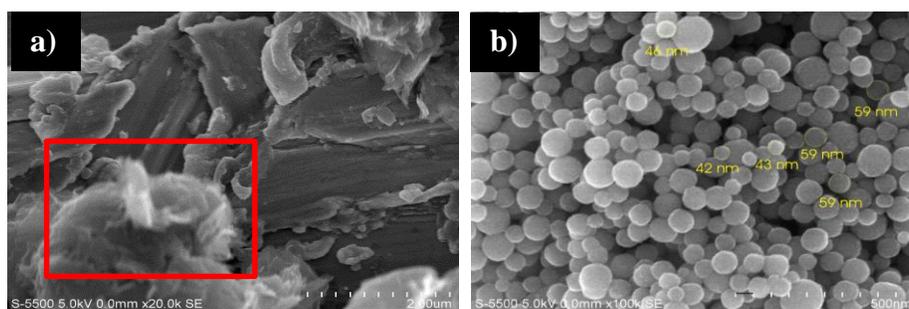
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido

A continuación en la figura 35 se presentan varias micrografías obtenidas por un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM) realizadas a los materiales híbridos: $\text{OGF}/\text{PMo}_{12}$ (figura 35, a), $\text{Ppy}/\text{PMo}_{12}$ (figura 35, b), $\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$ (figura 35, c), $\text{OGF}^+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$ (figura 35, d) y $\text{Ppy}/\text{OGF}/\text{PMo}_{12}$ (figura 35, e).

En la micrografía perteneciente al OGF/ PMo_{12} (figura 35, a), se aprecian dos morfologías. La primera con forma rugosa atribuido a aglomeraciones de láminas del OGF (recuadro color rojo), y la segunda morfología, tiene una forma ordenada y lisa, asociada al íntimo contacto entre moléculas de PMo_{12} . Estos dos tipos de morfología sugieren que ambos materiales se encuentran dispersos sin formar ningún enlace. Mediante la técnica de DRX, no se logró observar ningún pico de difracción referente al PMo_{12} . Sin embargo, en el análisis ATR se observa los modos de vibración característica del ion PMo_{12} , estas dos técnicas sugiere que el material se encuentra disperso sobre las lamias de OGF.

En la micrografía perteneciente al Ppy/ PMo_{12} (figura 35, b), se distingue una morfología en forma de partículas esféricas, con diámetros de 42 hasta 59 nm aproximadamente. Estas esferas son asociadas a la formación del poli (pirrol), y las cuales corroboran la efectividad del PMo_{12} como oxidante y dopante del Ppy. Esto se pudo comprobar mediante los estudios de ATR que demuestran un desplazamiento de los modos de vibración el anillo aromático del PPy debido a la incorporación del PMo_{12} el cual limita su vibración [9].

En la micrografía del OGF/ PMo_{12} /Ppy (figura 35, c), se observa la formación de esferas de Ppy y la unión de las mismas, recubriendo una superficie plana (recuadro color rojo). Esto puede ser atribuido a una acumulación del PMo_{12} sobre la superficie del OGF cuando ambos materiales son dispersados ultrasónicamente (ver figura 35, a). Por lo tanto, la polimerización se ve favorecida por la acumulación del PMo_{12} sobre las hojas del OGF, generando el recubrimiento del OGF con esferas de Ppy.



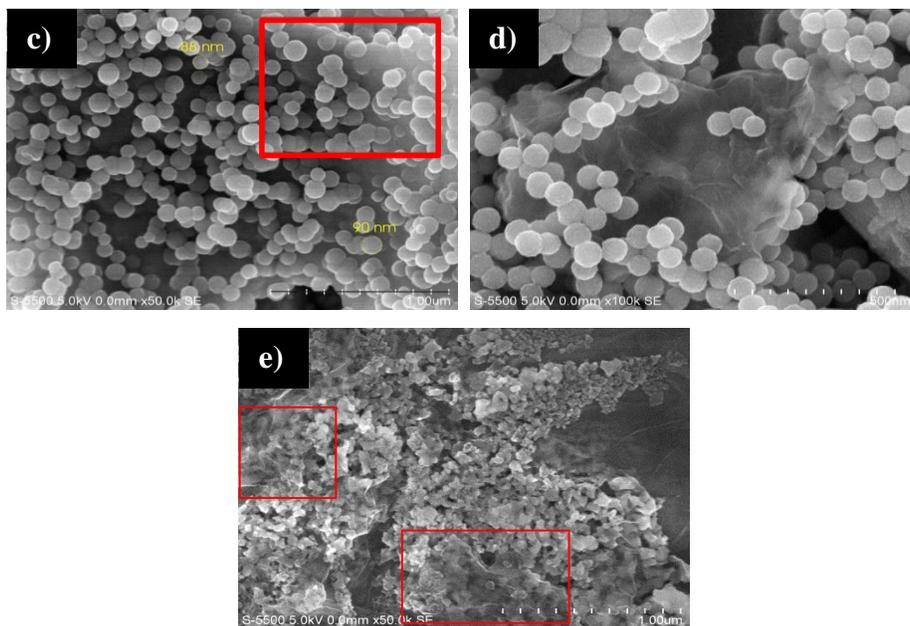


Figura 35.- Micrografías SEM materiales sintetizados en disolución. a) OGF/PM₀₁₂, b) Ppy/PM₀₁₂, c) OGF/PM₀₁₂/Ppy, d) OGF+(Ppy/PM₀₁₂) y e) Ppy/OGF/PM₀₁₂

En la micrografía perteneciente al OGF+(Ppy/PM₀₁₂) (figura 35, d), se observa una mezcla de la morfología obtenida en el material Ppy/PM₀₁₂ (figura 35, b), y la morfología del OGF (figura 30, d). Claramente se observa que las esferas atribuidas a la formación del polímero, se encuentran distribuidas sobre una cara de las láminas de OGF. Las esferas son de un diámetro de 42 hasta 59 nm aproximadamente.

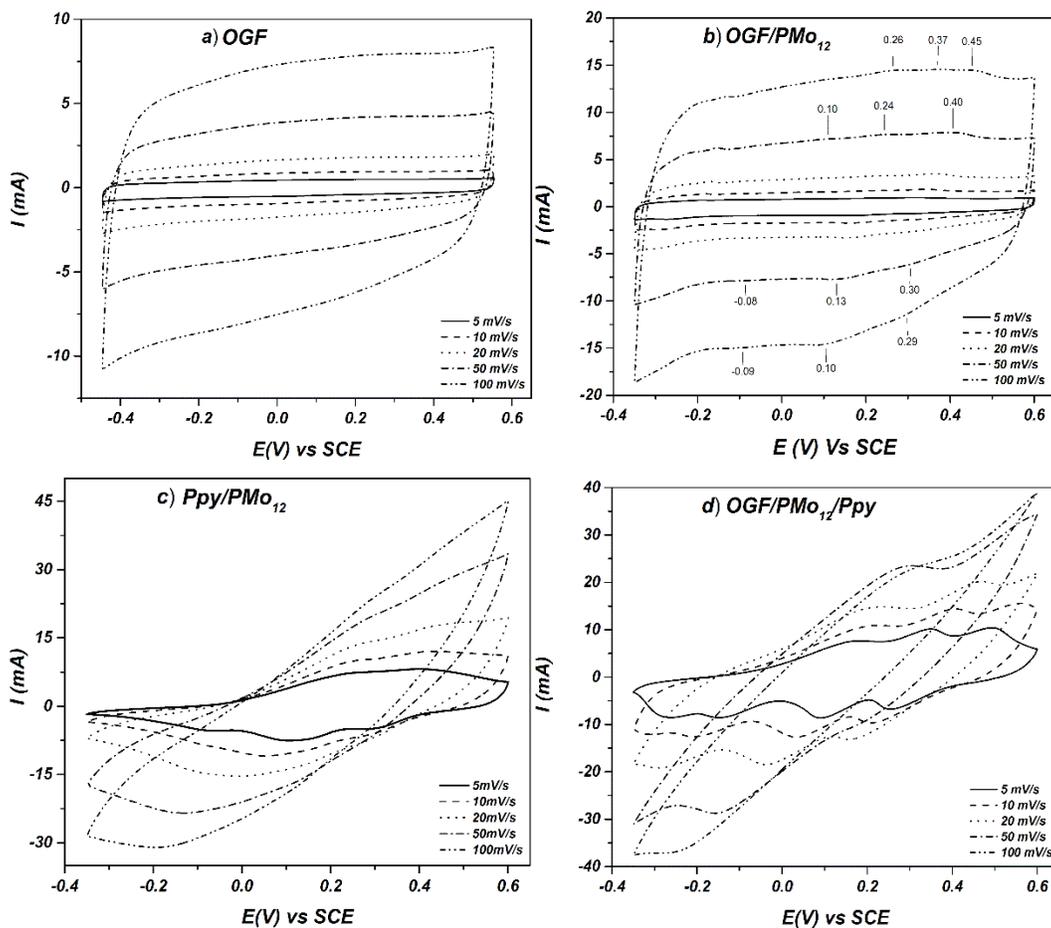
Finalmente la morfología del material Ppy/OGF/PM₀₁₂ (figura 35, e), resulta en la obtención de formas irregulares de polímero, que podría deberse a la manera en que fueron agregados los materiales precursores en la síntesis. Se piensa que el OGF dispersado ultrasónicamente en el monómero de pirrol, limita la formación de esferas al contacto con el PM₀₁₂. Sin embargo, se logra observar hojas de OGF (recuadro rojo) dispersas sobre el material Ppy/OGF/PM₀₁₂, que podrían favorecer a la conducción del material

3.2.4 Voltametría cíclica

En la figura 36, se observa varios voltamperogramas cíclicos (VC) adquiridos de celdas de tres electrodos (configuración descrita en la sección 2.4.8.1). En cada celda se utilizó como

electrodo de trabajo (WE) una tela de carbono con un depósito en dispersión del material OGF (figura 36, a), OGF/PMo₁₂ (figura 36, b), y del material híbrido Ppy/PMo₁₂ (figura 36, c), OGF/PMo₁₂/Ppy (figura 36, d), OGF+(Ppy/PMo₁₂) (figura 36, e), Ppy/OGF/PMo₁₂ (figura 36, f), respectivamente.

La VC del OGF (2 mg de depósito) (figura 36, a), presenta un voltamograma del tipo rectangular asociado al almacenamiento de carga por DCE. También, se observa que el material OGF no presenta picos de oxidación y reducción, debido a que el tratamiento térmico eliminó parcialmente grupos funcionales (C-O, C=O) en el OG, y esto se confirmó mediante ATR, debido a la ausencia de vibraciones de grupos epóxidos en este material.



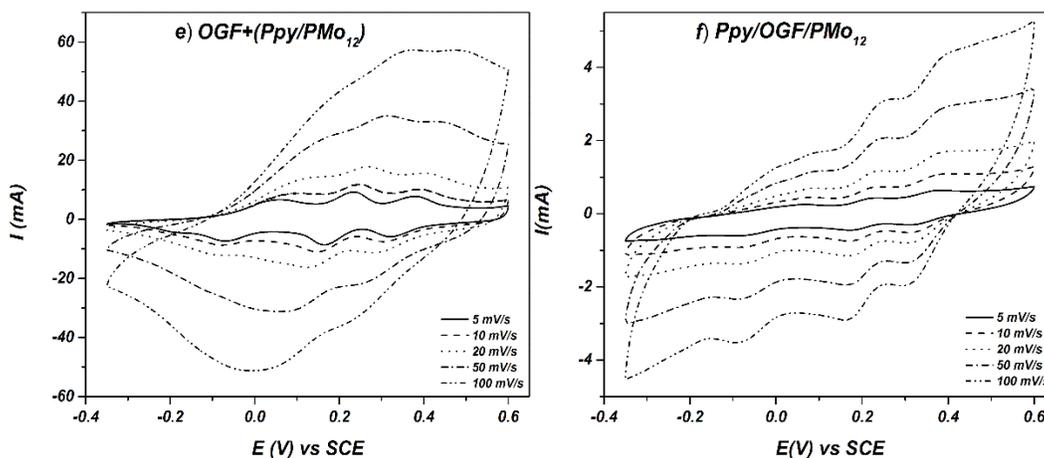


Figura 36.- Voltamperometría cíclica diferentes velocidades de barrido vs SCE), empleando una solución de 1M de H₂SO₄: a) OGF, b) OGF/PMo₁₂, c) Ppy/PMo₁₂, d) OGF/PMo₁₂/Ppy, e) OGF+(Ppy/PMo₁₂), f) Ppy/OGF/PMo₁₂.

El material OGF/PMo₁₂ (3.5mg de depósito) (figura 36, b), presenta un voltamograma del tipo rectangular, asociado al almacenamiento de carga por DCE. A la velocidad de barrido de 100 mV/s son más notorios los tres pares redox del PMo₁₂, en 0.26, 0.37 y 0.45 V de la corriente anódica y en la parte catódica en 0.29, 0.10, y -0.09 V vs SCE los cuales corresponden a los definidos en la ecuación. 1.7, 1.8 y 1.9 del apartado de antecedentes. La presencia del PMo₁₂ en el material, incrementa ligeramente las intensidades de corriente respecto a las que presenta el OGF. Esto indica, que la incorporación del PMo₁₂ incrementa el almacenamiento de DCE y contribuye en el almacenamiento de carga por pseudocapacitancia.

En las curvas de VC del Ppy/PMo₁₂ (4.5 mg de depósito) (figura 36, c), se observan varios picos redox, que indican un comportamiento pseudocapacitivo del almacenamiento de carga. Por ejemplo a 5mV/s, se aprecia un pico ancho que abarca un intervalo de la corriente anódica en -0.08V hasta 0.55 V y un pico en -0.067 V vs SCE de la corriente catódica, ambos asociados al proceso redox del poli(pirrol) [54]. Sin embargo, cuando se incrementa la velocidad de barrido los picos redox del Ppy desaparecen y la curva se inclina en un ángulo 45°. Esta inclinación se atribuye a una falta de difusión de iones hacia la superficie del electrodo, que limita los procesos de pseudocapacitivos. Por ejemplo el primer pico de

oxidación del PMo_{12} no es visible, el segundo y tercer par redox ocurren en la corriente anódica a 0.23 y 0.40 V y para la corriente catódica a 0.28 y 0.11 V *vs* SCE.

En la curva de 5mV/s del material OGF/ PMo_{12} /Ppy (4 mg de depósito) (figura 36, d), se observa un incremento de la corriente anódica que inicia a 0.01V hasta 0.55 V y un pico a -0.27 V *vs* SCE de la corriente catódica ambos asociados a los proceso redox del Ppy. Los pares redox del PMo_{12} en la curva anódica aparecen a 0.17, 0.34 y 0.49 V y en la parte catódica a 0.25, 0.09, y 0.14 V *vs* SCE. La introducción del OGF, mejora la conducción eléctrica ya que disminuye la inclinación de las curva de 5 y 10mV/s y desplaza el inicio de oxidación del Ppy en 0.01V, comparado con -0.08V del Ppy/ PMo_{12} .

En el voltamograma del material OGF+(Ppy/ PMo_{12}) (4.5 mg de depósito) (figura 36, e), se atribuye un incremento de la corriente anódica en un intervalo de -0.08V hasta 0.55 V y un pico en la corriente catódica en -0.17 V *vs* SCE, asociados al proceso redox del Ppy. Los pares redox del PMo_{12} , en la curva anódica aparecen con intensidades altas en 0.05, 0.32, y 0.37 V y en la parte catódica en 0.32, 0.16, 0.07 V *vs* SCE. Debido a la morfología del material OGF+ (Ppy/ PMo_{12}), de esferas de Ppy dispersas sobre hojas de OGF. Esta morfología confiere una mejor conducción de electrones, y por lo tanto una mejor difusión de iones a velocidades de barrido altas, disminuyendo la inclinación de las curvas de VC. En este material se observa una mayor contribución almacenamiento de carga por procesos de pseudocapacitivos.

Para finalizar observamos que el material Ppy/OGF/ PMo_{12} (4.3 mg de depósito) (figura 36, f), presenta una disminución de la intensidad de corriente, con respecto a materiales como el Ppy/ PMo_{12} y OGF/ PMo_{12} /Ppy. Sin embargo se observan picos en la corriente anódica en 0.06, 0.22, 0.38 V y en la corriente catódica en 0.31, 0.17, -0.07 V *vs* SCE correspondientes a los tres pares redox del PMo_{12} . A -0.26V *vs* SCE aparece el pico de reducción asociado al Ppy. La disminución de la corriente es atribuido a que no existe una buena interacción entre el dopante en este caso es el ion PMo_{12} , ya que por ATR los modos de vibración asociados a la anillo aromático del Ppy se desplaza a número de onda muy bajos.

3.2.5 Cálculos de capacitancias específicas

La capacitancia específica de materiales híbridos sintetizados en disolución se calculó a partir del último ciclo de la curva de VC empleando la Ec. 1.14 y se resumen en la tabla 9.

Tabla 9 : Capacitancias específicas obtenidas a varias velocidades de barrido de los materiales híbridos en disolución.

(mV/s)	OGF	OGF/PMO ₁₂	Ppy/PMO ₁₂	OGF/PMO ₁₂ /Ppy	OGF+(Ppy/PMO ₁₂)	Ppy/OGF/PMO ₁₂
5	53.4	45.7	169.2	196.4	195.6	19.1
10	48.5	43.4	134.1	152.3	143.5	15.4
20	44.8	41.6	104.7	111.2	114.3	11.7
50	39.5	38.2	65.4	74.9	94.3	7.9
100	36	35.5	39.5	49.2	79.1	5.9

Se observa que en los materiales OGF y OGF/PMO₁₂, sus capacitancias específicas se mantienen en valores de 50 a 35 F/g. Cuando se incrementa la velocidad de barrido se observa únicamente una variación < al 27 % en la carga de sus electrodos. Esto es atribuido a un almacenamiento de carga principalmente por el proceso de DCE, ya que el material presenta una mejor conducción y por lo tanto mejora los procesos de difusión del electrolito manteniendo la capacitancia con muy poca variación.

Las capacitancias específicas del Ppy/PMO₁₂, son 30% superiores con respecto a las que presentaron el OGF y OGF/PMO₁₂. Esto es favorecido por la sinergia que presentan los dos materiales Ppy y el PMO₁₂ que incrementa la capacitancia hasta 169 F/g a 5mV/s. Sin embargo, cuando se aplica una velocidad de barrido de 100mV/s, la capacitancia presenta una variación de hasta un 77% hasta llegar a valores de 39 F/g, esto se puede atribuir a que a velocidades de barrido altas los procesos redox del polímero no contribuyen, debido a que la cinética redox del polímero es más lenta y no es tan conductor dejando de favorecer las reacciones farádicas de los materiales como el PMO₁₂.

Las capacitancias del material triple OGF/PMO₁₂/Ppy (Tabla 9), se observa un incremento de 196.4 F/g a 5mV/s. y variación del 75 % de la carga almacenada a 100mV/s (49.5F/g). Cuando se comparan estos valores con el material OGF+(Ppy/PMO₁₂), este material presenta

una capacitancia específica de 195.6 F/g a 5mV/s y cuando se somete a 100 mV/s, la variación de la capacitancia específica se mantiene en un 60 % (79.1F/g). Esto puede deberse a que la interacción del OGF en el material OGF+(Ppy/PMo₁₂) es mejor que debido a las láminas de OGF dispersas en el material favorecen la conducción de electricidad, mejorando la acumulación de iones-electrólito en su superficie, y beneficiando a los procesos redox de las esferas de Ppy y el PMo₁₂. Sin embargo, el OGF en el material OGF/PMo₁₂/Ppy es recubierto por el polímero, y a velocidades de barrido altas la cinética redox del polímero es más lenta y no es tan conductor dejando de favorecer las reacciones farádicas del PMo₁₂.

Con respecto al material Ppy/OGF/PMo₁₂, las capacitancias específicas que presentan son nueve veces menores que las que presentaron materiales híbridos triples como el OGF/PMo₁₂/Ppy, OGF+(Ppy/PMo₁₂). Esto puede atribuirse a que no existe una buena interacción entre la estructura conductora de Ppy y el PMo₁₂ que incremente el almacenamiento de carga por pseudocapacitancia.

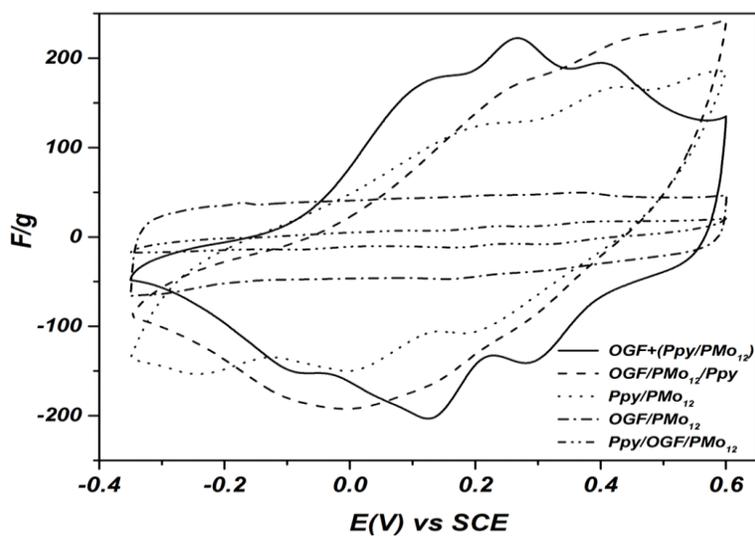


Figura 37.- Normalización de curvas de VC de 20mV/s de capacitancias específicas (F/g) vs E (V) de materiales híbridos sintetizados en solución.

En la figura 37, se presentan las curvas de VC a 20mV/s de materiales híbridos en disolución, que son normalizadas a capacitancia específica empleando la Ec. 1.15. Los valores de

capacitancia específica fueron: Ppy/OGF/PMo₁₂ = 11 F/g, OGF/PMo₁₂ = 41.6 F/g, Ppy/PMo₁₂ = 104.7 F/g, OGF/PMo₁₂/Ppy = 111.2 F/g y el OGF+ (Ppy/PMo₁₂) = 114.3 F/g.

Se puede decir que el material que presenta un mejor desempeño electroquímico y con una forma casi rectangular, es referida al material OGF+ (Ppy/PMo₁₂). Curva en la que también se puede observar la contribución de los tres pares redox del PMo₁₂, esto es debido a una mejor distribución del OGF en el material. Esto se comprueba en la curva del material OGF/PMo₁₂/Ppy en donde las lamias de OGF son recubiertas por el Ppy presentado una curva inclinada atribuida al aumento de resistencia del material. Otro ejemplo se puede notar en el material Ppy/PMo₁₂ el cual no contiene OGF, pero presentan una curva menos inclinada que el OGF/PMo₁₂/Ppy, pero más resistiva que el OGF+ (Ppy/PMo₁₂).

3.3 Caracterización de materiales híbridos sintetizados por polimerización interfacial

A continuación se presentan las caracterizaciones de los materiales híbridos obtenidos mediante la síntesis interfacial, específicamente se presentan los materiales (PMo₁₂/Ppy)I y (OGF/PMo₁₂/Ppy)I, y los asistidos con un flujo de oxígeno, (PMo₁₂/Ppy)o y (OGF/PMo₁₂/Ppy)o.

3.3.2 Difracción de rayos X

En la figura 38, se incluyeron los patrones de difracción de rayos X del OGF (figura 38, a), PMo₁₂ (figura 38, b), y del Ppy (figura 38, c) para observar si ocurren cambios estructurales en los materiales híbridos interfaciales como él (PMo₁₂/Ppy)I (figura 38, d), (OGF/PMo₁₂/Ppy)I (figura 38, f), y de materiales híbridos interfaciales saturados con oxígeno, como (PMo₁₂/Ppy)o (figura 38, e), (OGF/PMo₁₂/Ppy)o (figura 38, g).

En la difracción de rayos X del material híbrido interfacial (PMo₁₂/Ppy)I (figura 38, d), Se observar un pico de difracción ancho en 6.92° de 2θ, que corresponde a la estructura Keggin del PMo₁₂ (figura 38, b) [79, 96, 99]. En un intervalo de 14.5° a 38.5° de 2θ, se observa una montaña ancha atribuida a la estructura amorfa del Ppy. La presencia del pico a 6.92° de 2θ indica una modificación estructural del polímero, debido a la introducción de la fase cristalina

del PMo_{12} . Esta modificación se puede atribuir a que el Ppy encapsula al PMo_{12} durante la polimerización disminuyendo su cristalinidad [98].

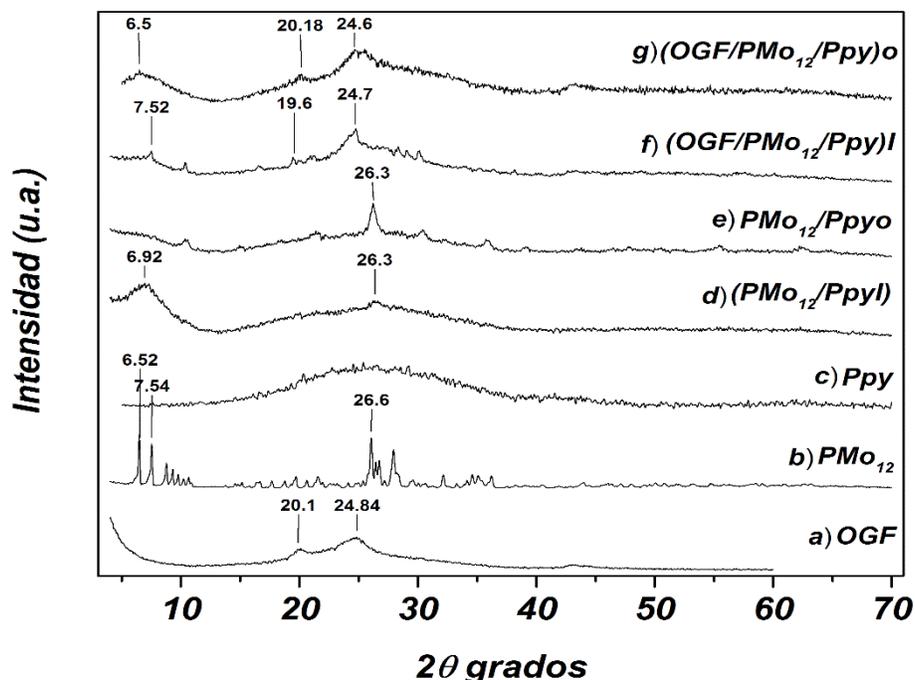


Figura 38.- Difracción de rayos X de los materiales sintetizados por el método interfacial a) OGF, b) PMo_{12} , c) Ppy, d) $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$, e) $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$, f) $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$, y g) $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$.

En la difracción de rayos X del $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$ (figura 38, e), no aparece el pico de difracción a 6.9° o a 7° de 2θ , relacionado con la estructura Keggin del PMo_{12} . Sin embargo aparecen una serie de picos a 10.5° , 26.3° y 35.8° de 2θ , estos picos indican que se encuentra en su forma cristalina inicial, pero seguramente con un tamaño de cristal mucho menor.

En el difractograma del $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$ (figura 38, f) se observa que están presentes un gran número de picos pequeños, los cuales son atribuidos a la fase cristalina del PMo_{12} . Los picos a 24.7° y 19.6° de 2θ corresponden al patrón de difracción del OGF (figura 38, a). En un intervalo de 14.5° a 38.5° de 2θ , se observa un pico ancho atribuido a la estructura amorfa del Ppy. A 7.52° de 2θ , aparece un pico con intensidad débil, relacionado a la modificación de la estructura amorfa del Ppy, la disminución de la intensidad y anchura de este pico indica

que el polímero pudiera estar encapsulando al PMo_{12} en menor medida que en el material $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$ [98].

Con respecto a la difracción de rayos X del $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$ (figura 38, g), se observan picos a 20.18° y 24.6° de 2θ relacionados al patrón cristalino del OGF. Se observan un pico ancho a 6.5° de 2θ asociado a la estructura Keggin del PMo_{12} . En este material la intensidad del pico a 6.5° de 2θ es débil, debido a que la parte amorfa del OGF se traslapa con la parte amorfa del Ppy disminuyendo la fase cristalina del PMo_{12} .

Se observa una mejor dispersión del PMo_{12} en el material $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$ (figura 38, d). Mientras que en el material $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$ (figura 38, e) se observa la presencia de picos definidos relacionados con la fase cristalina del PMo_{12} sin interactuar, indicando el mayor tamaño de cristal y menor dispersión del PMo_{12} . Con respecto a materiales triples el pico a 6.5° de 2θ que se logra observar en $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$, indicando mejor dispersión del PMo_{12} sobre la en la estructura amorfa del Ppy. Mientras tanto en el $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$, múltiples picos aparecen y son relacionados la estructura intacta PMo_{12} . Esto indica que el proceso de oxigenación favorece la polimerización del Ppy encapsulando al PMo_{12} lo cual no se logra conseguir en el material $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$.

3.3.3 Espectros FT-IR

En la figura 39, se observan los espectros de infrarrojo obtenidos por ATR de los materiales híbridos interfaciales, $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$ (figura 39, a), $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$ (figura 39, b), y los materiales híbridos interfaciales saturados con oxígeno $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$ (figura 39, c) y el $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$ (figura 39, d).

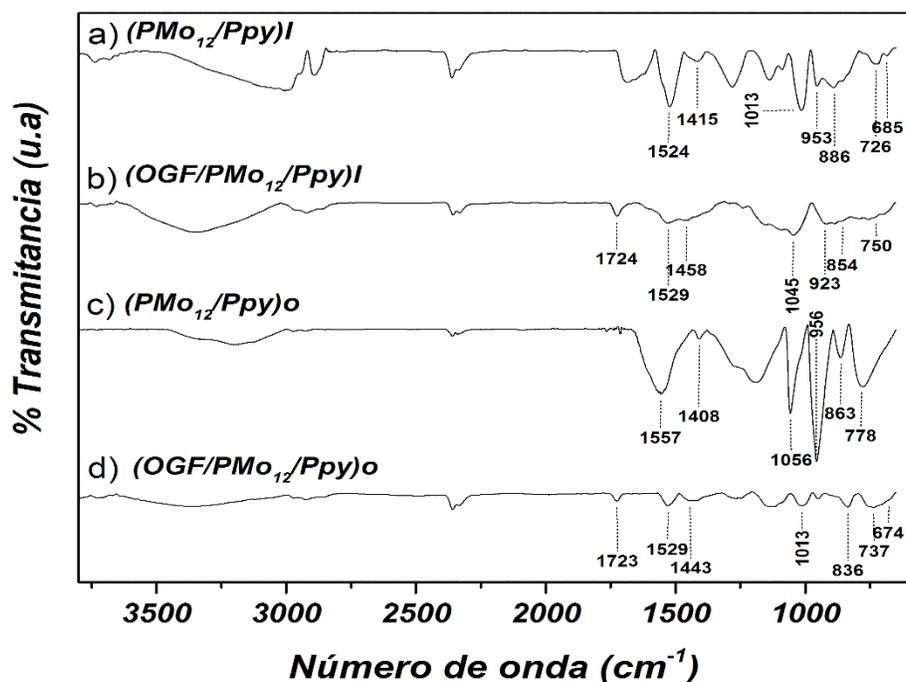


Figura 39.- Espectros de infrarrojo de materiales híbridos dobles sintetizados por polimerización interfacial a) (PMo₁₂/Ppy)I, b) (OGF/PMo₁₂/Ppy)I, c) (PMo₁₂/Ppy)o, d) (OGF/PMo₁₂/Ppy)o.

El modo de vibración asimétrico del enlace (C=C) v_{as} asociado al Ppy se observa para todos los materiales interfaciales, en un intervalo de 1524-1557 cm^{-1} , esta vibración también es asociada a los enlaces C=C de la estructura aromática que presenta el OGF. La vibración simétrica del enlace (C-N) v_s aparece a 1408-1458- cm^{-1} , y es relacionado al anillo aromático del Ppy. Los modos de vibración relacionados al PMo₁₂ se encuentran; para la vibración asimétrica del tetraedro central [P-O]₄ v_{as} en un intervalo de 1013-1056 cm^{-1} , para la vibración simétrica del enlace (Mo=O)_t v_{as} en 923-956 cm^{-1} , la vibración asimétrica de enlaces puentes (Mo-O_b-Mo) v_{as} en 836-886 cm^{-1} , y la vibración asimétrica de los enlaces internos (Mo-O_c-Mo) v_{as} de los octaedros MoO₆ en 726-778 cm^{-1} .

Debido a que ocurre un traslape entre la vibración del enlace C=C de la estructura aromática del OGF y del anillo aromático del Ppy, relacionamos la presencia del OGF al pico de absorción que ocurre a 1723 y 1724 cm^{-1} para los materiales (OGF/PMo₁₂/Ppy)I y (OGF/PMo₁₂/Ppy)o y que es asociado al grupo carbonilo con enlace C=O. Se observó que los modos de absorción característicos del Ppy y PMo₁₂, presentes en materiales como él

(OGF/PMo₁₂/Ppy)I y (OGF/PMo₁₂/Ppy)o, aparecen con una intensidad de señal muy débil. Sin embargo, el desplazamiento de sus modos de vibración característicos del Ppy y el PMo₁₂ ocurren a números de onda más altos se asociados a la formación de enlaces entre ambos. Las intensidades débiles que presentan los picos de absorción atribuidos al PMo₁₂ en todos los materiales interfaciales, se asocian a menor cantidad del PMo₁₂ como dopante del Ppy.

Las señales correspondientes a los de modos de vibración característicos de materiales de referencia como el OGF y el Ppy son presentados en la Tabla 10. Se observa un desplazamiento de estos números de onda, con respecto a cada material sintetizado interfacialmente (ver Tabla 10).

Tabla 10 : Bandas de absorción en infrarrojo de los materiales híbridos interfaciales en cm⁻¹

Vibración de enlaces	Material referencia	(PMo ₁₂ /Ppy)I	(OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I	(PMo ₁₂ /Ppy)o	(OGF/PMo ₁₂ /Ppy)o
OGF					
C=O	1727		1724		1725
PPY					
(C-C) <i>v_{as}</i>	1562	1524	1529	1557	1529
(C-N) <i>v_s</i>	1412	1415	1458	1408	1443
POM					
[P-O] ₄ <i>v_{as}</i>	1064	1013	1045	1056	1013
(Mo=O) _i <i>v_{as}</i>	966	953	923	956	949
(Mo-O _b -Mo) <i>v_{as}</i>	869	886	854	863	836
(Mo-O _c -Mo) <i>v_{as}</i>	798	726	750	778	737

En el material (PMo₁₂/Ppy)I, los enlaces (C-C)*v_{as}* del anillo aromático del Ppy se desplazan 30 cm⁻¹ a números de onda menores (ver Tabla 10). Mientras que en el material (PMo₁₂/Ppy)o, se desplaza 5 cm⁻¹ a número de onda menores. La vibración simétrica del enlace (C-N)*v_s*, no sufren gran cambio y se mantienen entre 1415 y 1408 cm⁻¹ para ambos materiales respectivamente. Ahora bien se observa un desplazamiento de 40 cm⁻¹ hacia números de onda menores de los modos de absorción del PMo₁₂ en el material (PMo₁₂/Ppy)I. Mientras que en el material (PMo₁₂/Ppy)o no sufren gran cambio. Estos desplazamientos indica que existe una mejor interacción del PMo₁₂ en la estructura polimérica del material (PMo₁₂/Ppy)I, que en la estructura polimérica del (PMo₁₂/Ppy)o.

Cuando se incorpora el OGF en materiales híbridos como él (OGF/PMo₁₂/Ppy)I y el (OGF/PMo₁₂/Ppy)o, el enlace carbonilo C=O, relacionado a la presencia del OGF se logra apreciar en ambos materiales y se desplaza de 2 a 3cm⁻¹ hacia números de onda menores.

Los modos de vibración de los enlaces relacionados al anillo aromático del Ppy se desplaza a números de onda menores en 30cm⁻¹ para la derecha (C-C)_{vas} y 40cm⁻¹ para la izquierda del enlace (C-N)_{vs}. Lo que indica que algo limita la vibración de estos dos enlaces lo cual puede ser atribuido al PMo₁₂ en la estructura del Ppy como parte del material.

Se puede observar que en el material (OGF/PMo₁₂/Ppy)o ocurre un mayor desplazamiento en el modo de vibración (C-C)_{vas} lo cual indica que pudiera existir una mejor interacción entre los materiales OGF, lo mismo se observó para el enlace (C-N)_{vs} indicando una buena interacción entre el Ppy y el PMo₁₂.

Con respecto a la vibración de los enlaces relacionados al PMo₁₂ se promedió en 30 cm⁻¹ de hacia números de onda menores de los modos vibraciones en el material (OGF/PMo₁₂/Ppy)I y de 40 cm⁻¹ del (OGF/PMo₁₂/Ppy)o. Todos estos desplazamientos son asociados a que los enlaces de la molécula del POM necesitan mayor energía para vibrar debido a la introducción del OGF y el PMo₁₂ en la estructura del Ppy.

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido

A continuación en la figura 40 se presentan varias micrográficas (FE-SEM), realizadas a los materiales híbridos interfaciales (PMo₁₂/Ppy)I (figura 40, a), (OGF/PMo₁₂/Ppy)I (figura 40, c), y de materiales híbridos interfaciales saturados con oxígeno (PMo₁₂/Ppy)o (figura 40, e), (OGF/PMo₁₂/Ppy)o (figura 40, f).

En el material híbrido (PMo₁₂/Ppy)I (figura 40, a) se observan un tipo de morfología en forma esferas que unidas forman una cadena de aproximadamente 600 nm de diámetro y 6µm de longitud. La figura 40 (b) pertenece a una magnificación del (PMo₁₂/Ppy)I (recuadro rojo), en esta micrografía se observan que láminas recubren a una esfera de 400 nm. Las uniones de esferas y láminas, son asociadas a la formación del Ppy por polimerización interfacial que

fue comprobado por ATR debido a la presencia de picos de absorción pertenecientes al anillos aromático del Ppy.

En la micrografía del (OGF/PMo₁₂/Ppy)I (figura 40, c), se observa una morfología de láminas en forma de acordeón asociadas al OGF, la usencia de esferas de Ppy es notoria en este material. Sin embargo, en la figura 40 (d), se muestra una magnificación de una sección del material (OGF/PMo₁₂/Ppy)I en el que se puede aprecia un recubrimiento de las láminas de OGF asociadas a la formación del Ppy.

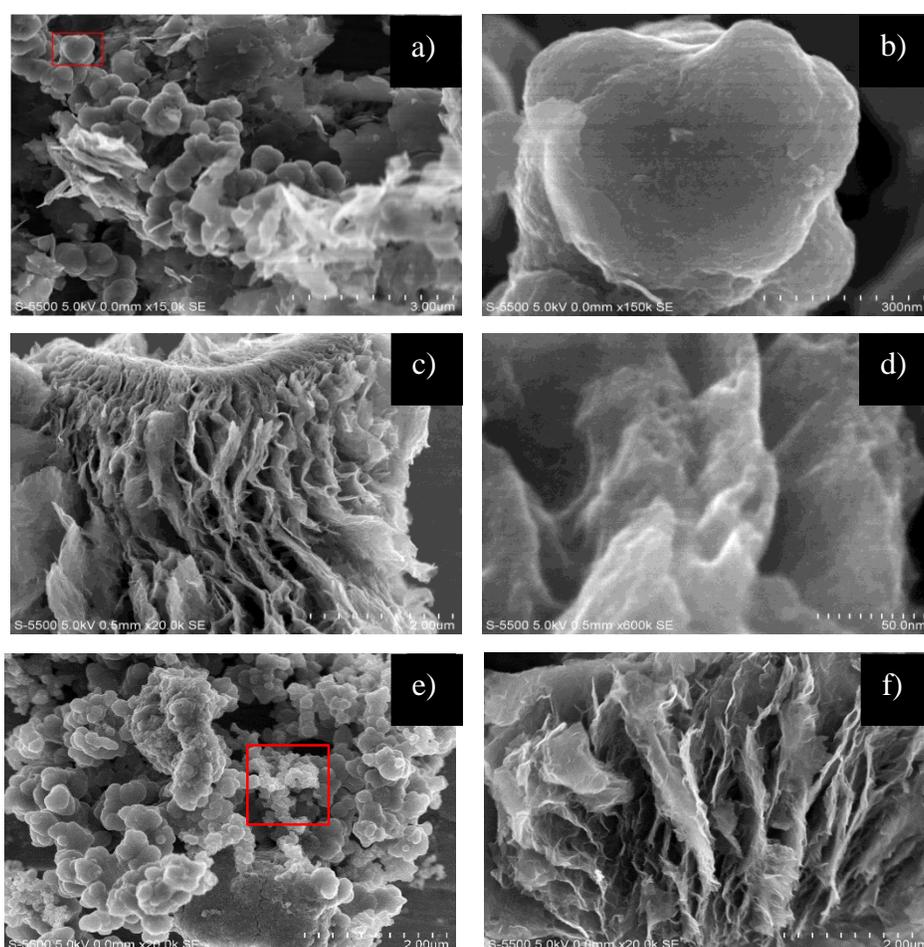


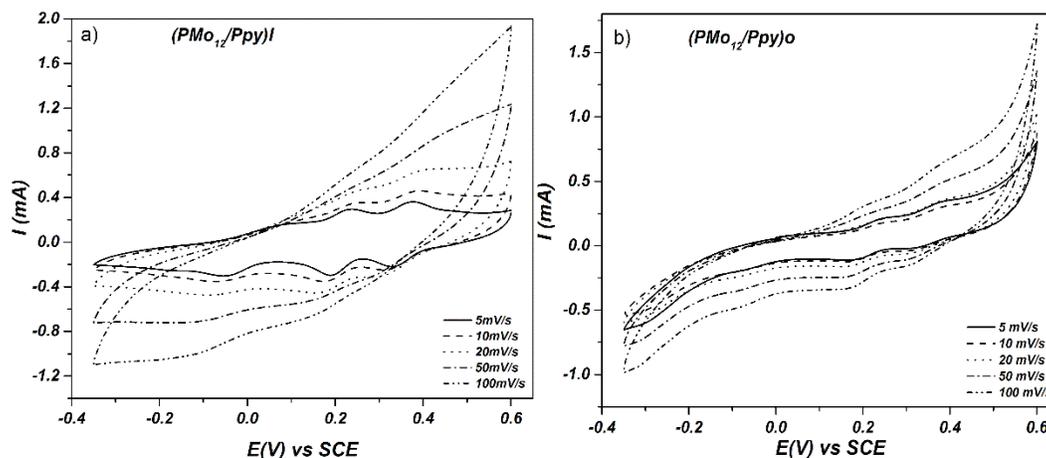
Figura 40.- Micrografías FE-SEM materiales híbridos sintetizados interfacialmente a) (PMo₁₂/Ppy)I, b) magnificación de una sección (PMo₁₂/Ppy)I, c) (OGF/PMo₁₂/Ppy)I, d) magnificación de una sección (OGF/PMo₁₂/Ppy)I, e) (PMo₁₂/Ppy)O, f) (OGF/PMo₁₂/Ppy)O.

Con respecto al material híbrido saturado con oxígeno ($\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$)_o (figura 40, e), se puede observar aglomeraciones de esferas de aproximadamente 500nm de diámetro, que tienden a formar una cadena de 3 μ de longitud, otorgando una idea de fibras de polímero. En el recuadro color rojo, se observa ligeramente que esferas pequeñas se unen hasta alcanzar aglomeraciones.

Analizando la micrografía del (OGF/ $\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$)_o (figura 40, f), se logra observar esferas formando fibras, esto podría deberse a que la formación del Ppy está muy disperso sobre el OGF. Sin embargo, análisis de DRX indica que el PMo_{12} se encuentra presente en este material, al igual que el análisis por ATR demuestra que existen picos de vibración asociados al anillo aromático del Ppy, pero con intensidades bajas lo cual concuerda con lo observado en esta micrografía.

3.3.4 Voltametría cíclica

En la figura 41, se observan varias voltamperometrías cíclicas (VC) obtenidas utilizando celdas de tres electrodos. Cada celda consta de un electrodo de trabajo (WE) ensamblado utilizando, una tela de carbono como colector de corriente y el depósito del material interfacial ($\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$)_I (figura 41, a), ($\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$)_o (figura 41, b), y de materiales híbridos triples (OGF/ $\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$)_I (figura 41, c), (OGF/ $\text{PMo}_{12}/\text{Ppy}$)_o (figura 41, d) respectivamente.



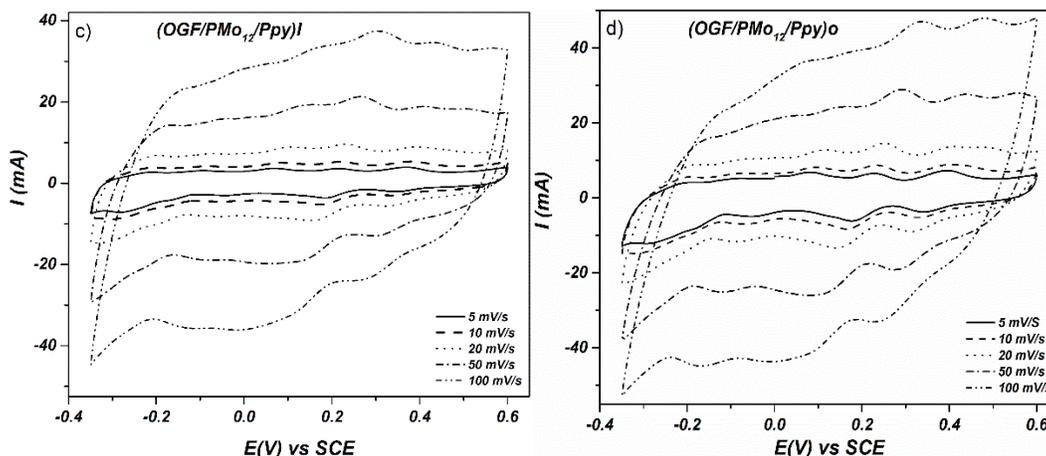


Figura 41.- Voltamperometria cíclica a varias velocidades de barrido vs SCE, de los materiales híbridos interfaciales empleando una electrólito 1M de H₂SO₄, a) (PMo₁₂/Ppy)I, b) (PMo₁₂/Ppy)o, c) (OGF/PMo₁₂/Ppy)I, d) (OGF/PMo₁₂/Ppy)o.

En las curvas de VC del (PMo₁₂/Ppy)I (2mg de depósito) (figura 41, a), se observan varios picos redox, que indican un comportamiento pseudocapacitivo del almacenamiento de carga del material. Por ejemplo, analizando la curva de 5mV/s se aprecia un pico ancho en la corriente anódica que inicia en -0.07V hasta 0.51V vs SCE y en la corriente catódica se nota un pico muy débil en -0.17 V vs SCE. Estos picos se asocian al proceso redox del Ppy [54]. También se pueden observar los tres pares redox del PMo₁₂, que son notorios en la corriente anódica en 0.07 (Ec.1.7), 0.23 (Ec.1.8), 0.37V (Ec.1.9), mientras que en la corriente catódica se observan en 0.33 (Ec.1.9), 0.19V (Ec.1.8), -0.051V (Ec.1.7), vs SCE. Los procesos redox asociados al Ppy y al PMo₁₂, son notorios hasta una velocidad de 20mV/s. sin embargo, si se continúa incrementando la velocidad de barrido, los procesos redox dejan de ser visibles y las curvas se inclinan en un ángulo 45°. Esta inclinación se atribuye a una resistencia otorgada por el polímero el cual a velocidades altas los procesos redox no son tan rápidos que impide una buena conducción eléctrica y por lo tanto desfavorece a los procesos farádicos del PMo₁₂.

La figura 41 (b) corresponde a la VC del material híbrido (PMo₁₂/Ppy)o (4mg de depósito), el cual fue saturado con oxígeno durante la síntesis. Se puede observar que a la velocidad de barrido de 5mV/s son ligeramente notorios los tres pares redox del PMo₁₂, que aparecen en 0.05, 0.24, y 0.37V relacionados a la oxidación y los picos relacionados a la reducción aparecen en 0.30, 0.16 y -0.06 V vs SCE. Esto podría indicar una concentración menor del

PMO₁₂ en la estructura polimérica del Ppy como ion dopante. Los procesos redox relacionados al Ppy están ausentes en este material y se atribuye, a que en la formación de la cadena del polímero, ocurre una sobre saturación de oxígeno gaseoso, que lleva a la cadena polimérica del Ppy a un estado de oxidación previa y cuando se someten a potenciales positivos ocurre una sobre oxidación [100]. Este estado alto de oxidación del Ppy, se comienza observar en 0.4V *vs* SCE en 5mV/s, el cual se sigue observando conforme se incrementa la velocidad de barrido, llevan al material híbrido (PMO₁₂/Ppy)o a un proceso irreversible, que degrada al material y ocasiona una pérdida de conductividad, y del desdopado del PMO₁₂. Reflejando intensidades de corriente anódicas y catódicas débiles al ser comparadas con materiales híbridos dobles sintetizados interfacialmente como el (PMO₁₂/Ppy)I.

La VC del material (OGF/PMO₁₂/Ppy)I (4mg de depósito) (figura 41, c), se observa en la curva de la corriente catódica de 5mV/s un pico en -0.16V *vs* SCE, asociado a la reducción del Ppy. Sin embargo, en la misma velocidad de barrido son más notorios los pares redox del PMO₁₂, que aparecen en 0.06, 0.2, 0.37V de la corriente anódica y en 0.35, 0.18, -0.02 V *vs* SCE de la corriente catódica. Comparando con el híbrido doble (PMO₁₂/Ppy)I lo primero que se nota es que la corriente incrementa y picos redox son visibles hasta 100mV/s, esto es atribuido a que la incorporación del OGF mejora la conducción eléctrica y favorece los tres pares redox del PMO₁₂ y los procesos redox del Ppy.

En la VC del material híbrido (OGF/PMO₁₂/Ppy)o (4mg de depósito) (figura 41, d), el cual fue saturado con oxígeno. En esta curva se pueden notar los tres pares redox del PMO₁₂, en 0.07, 0.2, 0.39V en la parte anódica donde se representa los procesos de oxidación, y en 0.34, 0.17, -0.05V *vs* SCE en la parte catódica, que representan los procesos de reducción. Estos picos redox son observados en todas las velocidades de barrido. Mientras que la presencia de los procesos redox del Ppy, se atribuye solamente al pico de reducción encontrado en -0.16V *vs* SCE. Se observa en este material que la incorporación del OGF favorece la conductividad eléctrica ayudando a los procesos redox de PMO₁₂ y al Ppy.

En los materiales híbridos triples interfaciales (OGF/PMo₁₂/Ppy)I y (OGF/PMo₁₂/Ppy)o, El burbujeo con oxígeno parece incrementar el contenido del PMo₁₂ debido al incremento de la corriente anódica y catódica en los tres pares redox del PMo₁₂ en el material (OGF/PMo₁₂/Ppy)o. Sin embargo, se observa que incrementa ligeramente la resistencia, inclinando ligeramente la curva a 50 y 100mv/s. Esta resistencia puede ser atribuido al polímero el cual a velocidades altas los procesos redox no son tan rápidos que impide una buena conducción eléctrica y por lo tanto desfavorece a los procesos farádicos del PMo₁₂. La incorporación del OGF a la síntesis interfacial, compensa la falta de conductividad eléctrica que presentan por separado materiales híbridos interfaciales dobles como en el (PMo₁₂/Ppy)I y en el (PMo₁₂/Ppy)o, proporcionando a las de VC una forma rectangular y reversible en direcciones anódica y catódica, característica del almacenamiento de carga por procesos de “doble capa electroquímica”.

3.3.5 Cálculos de capacitancias específicas

Las capacitancias específicas de materiales híbridos sintetizados interfacialmente y con saturación de oxígeno, se calcularon a partir del último ciclo de la curvas de VC empleando la Ec. 1.13 y se resumen en la Tabla 11

Tabla 11 : Capacitancias específicas (F/g) de los materiales híbridos interfaciales a varias velocidades de barrido

(mV/s)	OGF	OGF/PMo ₁₂	(PMo ₁₂ /Ppy)I	(PMo ₁₂ /Ppy)o	(OGF/PMo ₁₂ /Ppy)I	(OGF/PMo ₁₂ /Ppy)o
5	53.4	47.7	18.2	10.6	107.1	197.6
10	48.5	43.4	12.3	5.1	97.1	143.4
20	44.8	41.6	8.7	3	85.9	117.1
50	39.5	38.2	5	1.6	74.7	92.9
100	36	35.5	3.5	1.1	65.7	75.5

Se observa en la Tabla 11 que el (PMo₁₂/Ppy)I y (PMo₁₂/Ppy)o presentan capacitancias inferiores al OGF y OGF/PMo₁₂. Cuando la velocidad de barrido se incrementa a 100mV/s, estos materiales presentan una variación del 80 % y 90% de capacitancia inicial en 5mV/s respectivamente. Esto puede ser atribuido a que durante la polimerización del Ppy, no hay una buena interacción del PMo₁₂ en la estructura polimérica de ambos materiales. Estudios de DRX muestran un pico ancho y de intensidad baja en ambos materiales, asociado al

encapsulamiento y a una mala distribución del PMo_{12} en la estructura polimérica, esto puede ser asociado a una baja concentración del PMo_{12} . Estudios por ATR comprueban bandas de absorción con intensidades débiles relacionadas al PMo_{12} , indicando que hay una baja concentración del PMo_{12} .

Se observa que incorporando OGF a materiales $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$, $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$ ocurre un cremento de 107.1 F/g y 197 F/g a 5mV/s, el OGF incorpora a estos materiales una estabilidad ya que a 100mV/s ambos materiales varían su capacitancia al 40% (65.7F/g) y a un 61% (75.5F/g) respectivamente. Estas mejoras se atribuyen a una buena sinergia entre el PMo_{12} , el OGF y Ppy.

En la figura 42 se observan los voltamperogramas normalizados en términos de capacitancia específica vs E(V). Los materiales híbridos dobles interfaciales mostrando los peores valores de capacitancia, $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I} = 10 \text{ F/g}$ y $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o} = 15 \text{ F/g}$. Por otro lado, el material $\text{OGF}/\text{PMo}_{12}$ sintetizado en disolución, muestra un perfil voltamperométrico rectangular, típico de un comportamiento capacitivo y su capacitancia específica se mantiene entre 39 y 40F/g a 20mV/s.

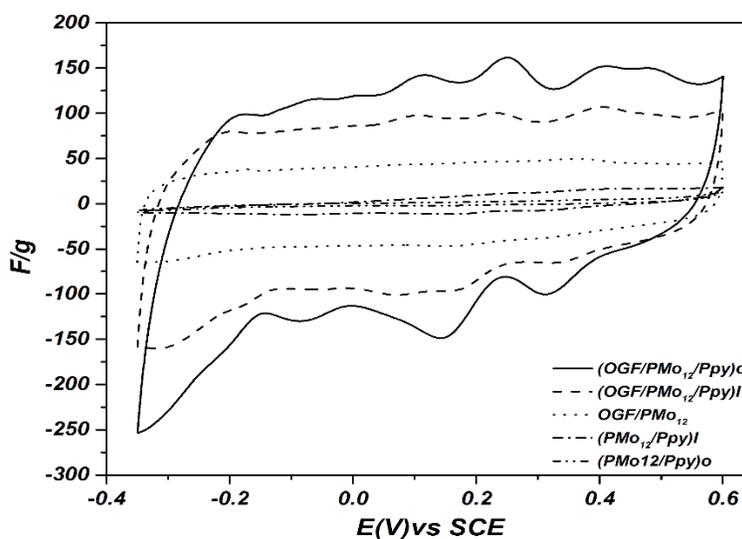


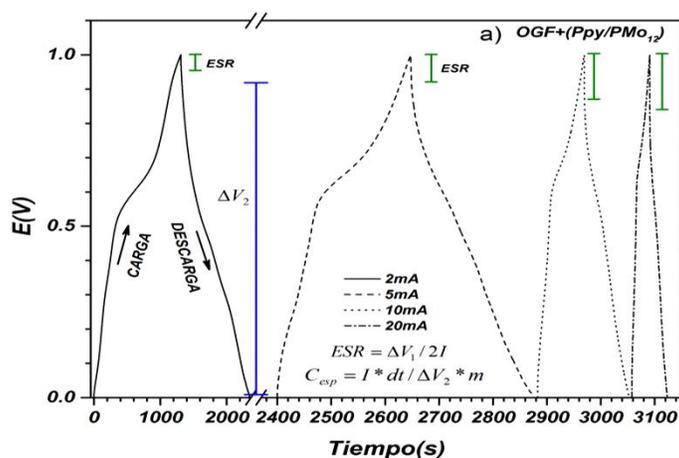
Figura 42.- Normalización de curvas de VC de 20mV/s a capacitancias específicas (F/g) vs E(V) de materiales híbridos sintetizados interfacialmente.

Se observa que las curvas que presentan una menor inclinación (menor resistencia) y mejor reversibilidad tanto para los procesos anódicos y los catódicos, son referidas a los materiales híbridos triples, con mayores capacitancias $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})_{\text{I}} = 85.9 \text{ F/g}$, y $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})_{\text{O}} = 117.1 \text{ F/g}$. Se obtiene un mejor desempeño electroquímico con el material $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})_{\text{O}}$, en cuanto al perfil voltamperométrico capacitivo y su mayor capacitancia específica con procesos pseudocapacitivos debido a la contribución del OGF del Ppy y los tres pares redox del PMo_{12} .

3.4 Caracterización de condensadores electroquímicos.

3.4.1 Ciclos galvanostáticos de carga/descarga

A continuación en la figura 43, se presenta los ciclos galvanostáticos de carga y descarga de condensadores electroquímicos, que contienen como material activo de sus electrodos, $\text{OGF}+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$ (figura 43, a) y el $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})_{\text{O}}$ (figura 43, b). Estos materiales se caracterizaron por VC y presentaron capacitancias específicas, de 195 F/g y 197 F/g respectivamente a 5mV/s. La configuración de ensamble de los capacitores electroquímicos fue descrita en la sección 2.4.8.1



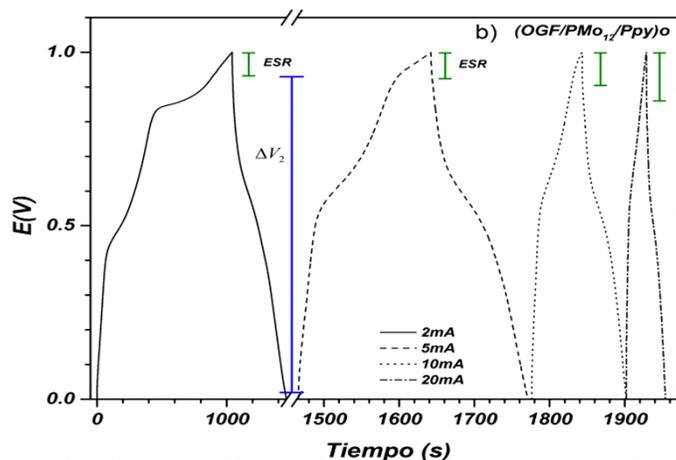


Figura 43.-Ciclos galvanostáticos de la celda de dos electrodos probada a diferentes intensidades de corriente para el material sintetizado en disolución a) OGF+(Ppy/PMo₁₂) y el material sintetizado interfacialmente b) (OGF/PMo₁₂/Ppy)o.

En la figura 43(a), se observan cuatro ciclos de carga y descarga a varias intensidades de corriente aplicadas al condensador electroquímico OGF+(Ppy/PMo₁₂). En la curva de carga a 2mA, se observan una desviación que ocurre en un intervalo de 0 a 0.5 V, asociado a la contribución de la pseudocapacitancia otorgada por los tres procesos de oxidación del PMo₁₂[101], y reacciones farádicas del Ppy en el material híbrido. En el intervalo de 0.6 a 1 V, se nota un comportamiento de carga lineal influenciada totalmente por la capacitancia de DCE asociada al OGF. En la curva de descarga de 2mA, idealmente se esperaría la presencia de los procesos pseudocapacitivos del PMo₁₂ y el Ppy, sin embargo, no son tan notorios presentando un comportamiento casi lineal de descarga.

En la figura 43(b), corresponde a los ciclos de carga y descarga del condensador electroquímico (OGF/PMo₁₂/Ppy)o. El cual presenta un comportamiento no-lineal de las curvas carga-descarga. En la curva de carga a 2mA, se observan dos cambios de pendiente a 0.42V y 0.83 V, asociados a los procesos pseudocapacitivos, otorgados por el PMo₁₂ y el Ppy. A partir de 0.83V se observa, en el proceso de carga un comportamiento lineal del potencial con respecto al tiempo, atribuido al proceso de DCE presente el condensador electroquímico otorgado por el OGF [63].

A partir de la respuesta galvanostática de los condensadores, a diferentes intensidades de corriente, se calcularon los siguientes valores a partir de las ecuaciones 1.3, 1.4, 1.15 y 1.16:

- Capacitancia específica (C_{esp}),
- Resistencia interna (ESR) y,
- Densidad de energía y potencia (E_D y P_D)

Tabla 12 : Valores de densidad de energía y densidad de potencia para los condensadores electroquímicos OGF+(Ppy/PMo₁₂) y (OGF/PMo₁₂/Ppy)o

I	Condensador OGF+(Ppy/PMo ₁₂)					Condensador (OGF/PMo ₁₂ /Ppy)o				
	ESR Ω/cm ²	E _F (%)	C _{esp} (F/g)	E _D (W.h/kg)	P _D (W/kg)	ESR Ω/cm ²	E _F (%)	C _{esp} (F/g)	E _D (W.h/kg)	P _D (W/kg)
2mA	1.26	79	67.1	9.3	198	1.88	40	27	3.7	132
5mA	1.28	93	37.4	5.1	194	2.02	72	20.7	2.8	123
10mA	1.33	97	27.6	3.8	187	2.13	87	19.6	2.7	117
20mA	1.48	98	22.2	3	168	2.38	94	17.9	2.4	107

Como primer dato se observa de forma general que para ambos capacitores la ESR incrementa con respecto a la intensidad de corriente aplicada, ver tabla 12. El capacitor OGF+(Ppy/PMo₁₂) presenta mejores valores de ESR de 1.26 y 1.48 Ωcm⁻². Esto puede ser atribuido a las esferas observadas por FE-SEM asociadas al polímero y que son comprobadas por ATR, en donde se observó que ocurre un desplazamiento de la vibración del anillo del Ppy cuando se introduce el PMo₁₂, y que por DRX se confirmó que el PMo₁₂ se encuentra dentro del Ppy. Entonces las multicapas de óxido de grafeno encontradas en FE-SEM favorece la conducción de electrones y las reacciones farádicas del Ppy y del PMo₁₂ tal y como se mostró en el voltamograma cíclico del OGF+(Ppy/PMo₁₂), presentando ESR de 1.26 Ωcm⁻².

Mientras tanto, el condensador electroquímico (OGF/PMo₁₂/Ppy)o presenta valores de ESR ligeramente mayores de 1.88 y 2.38 Ωcm⁻². Esto puede ser atribuido a que durante la polimerización del Ppy, el burbujeo con oxígeno, impida una buena interacción del PMo₁₂ en la estructura polimérica de ambos materiales ya que por FE-SEM no se observaron esferas

atribuidas al polímero, sin embargo estudios DRX muestran un pico ancho y de intensidad débil, asociado al encapsulamiento y a una mala distribución del PMo_{12} en la estructura polimérica, asociado a una baja concentración del PMo_{12} , por ATR se comprobó que las bandas de absorción relacionadas al PMo_{12} presentan intensidades débiles, corroborando que hay una baja concentración del PMo_{12} , que hace que se incremente la resistencia ESR.

Por otro lado los valores de C_{esp} son ligeramente mayores para el condensador $\text{OGF}+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$, el cual presento valores de 67.1F/g y 22.2F/g, Capacitancias de menor valor se obtuvieron del condensador $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})_o$, en el cual se observa que la C_{esp} se mantiene en un promedio de 20 F/g para todas las intensidades de corriente. Indicando así que el almacenamiento de carga se realiza mediante un proceso de “doble capa” [9].

El valor de la eficiencia, relaciona el tiempo de carga / tiempo de descarga en porcentaje y se observa que para el condensador $\text{OGF}+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$ se obtienen valores de E_F de 79 y 98%. Valores de E_F del 40 al 94% se alcanzaron con $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})_o$. En ambos materiales la eficiencia incrementa con respecto a la intensidad de corriente, esto es atribuido a la difusión, que a corrientes bajas los iones del electrolito alcanzan a distribuirse en toda el área disponible del material, cuando se someten a descarga algunos iones quedan atrapados en el camino disminuyendo el tiempo de descarga. En intensidades altas de corriente, los procesos de difusión ocurren tan rápido que los iones no alcanzan alojarse en toda el área disponible del material, y por lo tanto se iguala el tiempo de carga y descarga.

Para un condensador electroquímico se esperan bajos valores de E_D entre 1 Wh/Kg y 10 Wh/Kg (ver ecuación 1.13)[11, 12, 21]; sin embargo, este dato depende de la capacitancia específica del condensador, de tal forma que a menor capacitancia se espera una menor densidad de energía. Por tal motivo se ve en la tabla 12, que el condensador con material sintetizado en disolución, presenta densidades de energía de 9.32 Wh/Kg y 3.08Wh/Kg; mientras que valores de 3.76 Wh/Kg y 2.49 Wh/Kg se observaron en el condensador electroquímico con material electroactivo sintetizado interfacialmente.

La densidad de potencia P_D es otro parámetro de medición en los supercondensadores, con valores reportados entre 10 Wkg y 10^6 Wkg y este parámetro nos indica la potencia con la que el supercondensador puede entregar la energía acumulada (ver Ec. 1.14) [11, 12, 21]. Este dato está directamente relacionado con el voltaje y la ESR (ver Ec. 1.14), por tal motivo, los valores de P_D reportados en la tabla 12 son similares entre las densidades de corriente de ambos condensadores y se puede observar un valor medio de 187 Wkg para el condensador OGF+ (Ppy/PMO₁₂), y de 119 Wkg para el condensador (OGF/PMO₁₂/Ppy)o.

3.4.2 EIS de condensadores electroquímicos

En la figura 44 se presenta el diagrama Nyquist de los capacitores electroquímicos que contienen material electroactivo OGF+(Ppy/PMO₁₂) (curva color negro) y (OGF/PMO₁₂/Ppy)o (curva color rojo). Los espectros de impedancia fueron obtenidos en un intervalo de frecuencias de 100 KHz a 0.01Hz a potencial de circuito abierto con una amplitud de corriente alterna de 5mV .

Se puede observar que los espectros de impedancia entre estos materiales de estudio, no presentan un gran cambio en su forma. El recuadro insertado en la gráfica representa la región de frecuencia alta. En la figura 44 puede observarse que ambos espectros presentan inductancia (línea vertical 90° valores negativos del eje imaginario Z''), el cual es inducido por los cables de conducción eléctrica de la celda [19]. La intersección de los espectros de impedancia con el eje-real Z' representa la resistencia interna (ESR) con valores de 1.14Ω para el capacitor OGF+(Ppy/PMO₁₂) atribuido a las multicapas de óxido de grafeno (OGF) que facilitan la conducción de electrones y el acceso eficiente de iones de electrolito acortando el camino de la difusión del ion hasta las esferas de polímero. Un valor ligeramente bajo de ESR de 1.46Ω para el capacitor (OGF/PMO₁₂/Ppy)o. se atribuye posiblemente a una mala interacción entre el PMO₁₂ y el Ppy durante el burbujeo de oxígeno.

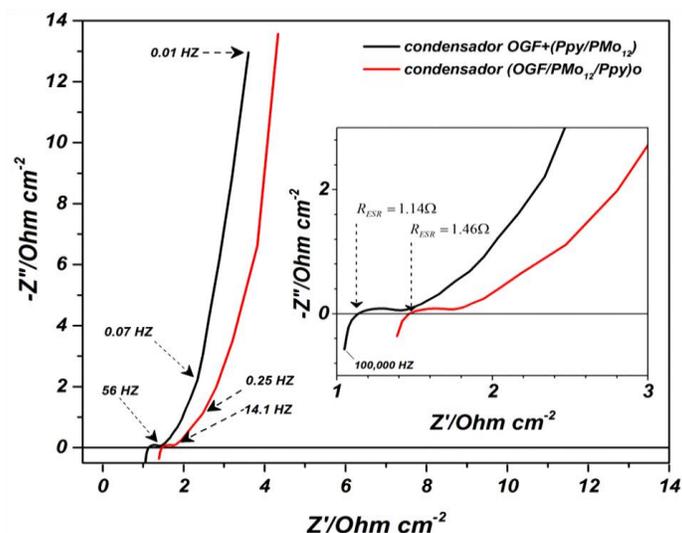


Figura 44.- Diagrama de Nyquist de los capacitores electroquímicos empleando materiales OGF+(Ppy/PMo₁₂) (curva roja) y el (OGF/PMo₁₂/Ppy) (curva roja) en 1M de H₂SO₄.

El recuadro insertado ambas graficas de impedancia muestran un semicírculo en regiones de frecuencias intermedias, esta observación puede ser interpretada como la existencia de una resistencia a la transferencia de carga originada por las reacciones farádicas (Transiciones redox del PMo₁₂ y el Ppy) que ocurren en los electrodos y de la estructura porosa de los materiales electroactivos.

También, se observa que ambos espectros de impedancia presentan una pendiente de 45°, llamada resistencia Warburg y es el resultado de la dependencia de la frecuencia del transporte de difusión del ion del electrolito a la superficie del electrodo y que en el condensador electroquímico OGF+(Ppy/PMo₁₂) se encuentra en un intervalo de 56Hz a 0.07Hz y para el capacitor (OGF/PMo₁₂/Ppy) en 14.1Hz a 0.25Hz. Después se observa una línea vertical casi a 90° a bajas frecuencias 0.01Hz que indica un comportamiento capacitivo puro y una baja resistencia a la difusión de los iones en la estructura de los electrodos. Esta curva es lo más cercano al comportamiento ideal de un capacitor electroquímico [51, 102].

3.4.3 Ciclabilidad de los condensadores electroquímicos

En la figura 45 se muestran los estudios de ciclabilidad a 1000 ciclos de carga / descarga a una intensidad de corriente de 20 mA, que se realizaron a condensadores electroquímicos,

que contienen como materiales activos de electrodos a los híbridos (OGF/PMO₁₂/Ppy) o y OGF+(Ppy/PMO₁₂). Un incremento en cada 100 ciclos se muestra en cada punto de la gráfica, y corresponden a la capacitancia relativa, que es el cociente de la capacitancia específica obtenida en el primer ciclo, entre la capacitancia específica del ciclo enésimo y es expresado en porcentaje.

Se encontró que la mayor retención de capacitancia relativa es de 72% para el condensador electroquímico (OGF/PMO₁₂/Ppy) o y podemos notar que se comporta mucho mejor que el condensador OGF+(Ppy/PMO₁₂) que solamente retiene un 48%. Se observa que el material (OGF/PMO₁₂/Ppy) o es relativamente más estable a números de ciclados más altos que el OGF+(Ppy/PMO₁₂). Sin embargo, el capacitor OGF+(Ppy/PMO₁₂) presenta capacitancias específicas ligeramente altas en celda de 22 F/g comparado a 17 F/g del (OGF/PMO₁₂/Ppy) o. Estas diferencias pueden ser relacionadas a que el capacitor (OGF/PMO₁₂/Ppy) o presentó un VC del tipo rectangular, asociado a un comportamiento de DCE el cual es asociado a la interacción del Ppy y el PMO₁₂ y potencializado por el OGF el cual proporciona más estabilidad durante el ciclado. Mientras tanto, el capacitor OGF+(Ppy/PMO₁₂) presenta un comportamiento de carácter pseudocapacitivo ya que presenta picos con una intensidad de corriente alta relacionados a la interacción del Ppy y el PMO₁₂ mientras que el OGF se enmascara.

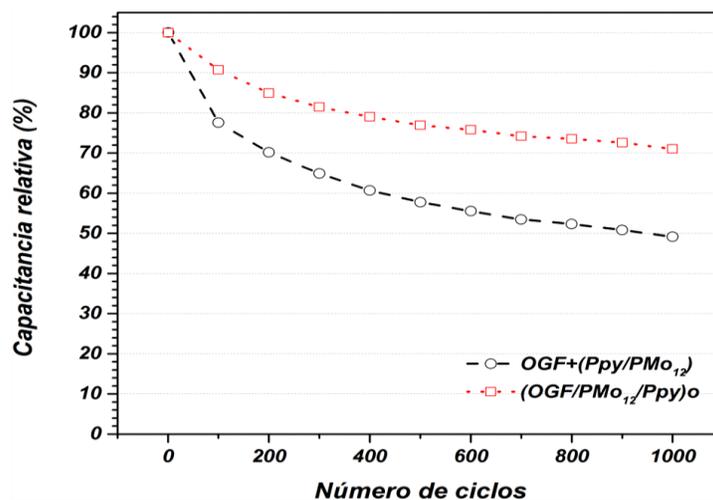


Figura 45.- Ciclabilidad de los condensadores electroquímicos a 20mA de intensidad de corriente.

Se observar que a partir del ciclo 100 de descarga, ambos capacitores pierden el 10 y 20% de su capacitancia inicial respectivamente. Estas caídas en las capacitancias de los materiales pueden relacionarse a la pérdida parcial del PMo_{12} que se encuentra entre la estructura polimérica del Ppy cuando sufre un cambio de volumen en los procesos de carga / descarga. Esto fue comprobado mediante 600 ciclos empleando la técnica de voltamperometría cíclica ver figura 46, se observa que ambos condensadores presentan picos asociados a los pares redox del PMo_{12} (I,II,III), estos pares redox tienen una intensidad alta (A/g) en los primeros ciclos. Sin embargo, con respecto se incrementa el ciclado se puede observar un decremento de esta intensidad en ambos materiales. Esto indica que pudiera existir una pérdida parcial del PMo_{12} lo cual es notorio en el ciclo 200 hasta llegar el ciclo 600. Se puede observar que en el ciclo 600 los picos asociados al PMo_{12} en el condensador (OGF/ PMo_{12} /Ppy) o son ligeramente visibles y en el condensador son ausentes.

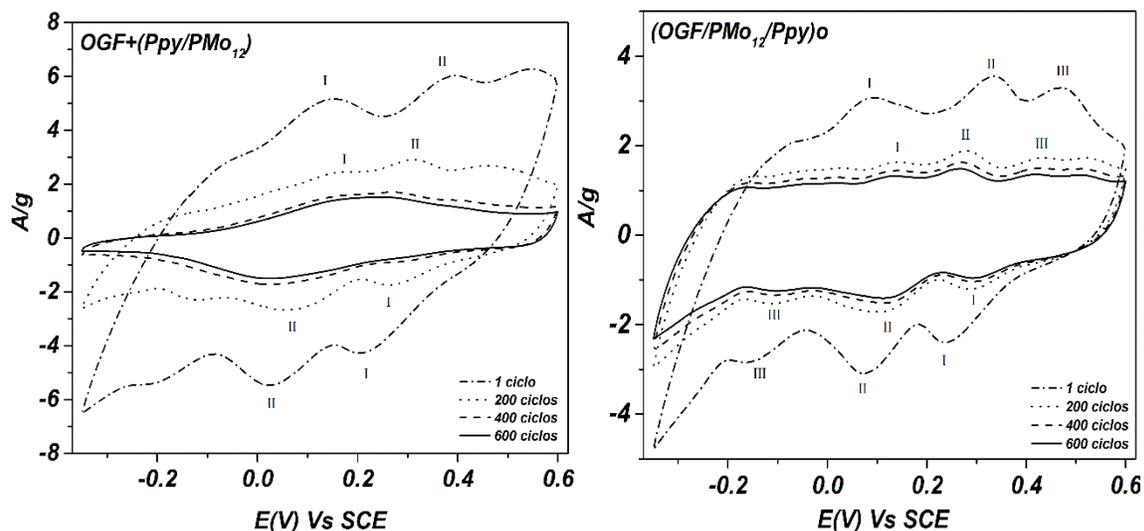


Figura 46.- VC a 20mV/s normalizada a A/g vs E(V) de condensadores OGF+(Ppy/ PMo_{12}) (curva roja) y el (OGF/ PMo_{12} /Ppy), empleando 1M de H_2SO_4 como electrólito.

Anteriormente por estudios de FT-IR se comprobó que los materiales empleados en los condensadores electroquímicos, existe un desplazamiento a la derecha de números de onda (mayor energía para vibrar) de los principales modos de vibración del Ppy y el PMo_{12} , lo cual atribuye a un enlace entre estos materiales. Se pudo observar que existe un menor

desplazamiento de estos modos de vibración en el material OGF+(Ppy/PMo₁₂) y un mayor desplazamiento hacia la derecha en el material (OGF/PMo₁₂/Ppy) o que indica pueda existir una mejor interacción entre el OGF, PMo₁₂ y el Ppy. Lo cual pudiera atribuirse al decremento de los picos de PMo₁₂ en el material OGF+(Ppy/PMo₁₂). En 400 y 600 ciclos el condensador OGF+(Ppy/PMo₁₂) presenta intensidades de corriente ligeramente más altas que las que presenta el material (OGF/PMo₁₂/Ppy) o, esto puede ser atribuido a la presencia del Ppy y el OGF ya que se puede observar los picos redox a 0.2 y 0.5 V vs SCE en el ciclo 600.

CONCLUSIONES

A partir del OG sintetizado por el método de Brodie, se obtuvo el OGF (expandido térmicamente), el cuál por medio de la caracterización DRX se determinó que éste consta de 6 capas de grafeno en promedio, por lo cual corresponde a un óxido de grafeno reducido multicapas.

Por medio del FT-IR se comprobó la formación de los distintos materiales obtenidos tanto en la polimerización en disolución e interfacial. Así mismo, mediante FT-IR también se confirmó la efectividad del PMo_{12} como oxidante, debido a la presencia de bandas de absorción relacionadas $(\text{C-C})_{\text{vas}}$, $(\text{C-N})_{\text{vs}}$ las cuales son asociadas al anillo aromático del Ppy. Estas bandas se lograron observar tanto para los materiales híbridos en disolución, como en los materiales obtenidos por polimerización interfacial. Las bandas de absorción características del Ppy en híbridos dobles se desplazaron a números de onda mayores indicando la formación de enlaces entre el PMo_{12} en la estructura polimérica. En materiales triples, los desplazamientos se presentaron en números de onda mayores debido a la incorporación del OGF y del PMo_{12} .

La difracción de rayos X de casi todos los materiales sintetizados en disolución presentaron una estructura amorfa, sin embargo, se observó la presencia de dos picos anchos de intensidad alta, en 7.2° y 19° a 2θ , los cuales se relacionan al PMo_{12} . En los materiales interfaciales, la señal en 7.2° a 2θ se observó de menor intensidad y más ancho, lo que se atribuye a la disminución de la estructura cristalina del PMo_{12} por la presencia del Ppy y OG.

Por medio del SEM se observaron esferas de aproximadamente 50nm. Esta morfología predomina en materiales híbridos en disolución, mientras que, para los híbridos triples que contenían OGF se observaron tanto esferas como láminas dispersas, específicamente para el material OGF+(Ppy/ PMo_{12}). Mientras tanto, en materiales interfaciales se logró observar aglomerados en forma tubular de 300 nm de diámetro y $6\mu\text{m}$ de longitud asociados a fibras

de Ppy creadas por la polimerización interfacial. En los materiales híbridos triples se observaron láminas relacionadas a la morfología del OGF.

En relación al comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados en disolución, éstos presentaron picos de oxidación y reducción, los cuales corresponden a la presencia del PMo_{12} y del Ppy, por lo que a estos materiales se les atribuye un almacenamiento de carga por procesos pseudocapacitivos. Los materiales interfaciales también presentaron procesos redox. Sin embargo, cuando se agrega el OGF en los materiales triples, las curvas de VC adquieren una forma rectangular atribuida a la mejora del almacenamiento de DCE en sinergia con procesos pseudocapacitivos del Ppy y PMo_{12} .

A una velocidad de barrido de 5mV/s los materiales híbridos en disolución que presentaron los valores de capacitancia específica más altas fueron el Ppy/ PMo_{12} con 169 F/g , mientras el material híbrido triple $\text{OGF}+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$ alcanzó una capacitancia específica de 195 F/g . Como punto de referencia se tiene que el OGF por sí solo, presentó una capacitancia específica de 53F/g a la misma velocidad de barrido. Esto comprobó que la presencia de los tres materiales mejoraron el comportamiento capacitivo. En el caso de los materiales interfaciales, estos alcanzaron capacitancias específicas de 18.2F/g para el $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$, y de 10.6 F/g para $(\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$, a una velocidad de barrido de 5mV/s , respectivamente. Cuando se agregó OGF y se burbujeó con oxígeno la síntesis interfacial, los materiales $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$, y $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{I}$ a la misma velocidad de barrido presentaron un incremento en los valores de capacitancia específica 197.6 F/g y 107F/g , respectivamente. Indicando que el burbujeo con oxígeno durante la síntesis favoreció la estabilidad de la estructura del PMo_{12} en la estructura polimérica del Ppy.

Con los mejores materiales se realizó el ensamble de capacitores electroquímicos simétricos, y mediante ciclos galvanostáticos de carga y descarga a 2 mA siendo el $\text{OGF}+(\text{Ppy}/\text{PMo}_{12})$ quien presentó los valores de capacitancia específica más altos de 67 F/g y una ESR de $1.26\ \Omega/\text{cm}^2$, mientras que en el capacitor electroquímico a base de $(\text{OGF}/\text{PMo}_{12}/\text{Ppy})\text{o}$ la capacitancia específica fue de 27 F/g y ESR de $1.88\ \Omega/\text{cm}^2$

Respecto a la evaluación de en la estabilidad del ciclado (ciclabilidad) a 20mA, se observa una disminución de la capacitancia en ambos capacitores electroquímicos, siendo OGF+(Ppy/PMO₁₂) el que presenta menor estabilidad, ya que solo mantiene un 40% de la capacitancia específica inicial (22.2F/g), mientras que (OGF/PMO₁₂/Ppy) mantiene el 70% de la capacitancia específica inicial. Esto es atribuido a una pérdida parcial del PMO₁₂ en ambos materiales, la cual se comprobó mediante 600 ciclos de ciclado.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Yu, et al., "**Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors**", *Nano Energy*.2, 213-234, 2013
2. H. K. Liu, "**An overview-Functional nanomaterials for lithium rechargeable batteries, supercapacitors, hydrogen storage, and fuel cells**", *Materials Research Bulletin*.48, 4968-4973, 2013
3. X. Qu, et al., "**Nanotechnology for a Safe and Sustainable Water Supply: Enabling Integrated Water Treatment and Reuse**", *Acc Chem Res*.2012
4. L.-X. Dong; Q. Chen, "**Properties, synthesis, and characterization of graphene**", *Frontiers of Materials Science in China*.4, 45-51, 2010
5. J. I. Paredes, et al., "**Graphene oxide dispersions in organic solvents**", *Langmuir*.24, 10560-4, 2008
6. H. A. Becerril, et al., "**Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors**", *ACS Nano*.2, 463-70, 2008
7. H. Jiang; P. S. Lee; C. Li, "**3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors**", *Energy & Environmental Science*.6, 41, 2013
8. V. Ruiz; J. Suárez-Guevara; P. Gomez-Romero, "**Hybrid electrodes based on polyoxometalate-carbon materials for electrochemical supercapacitors**", *Electrochemistry Communications*.24, 35-38, 2012
9. S. Liu; Z. Tang, "**Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects**", *Nano Today*.5, 267-281, 2010
10. B. C. Brodie, "**On the Atomic Weight of Graphite**", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*.149, 249-259, 1859
11. E. Frackowiak; F. Béguin, "**Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors**", *carbon*.39, 937-950, 2001
12. A. Davies; A. Yu, "**Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene**", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*.89, 1342-1357, 2011
13. P. Simon; Y. Gogotsi, "**Materials for electrochemical capacitors**", *Nat Mater*.7, 845-54, 2008
14. M. Winter; R. J. Brodd, "**What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?**", *Chemical Reviews*.104, 4245-4270, 2004
15. J. P. Trovão, et al., "**A multi-level energy management system for multi-source electric vehicles-An integrated rule-based meta-heuristic approach**", *Applied Energy*.105 304-318, 2013
16. P. Thounthong, "**Control of Fuel Cell/Battery Hybrid Source for Electric Vehicle Applications**", *Ecti transactions on electrical eng., electronics, and communications* 5, 192-195, 2007
17. B. E. Conway, "**Electrochemical Supercapacitors:**" Springer US, Ottawa, Canada, 1999,
18. F. Béguin; E. Frackowiak, "**Supercapacitors**", Wiley-VCH, Poland, 2011,
19. A. Yu; V. Chabot; J. Zhang, "**Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery**", CRC Press,Taylor & Francis Group, New York, 2013,
20. M. S. Halper; J. C. Ellenbogen, "**Supercapacitors: A brief overview**",MITRE Nanosystems Group,2006,15055224

21. T. A. Centeno; F. Stoeckli, "**On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties**", *Journal of Power Sources*.154, 314-320, 2006
22. S. Yoon; C. W. Lee; S. M. Oh, "**Characterization of equivalent series resistance of electric double-layer capacitor electrodes using transient analysis**", *Journal of Power Sources*.195, 4391-4399, 2010
23. H. O. Pierson, "**Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, processing and applications**", Noyes, Park ridge, new jersey, 1993,
24. A. Burke, "**Ultracapacitors: why, how, and where is the technology**", *Journal of Power Sources*.91, 37-50, 2000
25. B. E. Conway, "**Electrochemical Supercapacitors**", Springer US, 1999,
26. E. Frackowiak; F. Béguin, "**Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons**", *carbon*.40, 1775-1787, 2002
27. E. Frackowiak, et al., "**Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites**", *Journal of Power Sources*.153, 413-418, 2006
28. X. Lang, et al., "**Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors**", *Nature Nanotechnology*.6, 232-236, 2011
29. E. Raymundo-Piñero; F. Leroux; F. Béguin, "**A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer**", *Advanced Materials*.18, 1877-1882, 2006
30. M. T. P. López; M. GasullaForner, *Primary Batteries and Storage Elements* en: "**Powering Autonomous Sensors**", Springer Netherlands,2011, p. 41-80.
31. C. Wang, et al., "**Preparation of graphene nanosheets through detonation**", *New Carbon Materials*.26, 21-25, 2011
32. J.-E. Song; T.-Y. Ko; S.-M. Ryu, "**Raman Spectroscopy Study of Annealing-Induced Effects on Graphene Prepared by Micromechanical Exfoliation**", *Bulletin of the Korean Chemical Society*.31, 2679-2682, 2010
33. A. Reina, et al., "**Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition**", *Nano Lett*.9, 30-5, 2009
34. S. Shivaraman, et al., "**Free-standing epitaxial graphene**", *Nano Lett*.9, 3100-5, 2009
35. M. Wang, et al., "**A platform for large-scale graphene electronics--CVD growth of single-layer graphene on CVD-grown hexagonal boron nitride**", *Adv Mater*.25, 2746-52, 2013
36. B. Seger; P. V. Kamat, "**Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells**", *The Journal of Physical Chemistry C*.113, 7990-7995, 2009
37. L. Buglione, et al., "**Graphene materials preparation methods have dramatic influence upon their capacitance**", *Electrochemistry Communications*.14, 5-8, 2012
38. C. B. Daniel Pisapia, Manuel Martinez, Katya Reategui, Williams Meléndez, Santiago Marrero, and Marcos Escobar, "**Oxidation of natural graphite in the laboratory and comparison with the sythetic graphite oxide, by means of thermal and spectroscopic techniques**", *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*.32, 249-255, 2009
39. Z. Li, et al., "**How graphene is cut upon oxidation?**", *J Am Chem Soc*.131, 6320-1, 2009
40. H. Wang, et al., "**Chemical self-assembly of graphene sheets**", *Nano Research*.2, 336-342, 2009

41. Y. Zhou, et al., "**Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties**", *Chemistry of Materials*.21, 2950-2956, 2009
42. W. S. Hummers; R. E. Offeman, "**Preparation of Graphitic Oxide**", *J Am Chem Soc.*80, 1339-1339, 1958
43. D. Luo, et al., "**Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide**", *The Journal of Physical Chemistry C*.115, 11327-11335, 2011
44. A. Bianco, et al., "**All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials**", *carbon*.65, 1-6, 2013
45. G. Inzelt, "**Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry** ", Springer, 2008, 227
46. G. M. S. Gordon G. Wallace, Leon A.P. Kane-Maguire, Peter R. Teasdale, "**Conductive Electroactive Polymers Intelligent Materials Systems**", CRC Press 2003,
47. H. Naarmann, *Conducting Polymers (Chapter 12)*, en O. N. Hans R. Kricheldorf, and Graham Swift, Editor: "**Handbook of Polymer Synthesis**", CRC Press 2004, New York, 2004, p. 737-780.
48. Y. P. Jeannin, "**The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure**", *Chemical Reviews*.98, 51-76, 1998
49. A. Proust; R. Thouvenot; P. Gouzerh, "**Functionalization of polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science**", *Chem Commun (Camb)*.1837-52, 2008
50. A. K. Cuentas-Gallegos, et al., "**Raman spectra of hybrid materials based on carbon nanotubes and Cs3PMo12O40**", *Vibrational Spectroscopy*.2011
51. M. Skunik, et al., "**Improved capacitance characteristics during electrochemical charging of carbon nanotubes modified with polyoxometallate monolayers**", *Electrochimica Acta*.53, 3862-3869, 2008
52. T. Akter; K. Hu; K. Lian, "**Investigations of multilayer polyoxometalates-modified carbon nanotubes for electrochemical capacitors**", *Electrochimica Acta*.56, 4966-4971, 2011
53. A. K. Cuentas-Gallegos, et al., "**Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates**", *Electrochemistry Communications*.9, 2088-2092, 2007
54. T. F. Otero, et al., "**Hybrid Materials Polypyrrole/PW12O403-. 2. Physical, Spectroscopic and Electrochemical Characterization**", *The Journal of Physical Chemistry B*.104, 10528-10533, 2000
55. J. P. Tessonnier, et al., "**Structure, Stability, and Electronic Interactions of Polyoxometalates on Functionalized Graphene Sheets**", *Langmuir*.29, 393-402, 2013
56. P. Gómez-Romero, et al., "**Hybrid organic–inorganic nanocomposite materials for application in solid state electrochemical supercapacitors**", *Electrochemistry Communications*.5, 149-153, 2003
57. P. J. Kulesza, et al., "**Polyoxometallates as inorganic templates for monolayers and multilayers of ultrathin polyaniline**", *Electrochemistry Communications*.4, 510-515, 2002
58. G. Siné, et al., "**Spatial Control of Polyaniline Electrodeposition by Patterned Polyoxometallate Monolayers**", *Journal of The Electrochemical Society*.150, C351, 2003
59. P. Gómez-Romero; N. Casañ-Pastor; M. Lira-Cantú, "**Chemical polymerization of polyaniline and polypyrrole by phosphomolybdic acid In situ formation of hybrid organic-inorganic materials**", *Solid State Ionics*.101-103, 875-880, 1997

60. M. Lira-Cantú; P. Gómez-Romero, "**Cation vs. anion insertion in hybrid materials based on conducting organic polymers for energy storage applications**", *Ionics*.3, 194-200, 1997
61. J. Huang; R. B. Kaner, "**A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers**", *J Am Chem Soc*.126, 851-855, 2003
62. M. Jain; S. Annapoorni, "**Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization**", *Synthetic Metals*.160, 1727-1732, 2010
63. Y. Jin, et al., "**Preparation of sulfonated graphene–polyaniline nanofiber composites by oil/water interfacial polymerization and their application for supercapacitors**", *Synthetic Metals*.168, 58-64, 2013
64. J. Huang; R. B. Kaner, "**A general chemical route to polyaniline nanofibers**", *J Am Chem Soc*.126, 851-5, 2004
65. C. Bora; S. K. Dolui, "**Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties**", *Polymer*.53, 923-932, 2012
66. L. Reimer, "**Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy (SPIE Press Book)**", 1993,
67. W. D. M. y. H. F. J. Skoog D. A., "**Química Analítica**", Mc. Graw Hill, 2005,
68. T. F. Scientific, "**Introduction to RAMAN Spectroscopy**", *Molecular Spectroscopy*.1, 2008
69. U. H. a. N. Gibson, "**The Scherrer equation versus The "Debye-scherrer equation"**", *Nature Nanotechnology*.6, 534-535, 2011
70. E. M. Yoshio Waseda, Kozo Shinoda, "**X-ray diffracton and Crystallography**", Springer, 2011,
71. R. Jabari Seresht, et al., "**Synthesize and characterization of graphene nanosheets with high surface area and nano-porous structure**", *Applied Surface Science*.276, 672-681, 2013
72. Brian C. Smith, "**Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**", 2011, 207
73. T. Hatakeyama; F. X. Quinn, "**Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymers science**", John Wiley and sons, 1999, 45-70
74. B. C. Kim, et al., "**Capacitive properties of RuO₂ and Ru–Co mixed oxide deposited on single-walled carbon nanotubes for high-performance supercapacitors**", *Synthetic Metals*.159, 1389-1392, 2009
75. H. Wang; Y. H. Hu, "**Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxides**", *Industrial & Engineering Chemistry Research*.50, 6132-6137, 2011
76. P. S. Satya Kishore Manepalli, Robert J. Davis, "**Supercapacitor performance of graphene synthesized using NaBH₄**", *ECS Transactions*.35, 57-65, 2011
77. B. Zhao, et al., "**Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide**", *Journal of Power Sources*.198, 423-427, 2012
78. P. Garcia-Hernandez, "**Síntesis y caracterización de materiales híbridos a base de óxido de grafeno/polímeros intrínsecamente conductores para su empleo en supercondensadores**", Posgrado en Energía Renovable, 2013,
79. J. Arichi, et al., "**Synthesis of Keggin-type polyoxometalate crystals**", *Solid State Sciences*.12, 1866-1869, 2010
80. M. Genovese; Y. W. Foong; K. Lian, "**Germanomolybdate modified carbon nanotube composites for electrochemical capacitors**", *Electrochimica Acta* 117, 153– 158, 2014
81. Z. Han, et al., "**Synthesis and crystal structure of a novel compound: [H₃PMo₁₂O₄₀][CO(NH₂)₂]₃·5H₂O**", *Journal of Molecular Structure*.595, 7-13, 2001

82. W. You, et al., "**Synthesis and crystal structure of a new supermolecular compound: [C₁₂H₂₄O₆][H₃PMo₁₂O₄₀]-22H₂O (C₁₂H₂₄O₆=18-crown-6)**", *Journal of Molecular Structure*.524, 133-139, 2000
83. S. J. Y. Dohyung Kim, "**simple and cost-effective reduction of graphite oxide by sulfuric acid**", *carbon*.Accept manuscript, 2011
84. C. Botas, et al., "**Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods**", *Carbon*.65, 156-164, 2013
85. Y. Qiu, et al., "**Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications**", *carbon*.72, 215-223, 2014
86. A. Patelm; S. Pathan, "**Solvent free selective oxidation of styrene and benzyl alcohol to benzaldehyde over and eco-friendly and reusable catalyst, undecamolybdophosphate supported onto neutral alumina**", *Industrial & Engineering Chemistry Research*.51, 732-740, 2011
87. C. Casiraghi, et al., "**Raman fingerprint of charged impurities in graphene**", *Applied Physics Letters*.91, 233108, 2007
88. K. S. Subrahmanyam, et al., "**A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization**", *Journal of Materials Chemistry*.18, 1517, 2008
89. G. Mestl, et al., "**Thermally and chemically induced structural transformations of Keggin-type heteropoly acid catalysts**", *Applied Catalysis A: General*.210, 13-34, 2001
90. J. G. Hernández-Cortez, et al., "**Acid and base properties of molybdophosphoric acid supported on zirconia: Characterized by IR spectroscopy, TPD and catalytic activity**", *Fuel*.100, 144-151, 2012
91. M. R. Mahmoudian; Y. Alias; W. J. Basirun, "**The electrical properties of a sandwich of electrodeposited polypyrrole nanofibers between two layers of reduced graphene oxide nanosheets**", *Electrochimica Acta*.72, 53-60, 2012
92. Y. Han; Y. Lu, "**Preparation and characterization of graphite oxide/polypyrrole composites**", *carbon*.45, 2394-2399, 2007
93. S. Sahoo, et al., "**Electrochemical characterization of in situ polypyrrole coated graphene nanocomposites**", *Synthetic Metals*.161, 1713-1719, 2011
94. T.-Y. Zhang; D. Zhang, "**Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication**", *Bulletin of Materials Science*.34, 25-28, 2011
95. V. Georgakilas, et al., "**Polypyrrole/MWNT nanocomposites synthesized through interfacial polymerization**", *Synthetic Metals*.159, 632-636, 2009
96. K. Cheah; M. Forsyth; V. Truong, "**Ordering and stability in conducting polypyrrole**", *Synthetic Metals* 94 215-219, 1998
97. A. Liu, et al., "**Electrochemical Deposition of Polypyrrole/Sulfonated Graphene Composite Films**", *The Journal of Physical Chemistry C*.114, 22783-22789, 2010
98. A. Manivel, et al., "**Interfacially synthesized PANi-PMo₁₂ hybrid material for supercapacitor applications**", *Bulletin of Materials Science*.37, 861-869, 2014
99. D. V. S. Grammatiki G. Papagianni, Gerasimos S. Armatas, Mercouri G. Kanatzidis, Mamas I. Prodromidis, "**Synthesis, characterization and performance of polyaniline-polyoxometalates (XM₁₂, X = P, Si and M = Mo, W) composites as electrocatalysts of bromates**", *Sensors and Actuators B: Chemical*.173, 346-353, 2012

100. M. R. Majidi; A. Jouyban; K. Asadpour-Zeynal, "**Voltammetric behavior and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode**", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 589, 32–37, 2006
101. H. Y. Chen, et al., "**A polyoxovanadate as an advanced electrode material for supercapacitors**", *Chemphyschem*.15, 2162-9, 2014
102. J. Yan, et al., "**Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors**", *carbon*.48, 1731-1737, 2010