



Universitat Autònoma de Barcelona

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

JULLIETH GABRIELA SUÁREZ GUEVARA

TESIS DOCTORAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE MATERIALES

DIRECTORES: PROF. PEDRO GÓMEZ - ROMERO

DRA. VANESA RUIZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS



SEPTIEMBRE 2014



En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica, estructural y textural de los materiales estudiados en esta Tesis Doctoral, con el fin de evaluar las condiciones que favorecen la incorporación de los polioxometalatos (POM's) en las diferentes matrices de carbón, así como la composición, estabilidad, estructura y microestructura de los materiales híbridos obtenidos. La presentación de los resultados se realiza atendiendo a la matriz de carbón empleada.

4.1. CARBÓN ACTIVADO – POLIOXOMETALATO

En el Capítulo III se presentaron distintos parámetros que influyen en la incorporación de los POM's en cada una de las matrices de carbón activado estudiadas: carbón activado (AC), carbones oxidados químicamente (ACOX) y carbones reactivados con hidróxido potásico (ACKX). A continuación, se presentan los resultados experimentalmente obtenidos de la caracterización de dichas matrices y sus correspondientes materiales híbridos.

4.1.1. Carbón Activado – Polioxometalatos

En este apartado se presentan los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de los materiales híbridos obtenidos atendiendo a dos estudios: el tiempo de reacción y la concentración inicial de POM ($H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo_{12}), $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW_{12}) y $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW_{12})) utilizando como sustrato un carbón activado sin modificar (AC).

4.1.1.1. Análisis Térmogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) se empleó para la cuantificación de la cantidad de POM incorporado en los materiales híbridos, en base a las diferentes temperaturas de descomposición en atmósfera oxidante para la matriz orgánica e inorgánica, según lo explicado en el Capítulo II Apartado 2.4.1.1. Asimismo, esta técnica permite conocer la estabilidad térmica de los materiales sintetizados.

En la Figura 4.1 se presentan los termogramas correspondientes a los materiales de partida, AC y $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo_{12}) en atmósfera oxidante hasta una temperatura de 900 °C. La Figura 4.1A se corresponde con la descomposición del AC. En ella se observan dos zonas de pérdida de peso: a temperaturas < 150 °C que corresponde a la pérdida de masa debida a agua adsorbida y una segunda zona debida a la combustión de la materia orgánica que se inicia a una temperatura aproximada de 500 °C con un máximo a 668 °C. A efectos comparativos tomaremos el primer punto de inflexión (correspondiente al máximo más pronunciado de la curva de derivada) como temperatura máxima de descomposición ($T_{m\acute{a}x}$). A partir de los 700 °C toda la materia orgánica se degrada térmicamente sin dejar ningún residuo al final del experimento. Por otro lado, la estabilidad del PMo_{12} se presenta en el termograma de la Figura

4.1B donde se observa a temperaturas $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ la pérdida de peso correspondiente a agua, adsorbida y de cristalización equivalente a un 11,3 %. A continuación se observa una pequeña pérdida de peso a los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente (1,3 % en peso) asociada a la ruptura de la estructura de Keggin del PMo_{12} con la formación de H_2O y trióxido de molibdeno MoO_3 , [1] el cual se descompone a partir de los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ dejando un residuo de 13,1 %.

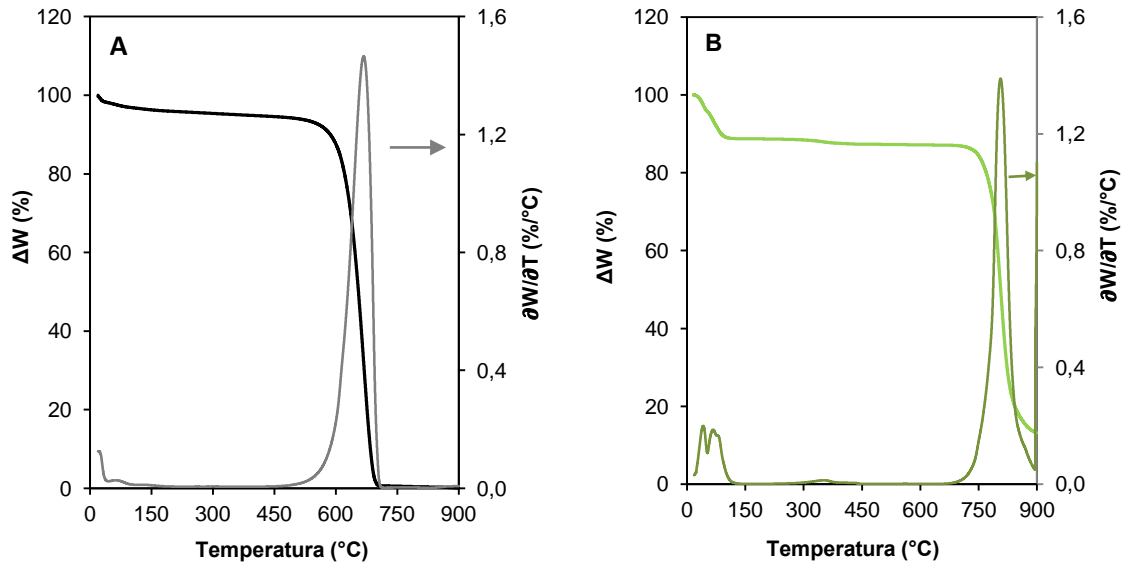


Figura 4.1 Termogramas y derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de (A) AC y (B) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Una vez conocido el comportamiento térmico de los materiales de partida, es posible identificar cada una de las zonas de pérdida de masa en los materiales híbridos, y lo que es más importante, cuantificar cada uno de los componentes constituyentes. En las Figuras 4.2A y 4.2B se presentan los termogramas y sus correspondientes derivadas para tres materiales híbridos obtenidos a distintos tiempos de reacción. Las condiciones de reacción para estos materiales fueron las siguientes: concentración inicial de la suspensión de polioxometalato (C_i) 1 mmol PMo_{12}/g AC a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo de reacción de 0,5 – 60 – 1440 min, dando lugar a la serie de materiales $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-t-25}$. Se observan tres zonas de pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura (Figura 4.2A). El primer descenso por pérdida de peso ocurre por debajo de los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por eliminación de agua. Seguidamente se observa una segunda pérdida de masa en un rango de temperatura entre los $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde mayormente a la combustión de la materia orgánica. A continuación se observa una zona de estabilidad térmica entre los $600\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$, tras la cual tiene lugar una pérdida de peso adicional que corresponde a la descomposición de la materia inorgánica, tal y como se observa en la Figura 4.1B.

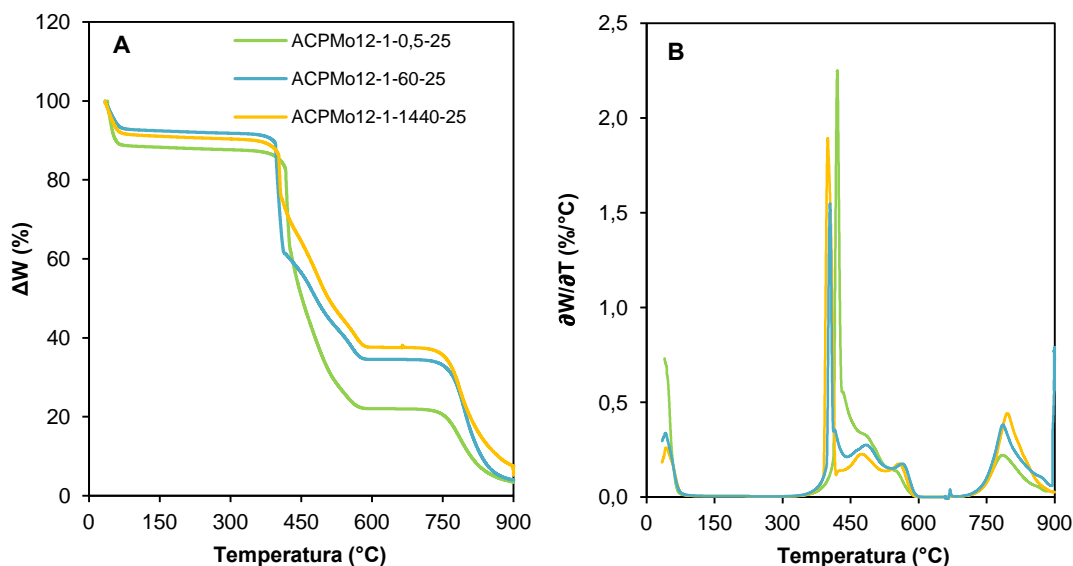


Figura 4.2 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos $ACPMo_{12}$ -1-t-25, donde t corresponde al tiempo de reacción: 0,5 – 60 – 1440 min. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

El análisis termogravimétrico de los materiales híbridos nos permite cuantificar su composición, tal como se expuso en el Capítulo III, y determinar su estabilidad térmica. Pero además un análisis comparativo de los termogramas nos permite extraer una información adicional muy significativa. Así, la comparación de los termogramas de la Figura 4.2 con los de la Figura 4.1, indica una sustancial reducción en la temperatura de descomposición de la materia orgánica tras la incorporación del PMo_{12} . Mientras que el carbón activado presenta una $T_{máx}$ a 668 °C, en los materiales híbridos esta temperatura se reduce alrededor de los 400 °C. Adicionalmente, cabe destacar que dicha descomposición de la materia orgánica no ocurre en un solo paso, tal y como ocurría en AC, sino en varios (Figura 4.2B). De manera que para los materiales híbridos la señal correspondiente a la descomposición de la materia orgánica está formada por un pico estrecho y de gran intensidad a temperaturas por debajo de 450 °C acompañada por dos bandas más anchas y mucho menos intensas entre 450 y 600 °C. Esto se puede asociar a la creación de nuevos grupos funcionales en la matriz del AC producto de la incorporación del anión PMo_{12} , de distinta estabilidad térmica, o bien a la catalización de la oxidación térmica por medio del polioxometalato, tal y como se tratará de elucidar con posterioridad.

La reducción de temperatura de descomposición muestra cierta relación con la cantidad de PMo_{12} incorporado en la matriz. Si bien el material $ACPMo_{12}$ -1-0,5-25 con una concentración final de POM (Cf) de 0,19 mmol PMo_{12} /g AC presenta una temperatura máxima de descomposición a 420 °C, los materiales híbridos con mayor cantidad de PMo_{12} , $ACPMo_{12}$ -1-60-25 y $ACPMo_{12}$ -1-1440-25 (0,33 y 0,38 mmol PMo_{12} /g AC, respectivamente) muestra una temperatura de máxima descomposición a 404 y 400 °C, respectivamente.

A continuación se presenta los termogramas y sus correspondientes derivadas para los materiales híbridos obtenidos a varias concentraciones iniciales (C_i) de PMo_{12} (Figura 4.3). De forma general se observa un perfil de pérdida de peso semejante a los materiales obtenidos a distintos tiempos de reacción (Figura 4.2), de manera que la descomposición térmica ocurre en tres estadios: eliminación de agua, descomposición de materia orgánica, degradación de la materia inorgánica. De la Figura 4.3B se puede calcular un valor de temperatura de descomposición máxima de 432 °C para los materiales obtenidos con una C_i : 0,25 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$, y 386 °C para aquellos obtenidos con una C_i : 3 y 10 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$. Recordando los valores de C_f para estas muestras (0,46 y 0,45 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$ respectivamente) se observa cómo, de forma análoga al estudio de materiales obtenidos a distintos tiempos de reacción, existe una relación entre contenido de POM y la máxima temperatura de descomposición de la materia orgánica. A modo de recordatorio, en el Capítulo III se mostró como un aumento en la C_i conlleva a un aumento la cantidad de PMo_{12} incorporado, hasta alcanzar un punto máximo a valores de C_i : 1 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$. Esto está de acuerdo con el hecho de que los materiales obtenidos a C_i : 3 y 10 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$ presenten valores de $T_{\text{máx}}$ idénticos.

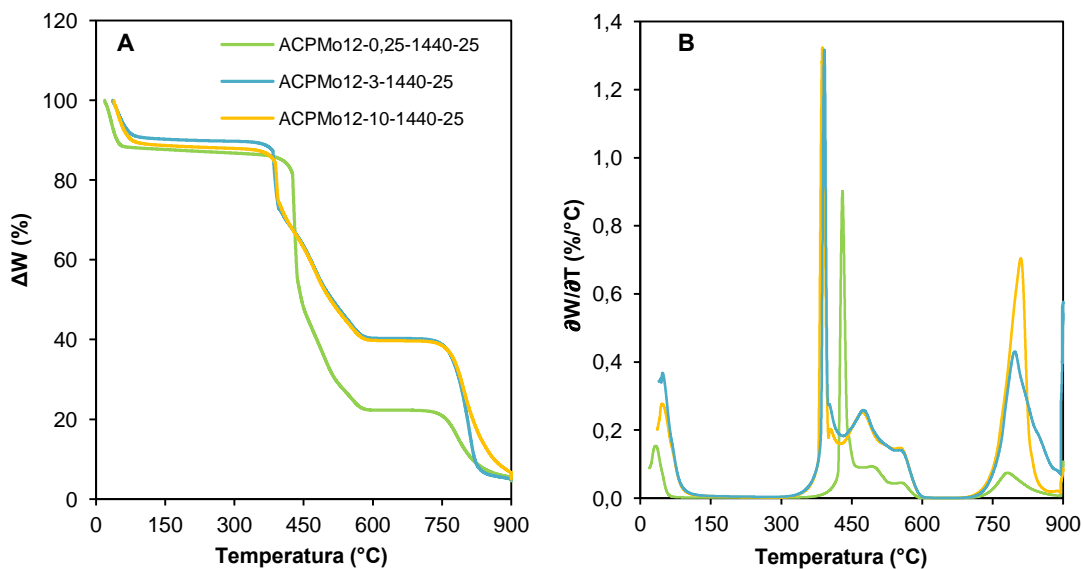


Figura 4.3 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos $\text{ACPMo}_{12}\text{-C-1440-25}$, donde C: 0,25 – 3 – 10 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Los polioxometalatos en general y en particular el ácido fosfomolibdico son buenos catalizadores de procesos de oxidación, por lo que esta correlación parece fácil de explicar por la actividad oxidante del clúster inorgánico. La Tabla 4.1 resume los valores de la $T_{\text{máx}}$ de descomposición con respecto a los valores de C_f de PMo_{12} en los materiales híbridos obtenidos para las series $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-t-25}$ y $\text{ACPMo}_{12}\text{-C-1440-25}$, se incluye la $T_{\text{máx}}$ de descomposición del AC para facilitar la discusión; en ella se puede observar como la $T_{\text{máx}}$ de descomposición disminuye conforme aumenta la C_f de PMo_{12} en el material híbrido.

Tabla 4.1 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición del material de partida AC y de los materiales híbridos de las series $ACPMo_{12}$ -1-t-25 y $ACPMo_{12}$ -C-1440-25, donde t: 0,5 – 60 – 1440 min y C: 0,25 – 3 – 10 mmol PMo_{12} /g AC.

MATERIAL	Cf (mmol PMo_{12} /g AC)	Tmáx (°C)
AC	-	668
$ACPMo_{12}$ -1-0,5-25	0,19	420
$ACPMo_{12}$ -1-60-25	0,33	404
$ACPMo_{12}$ -1-1440-25	0,38	400
$ACPMo_{12}$ -0,25-1440-25	0,19	432
$ACPMo_{12}$ -3-1440-25	0,46	386
$ACPMo_{12}$ -10-1440-25	0,45	386

La caracterización por ATG también fue llevada a cabo para los polioxometalatos PW_{12} y SiW_{12} (Figuras 4.4A y 4.4B, respectivamente). De forma semejante al PMo_{12} , estos materiales presentan una zona de pérdida de peso a temperaturas inferiores a 200 °C de 4,1 % para el PW_{12} y de 9,1 % para el SiW_{12} atribuida a la eliminación de agua y una pequeña pérdida de peso de 1,0 % (PW_{12}) y 1,4 % (SiW_{12}) a temperaturas cercanas a los 450 °C que está asociada a la ruptura de la estructura de Keggin con la formación de óxido de wolframio (VI) WO_3 , el cual posee una elevada estabilidad térmica (> 90 %) que se evidencia por la ausencia de pérdida de masa en el rango de temperaturas de 500 – 900 °C, al contrario de lo observado para el MoO_3 donde el residuo final suponía un 13,1 %.

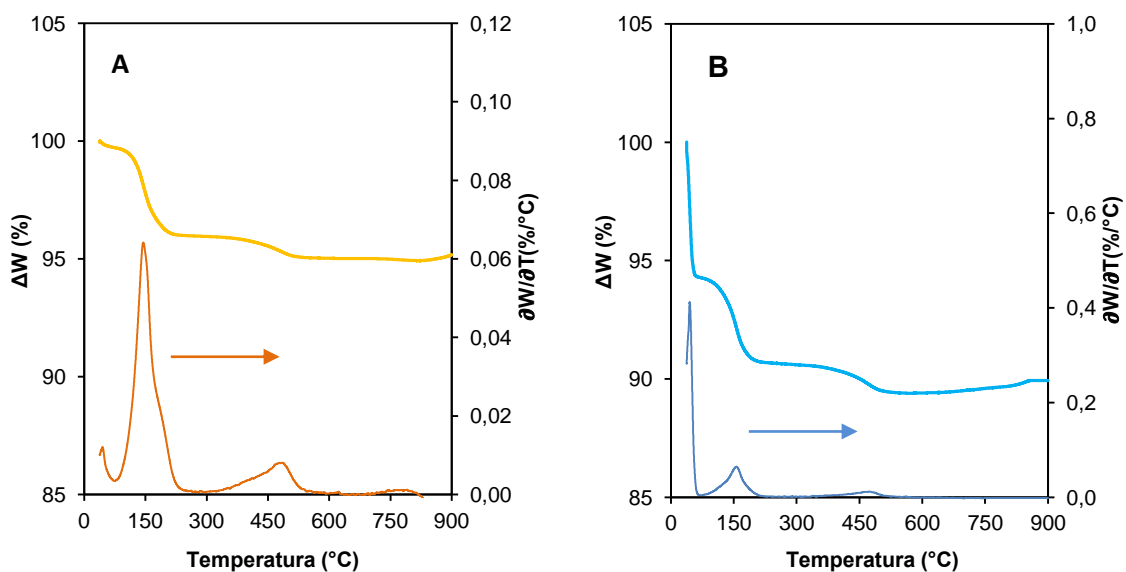


Figura 4.4 Termogramas y derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los heterovolframatos (A) $H_3PW_{12}O_{40}$ y (B) $H_4SiW_{12}O_{40}$. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Tras evaluar el comportamiento térmico de los precursores inorgánicos PW_{12} y SiW_{12} se evaluó la estabilidad térmica de los materiales híbridos obtenidos a partir de su incorporación en la matriz carbonosa. La Figura 4.5 muestra el termograma de tres materiales $ACPW_{12-1-t-25}$ obtenidos a diferentes tiempos de reacción (0,5 – 60 – 1440 min) a 25 °C y Ci: 1 mmol PW_{12} /g AC. A diferencia de los materiales híbridos obtenidos a partir de PMo_{12} donde el termograma refleja tres zonas de pérdida de peso (Figura 4.2), en los materiales híbridos de la serie $ACPW_{12-1-t-25}$ se observan dos zonas de pérdida de masa a medida que aumenta la temperatura, una por debajo de los 150 °C producto de la eliminación del agua y la segunda a temperaturas próximas a los 600 °C donde se produce la descomposición de la materia orgánica, siendo inferior al valor determinado para el material de partida AC (668 °C). En estos materiales híbridos la temperatura máxima de descomposición es a los 595 °C para el híbrido $ACPW_{12-1-0,5-25}$; 585 °C para el material $ACPW_{12-1-60-25}$ y de 583 °C para el $ACPW_{12-1-1440-25}$. A temperaturas superiores a los 600 °C se observa una zona estable o “meseta” donde el diferencial de peso corresponde a la cantidad de PW_{12} incorporado, el cual disminuye conforme aumenta el tiempo de reacción. Como recordatorio, las cantidades de PW_{12} incorporado en estos materiales es de: 0,15 mmol PW_{12} /g AC para el material $ACPW_{12-1-0,5-25}$; 0,23 mmol PW_{12} /g AC para el híbrido $ACPW_{12-1-60-25}$ y de 0,28 mmol PW_{12} /g AC para el material obtenido a un mayor tiempo de reacción $ACPW_{12-1-1440-25}$.

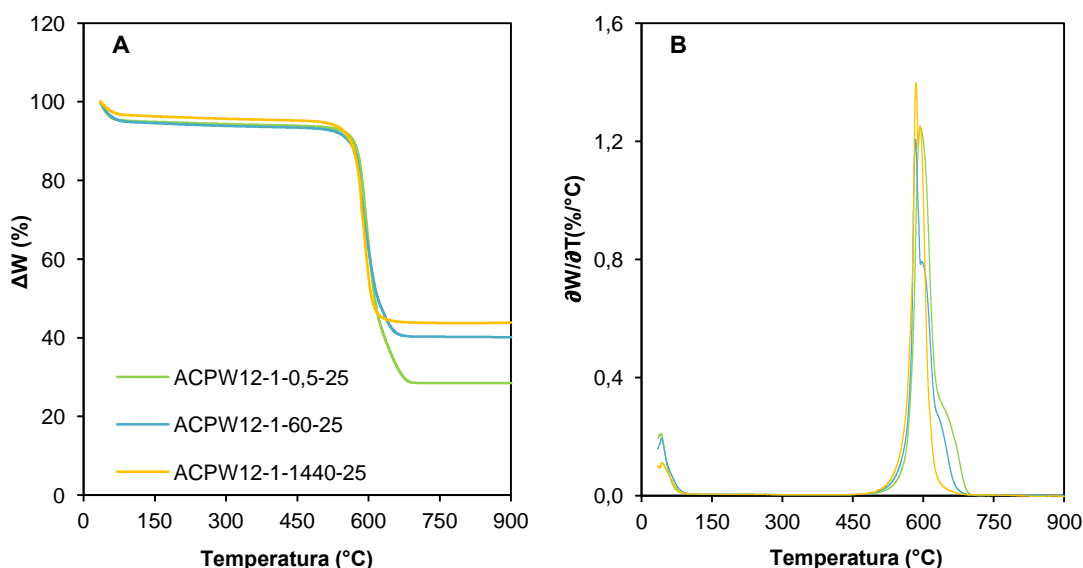


Figura 4.5 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos $ACPW_{12-1-t-25}$, donde t: 0,5 – 60 – 1440 min. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

En la Figura 4.5B que representa la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura se observa que la banda asociada al proceso de descomposición de la materia orgánica está compuesta por una señal ancha y de gran intensidad acompañada de un pequeño hombro, siendo este hombro más marcado para los híbridos de menor tiempo de reacción, el cual va disminuyendo su señal conforme aumenta la cantidad de anión incorporado. Esta morfología difiere de la anteriormente mostrada para los híbridos con PMo_{12} (Figura 4.2) donde el proceso de descomposición de la materia orgánica presentaba, además de la señal estrecha e intensa, dos bandas anchas de menor intensidad, las cuales han sido atribuidas a la formación de nuevos grupos funcionales con diferente temperatura de descomposición o a la catalización de la oxidación térmica por parte del PMo_{12} . Para tratar de explicar esta diferencia, podemos recordar el distinto poder oxidante de los dos heteropolianiones; los complejos de Mo presentan un mayor poder oxidante que los complejos de W, [2] por lo que es lógico pensar que la formación de estos nuevos enlaces o la catalización de la oxidación térmica se vea favorecida con la presencia del PMo_{12} en comparación con el PW_{12} .

El estudio de ATG también fue realizado para tres materiales híbridos de la serie $\text{ACPW}_{12}\text{-C-1440-25}$ donde C corresponde a diferentes Ci de PW_{12} : 0,25 – 3 – 10 mmol PW_{12} /g AC. La Figura 4.6 presenta los termogramas y la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura para esta serie de materiales. Al igual que los materiales de la serie $\text{ACPW}_{12}\text{-1-t-25}$ (Figura 4.5), la descomposición térmica de estos materiales presenta dos zonas de pérdida de peso asociadas a la eliminación de agua a ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la combustión de la materia orgánica a temperaturas cercanas a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, por debajo del valor obtenido para el AC ($668\text{ }^{\circ}\text{C}$, Figura 4.1A). A partir de los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa una zona estable que se corresponde con la cantidad de PW_{12} incorporado. Para los tres materiales presentados la cantidad de PW_{12} incorporado es de: 0,20 mmol PW_{12} /g AC para el híbrido $\text{ACPW}_{12}\text{-0,25-1440-25}$ y de 0,26 mmol PW_{12} /g AC para los materiales $\text{ACPW}_{12}\text{-3-1440-25}$ y $\text{ACPW}_{12}\text{-10-1440-25}$.

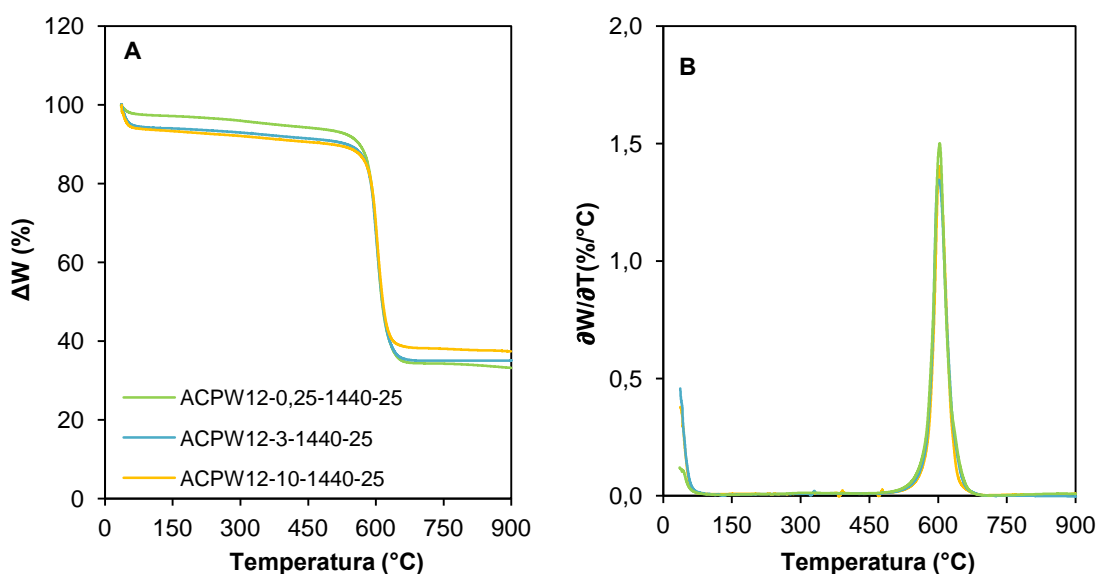


Figura 4.6 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos ACPW₁₂-C-1440-25, donde C: 0,25 – 3 – 10 mmol PW₁₂/g AC. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

La señal de descomposición de la materia orgánica para la serie de materiales ACPW₁₂-C-1440-25 (Figura 4.6B) presenta un único pico ancho, a diferencia de la serie ACPW₁₂-1-t-25 (Figura 4.5) donde se observa, además del pico ancho, un pequeño hombro en la señal de los híbridos con Cf menor. Por otro lado, la T_{máx} de descomposición de la materia orgánica es a los 603 °C para los tres materiales de la serie ACPW₁₂-C-1440-25, lo cual difiere a lo observado en la serie ACPW₁₂-1-t-25 donde la T_{máx} presenta una relación con la cantidad de PW₁₂ incorporado. Este comportamiento de los materiales híbridos de la serie ACPW₁₂-C-1440-25 (única señal e igual T_{máx} de descomposición) se atribuye a que el tiempo de reacción empleado durante la síntesis corresponde al punto máximo de incorporación del heteropolianión además de que a partir de la Ci: 1 mmol PW₁₂/g AC la cantidad incorporada es máxima, lo que supone que los sitios susceptibles a la oxidación en el AC por parte del PW₁₂ ya han sido oxidados para Ci superiores.

En la Tabla 4.2 se resumen los valores de T_{máx} y Cf de PW₁₂ incorporado para las series de materiales ACPW₁₂-1-t-25 y ACPW₁₂-C-1440-25 y el material de partida AC. Si bien en todos los materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación del PW₁₂ hay un desplazamiento de la T_{máx} de descomposición hacia temperaturas inferiores con respecto al material de partida AC, la tendencia en los materiales híbridos de la serie ACPW₁₂-1-t-25 es que esta T_{máx} disminuya conforme aumenta la Cf del polioxometalato, mientras que en el caso de la serie ACPW₁₂-C-1440-25 es igual. Como se explicó anteriormente, estas diferencias son atribuidas a que las condiciones empleadas en la síntesis de esta última serie de materiales corresponden a las de máxima incorporación del anión PW₁₂.

Tabla 4.2 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición del material de partida AC y de los materiales híbridos de las series ACPW₁₂-1-t-25 y ACPW₁₂-C-1440-25, donde t: 0,5 – 60 – 1440 min y C: 0,25 – 3 – 10 mmol PW₁₂/g AC.

MATERIAL	Cf (mmol PW ₁₂ /g AC)	T _{máx} (°C)
AC	-	668
ACPW ₁₂ -1-0,5-25	0,15	595
ACPW ₁₂ -1-60-25	0,23	585
ACPW ₁₂ -1-1440-25	0,28	583
ACPW ₁₂ -0,25-1440-25	0,20	603
ACPW ₁₂ -3-1440-25	0,26	603
ACPW ₁₂ -10-1440-25	0,26	603

Por su parte, el estudio de la estabilidad térmica para los materiales híbridos obtenidos a distintos tiempos de reacción (0,5 – 60 – 1440 min) para una Ci de 1 mmol $\text{SiW}_{12}/\text{g AC}$ se presenta en la Figura 4.7. Los termogramas correspondientes a los híbridos $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-t-25}$ presentan dos zonas de pérdida de masa, una por debajo de los 150 °C producto de la pérdida de agua y otra alrededor de los 570 °C debida a la combustión de la materia orgánica, dejando un residuo de materia inorgánica a temperaturas superiores que se asocia a la cantidad de SiW_{12} incorporado. La temperatura máxima de descomposición de la materia orgánica en estos materiales, al igual que en las series de materiales de PMo_{12} y PW_{12} , se produce a temperaturas inferiores que la del material de partida AC (668 °C, Figura 4.1A) y tiene una dependencia con la cantidad de heteropolianión incorporado: 573 °C para el material híbrido $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-0,5-25}$ (0,10 mmol $\text{SiW}_{12}/\text{g AC}$); 564 °C para el material $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-60-25}$ (0,14 mmol $\text{SiW}_{12}/\text{g AC}$) y de 568 °C para el material $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-1440-25}$ (0,21 mmol $\text{SiW}_{12}/\text{g AC}$).

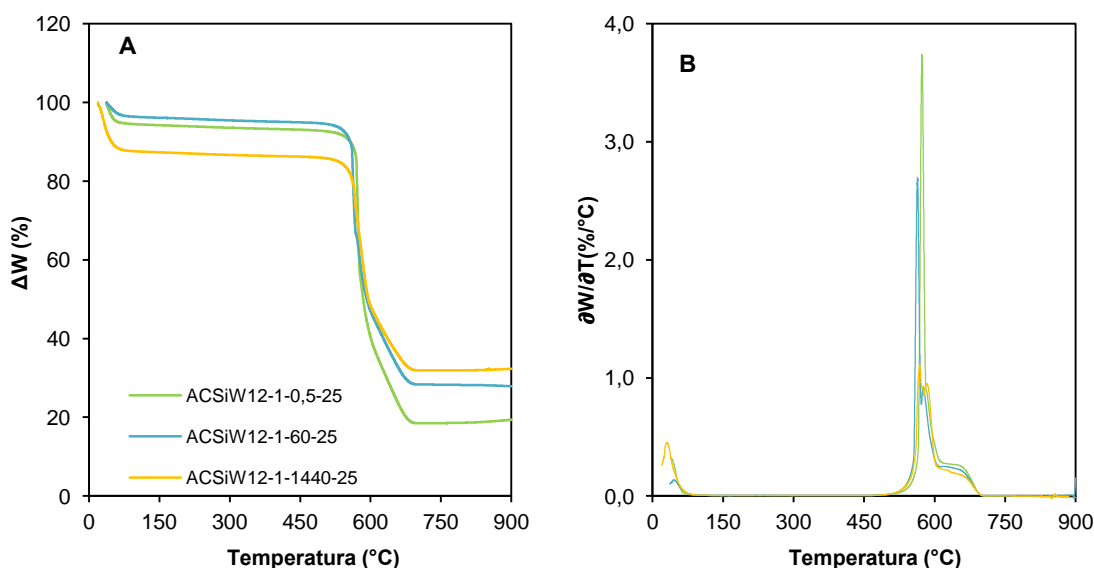


Figura 4.7 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-t-25}$, donde t: 0,5 – 60 -1440 min. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

La Figura 4.7B que representa la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura se observa que la señal correspondiente a la descomposición de la materia orgánica para esta serie de materiales está compuesta por tres señales: dos señales estrechas de diferente intensidad seguidas por una banda ancha con menor intensidad. Al igual que en los materiales sintetizados a partir del anión PW_{12} , la formación de la segunda señal se favorece con el aumento el tiempo de reacción mientras que la banda ancha disminuye sutilmente su intensidad. La formación de estas señales y su dependencia con el tiempo de reacción durante la incorporación del POM supone la modificación química de la superficie del AC a partir de la generación de grupos funcionales de diferente estabilidad térmica, debido al carácter oxidante y acidez del anión incorporado.

También se evaluó la respuesta de la estabilidad térmica de los materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación de SiW_{12} a diferentes C_i de reacción: $\text{ACSiW}_{12}\text{-C-1440-25}$ donde C: 0,25 – 3 – 10 mmol SiW_{12}/g , Figura 4.8A y B. En general, esta serie de materiales presenta dos zonas de pérdida de masa, al igual que los materiales obtenidos de la serie del estudio de tiempo de reacción (Figura 4.7). Estas dos zonas corresponden a la pérdida de masa por debajo de los 150 °C producto del agua de hidratación presente en el material y a la descomposición de la materia orgánica entre el rango de temperatura de 500 – 700 °C. A temperaturas superiores a los 700 °C se observa en el termograma una zona de estabilidad térmica que es asociada a la cantidad de SiW_{12} incorporado. A modo de recordatorio, la cantidad incorporada de SiW_{12} en estos materiales es de: 0,17 – 0,19 y 0,20 mmol SiW_{12}/g AC para los materiales $\text{ACSiW}_{12}\text{-0,25-1440-25}$, $\text{ACSiW}_{12}\text{-3-1440-25}$ y $\text{ACSiW}_{12}\text{-10-1440-25}$, respectivamente.

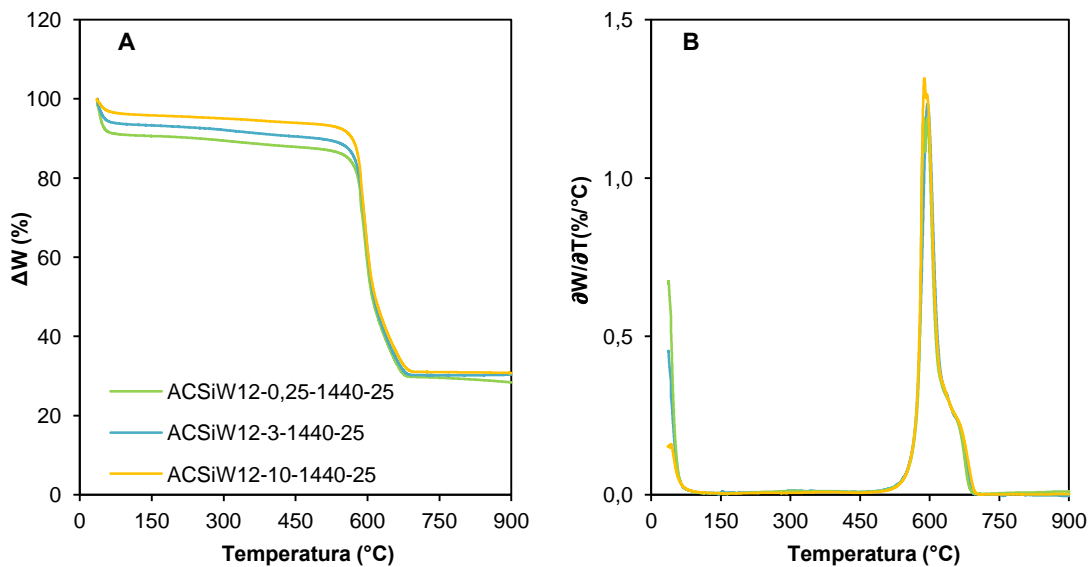


Figura 4.8 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos $\text{ACSiW}_{12}\text{-C-1440-25}$, donde C: 0,25 – 3 – 10 mmol SiW_{12}/g AC. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

El perfil de la Figura 4.8B que corresponde a la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales de la serie $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-1440-25}$ muestra para todos los híbridos un comportamiento similar al observado para el material híbrido $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-1440-25}$ (Figura 4.7B), el cual está conformado por dos señales estrechas de igual intensidad seguida de una señal ancha de menor intensidad. Los valores de la $T_{\text{máx}}$ de descomposición de la materia orgánica para esta serie de materiales presentan un desplazamiento a temperaturas inferiores conforme aumenta la cantidad de SiW_{12} incorporado en la matriz de AC.

En este mismo sentido, la Tabla 4.3 recoge los valores de las $T_{\text{máx}}$ de descomposición y C_f para los materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación del SiW_{12} (Figura 4.7 y 4.8). En líneas generales, todos los materiales híbridos presentan una $T_{\text{máx}}$ de descomposición inferior a la del AC y se relacionan con la cantidad de SiW_{12} incorporado. Sin embargo, se

observan diferencias cuando se intenta unificar en una misma explicación las dos series de materiales obtenidos. Si se analizan los valores de $T_{m\acute{a}x}$ de los materiales obtenidos a un mismo tiempo de reacción (1440 min) se observa cómo éstos disminuyen conforme aumenta la Cf de SiW_{12} y lo mismo ocurre para los materiales obtenidos a partir de la Ci: 1 mmol SiW_{12}/g AC. Las diferencias observadas se atribuyen a los parámetros de reacción y a la capacidad que tiene el polioxometalato de oxidar los sitios activos de la superficie del AC bajo estas condiciones.

Tabla 4.3 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición del material de partida AC y de los materiales híbridos de las series $ACSiW_{12}-1-t-25$ y $ACSiW_{12}-C-1440-25$, donde t: 0,5 – 60 – 1440 min y C: 0,25 – 3 – 10 mmol SiW_{12}/g AC.

MATERIAL	Cf (mmol SiW_{12}/g AC)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
AC	-	668
$ACSiW_{12}-1-0,5-25$	0,10	573
$ACSiW_{12}-1-60-25$	0,14	564
$ACSiW_{12}-1-1440-25$	0,21	568
$ACSiW_{12}-0,25-1440-25$	0,17	596
$ACSiW_{12}-3-1440-25$	0,19	590
$ACSiW_{12}-10-1440-25$	0,20	586

A continuación se presenta una comparativa del comportamiento térmico de los materiales híbridos obtenidos a partir de PMo_{12} , PW_{12} y SiW_{12} para un mismo tiempo y concentración inicial de reacción (Figura 4.9), que corresponde a la serie de materiales $ACPOM-1-1440-25$. Se añade a la gráfica el termograma del material AC de partida para facilitar la discusión. Se puede apreciar el desplazamiento de la temperatura máxima de descomposición de la materia orgánica hacia temperaturas más bajas conforme aumenta la concentración de POM en el material híbrido, cuyos valores de Cf son de: 0,38 mmol PMo_{12}/g AC, 0,28 mmol PW_{12}/g AC, 0,21 mmol SiW_{12}/g AC para los tres POM estudiados. Por otro lado, se observa que este proceso de descomposición ocurre en diferentes pasos para cada uno de los híbridos estudiados (Figura 4.9B), una posible explicación es que la interacción $ACPOM$ es diferente en cada uno de los híbridos sintetizados dependiendo de las propiedades de cada POM.

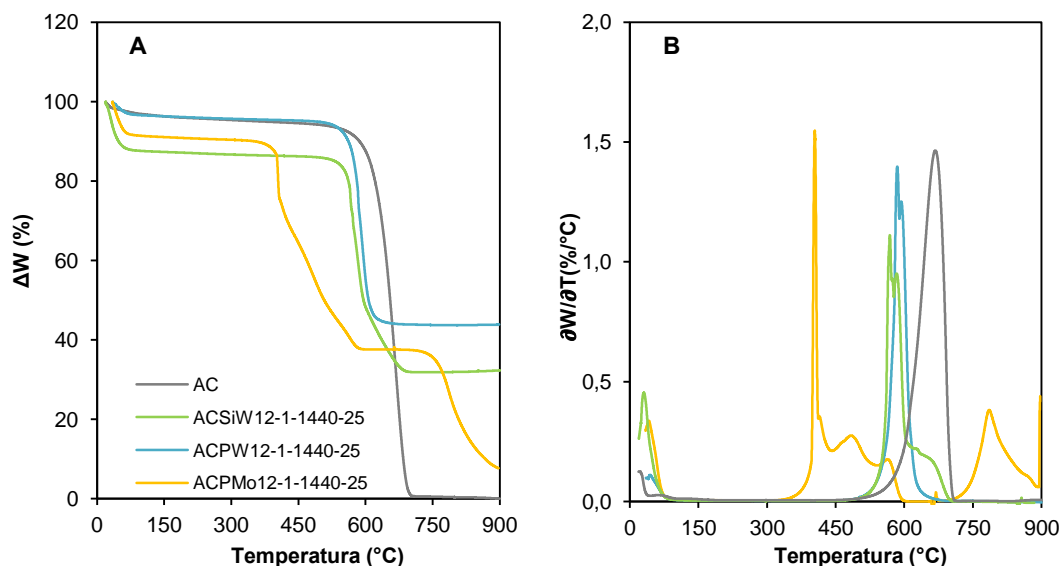


Figura 4.9 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura del material de partida AC y los materiales híbridos ACPOM-1-1440-25, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} y SiW_{12} . Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Del análisis por ATG de los materiales híbridos ACPOM-C-t-25 obtenidos del estudio de la influencia del tiempo de reacción y Ci, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} , C: 0,25 – 3 – 10 mmol POM/g AC y t: 0,5 – 60 – 1440 min, se obtiene que estos materiales híbridos son estables hasta temperaturas cercanas a los 400 °C (PMo_{12}) y 450 °C (PW_{12} – SiW_{12}), en donde se asegura que la estructura de Keggin original se mantiene. Por otro lado, se observó una disminución de la $T_{\text{máx}}$ de descomposición de la materia orgánica hacia temperaturas inferiores a las del material de partida AC y que a diferencia del material de partida este proceso ocurre en varios pasos, lo que sugiere la formación de nuevos grupos funcionalizados por parte del POM que descomponen a diferente temperatura. En este sentido los híbridos obtenidos con PMo_{12} son los que presentan mayor diferencia coincidiendo con el alto poder oxidante de este heteropoliácido con respecto a PW_{12} y SiW_{12} .

En el siguiente apartado se presentan los resultados de Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) para cada uno de los materiales de partida y materiales híbridos. El análisis de las diferentes bandas de absorción en el IR puede dar a conocer el entorno químico de estos materiales.

4.1.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo

La Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica sencilla de espectroscopia vibracional que a menudo permite una caracterización molecular o de grupos funcionales a modo de “huella dactilar” vibracional. En nuestro caso, además de ratificar la presencia del anión polioxometalato incorporado en cada caso, mediante la

detección de sus frecuencias características, esta técnica nos ha permitido indagar el tipo de interacciones entre los diferentes POM's y el AC.

La Figura 4.10 muestra los espectros de FT-IR de los materiales de partida AC y PMo_{12} y de dos materiales híbridos obtenidos a diferentes tiempos de reacción (0,5 – 1440 min) cuya Ci fue 1 mmol PMo_{12} /g AC y temperatura de reacción 25 °C. En los espectros del material de partida (AC) y los materiales híbridos no se observan diferencias significativas en la zona 4000 – 2000 cm^{-1} . Las diferencias más notables se observan entre los 2000 – 600 cm^{-1} . En los materiales híbridos se observan las señales: a 1730 – 1720 cm^{-1} que corresponde a enlaces C=O de grupos carbonilos o lactonas, a 1580 – 1570 cm^{-1} que corresponde a enlaces C-C y a 1480 – 1400 cm^{-1} que puede ser atribuida a enlaces C-H. En los materiales híbridos la presencia de una banda de absorción a los 1260 cm^{-1} , que no está presente en AC, asociada a la vibración de enlaces tipo C-O indican la oxidación del AC por parte del PMo_{12} durante el proceso de incorporación.

Las señales entre 1200 – 600 cm^{-1} presentes en el espectro del AC corresponden a enlaces C-H y C=C de alquenos mono y cis-sustituídos.

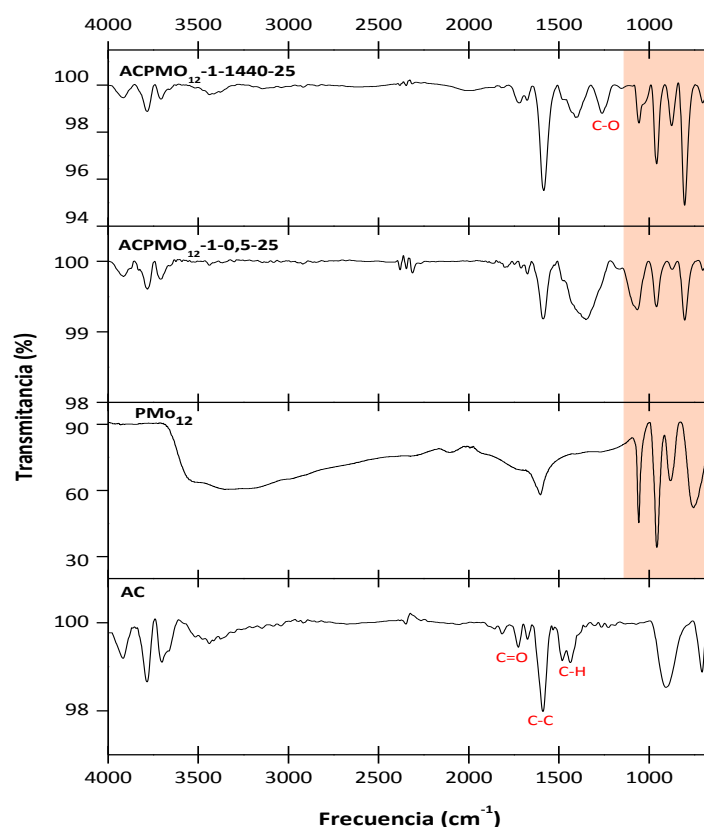


Figura 4.10 Espectros de FT-IR de los materiales: AC, PMo_{12} y de dos materiales híbridos ACPMo_{12} -1-1440-25, ACPMo_{12} -1-0,5-25. Rango de frecuencia 4000 – 650 cm^{-1} .

El área sombreada en la Figura 4.10 señala la zona de frecuencias en las que se dan picos de absorción en el IR atribuidas al PMo_{12} . Los picos presentados corresponden a los

modos vibracionales de estiramiento simétrico y asimétrico de los diferentes tipos de enlaces Mo-O en la siguiente región espectral: Mo=O_d entre 1000 – 960 cm⁻¹ que está asociado a los oxígenos terminales, Mo – O_b – Mo a frecuencias entre 890 – 850 cm⁻¹ que corresponden a los oxígenos situados en el vértice común a dos octaedros, la señal entre 800 – 760 cm⁻¹ que corresponde a los enlaces Mo – O_c – Mo que son los oxígenos situados en el extremo de una arista común a dos octaedros y la señal de tensión del enlace P=O_a a una frecuencia de 1060 cm⁻¹. Todas estas bandas fueron previamente asignadas por Rocchiccioli-Deltcheff y colaboradores. [3] La presencia de estas bandas de absorción en los materiales híbridos (Figura 4.8) confirma, junto a los resultados de ATG mostrados con anterioridad, la incorporación del PMo₁₂ en la matriz del AC.

Por otro lado, en la Figura 4.10 observa que las intensidades relativas de los enlaces P=O_a y Mo – O_b – Mo decrecen en relación a la intensidad relativa de los enlaces Mo – O_b – Mo y Mo – O_c – Mo. La explicación a la disminución de la intensidad relativa en estos enlaces suscita controversia en la literatura, si bien, algunos trabajos señalan que es producto a la eliminación de un puente de oxígeno [4] otros autores lo atribuyen al cambio en el estado de oxidación del Mo de (VI) a (V) el cual es el responsable del cambio de coloración de la solución de amarillo a verde/azul característica de los complejos de valencia mixta, “*heteropoly blue*”; [5], [6] este complejo de valencia mixta de color azul conserva su estructura original y los electrones adicionales están deslocalizados en ciertos átomos o regiones de la estructura. [7]

A continuación se presenta la caracterización por FT-IR para los materiales sintetizados a partir de los aniones PW₁₂ y SiW₁₂. En la Figura 4.11 se representan los espectros correspondientes a los materiales de partida y los materiales híbridos sintetizados en el rango entre 2000 – 650 cm⁻¹, zona donde ocurren los cambios más significativos. La Figura 4.11A corresponde a la serie de materiales híbridos ACPW₁₂-1-t-25 (t: 0,5 – 1440 min). En la zona de frecuencia asociada a los picos de absorción de los POM (1200 – 700 cm⁻¹) se observa, al igual que en el material PMo₁₂, las bandas correspondientes a los modos vibracionales de estiramiento simétrico y asimétrico de los diferentes enlaces W – O y la señal de tensión del enlace P=O. Estas bandas de absorción confirman, lo ya observado por ATG, la incorporación del PW₁₂ en la matriz del AC. Adicionalmente, el espectro de los materiales híbridos presenta dos señales entre el rango de 2000 – 1500 cm⁻¹ que no son observadas en los materiales de partida, estas bandas pueden estar asociadas a enlaces C=O de grupos carbonilos y al doble enlace C=C. Sin embargo, las bandas de absorción de estos materiales híbridos presentan un ensanchamiento producto de la menor resolución del espectro, por lo que el análisis con otra técnica espectroscópica será necesario para obtener resultados más concluyentes.

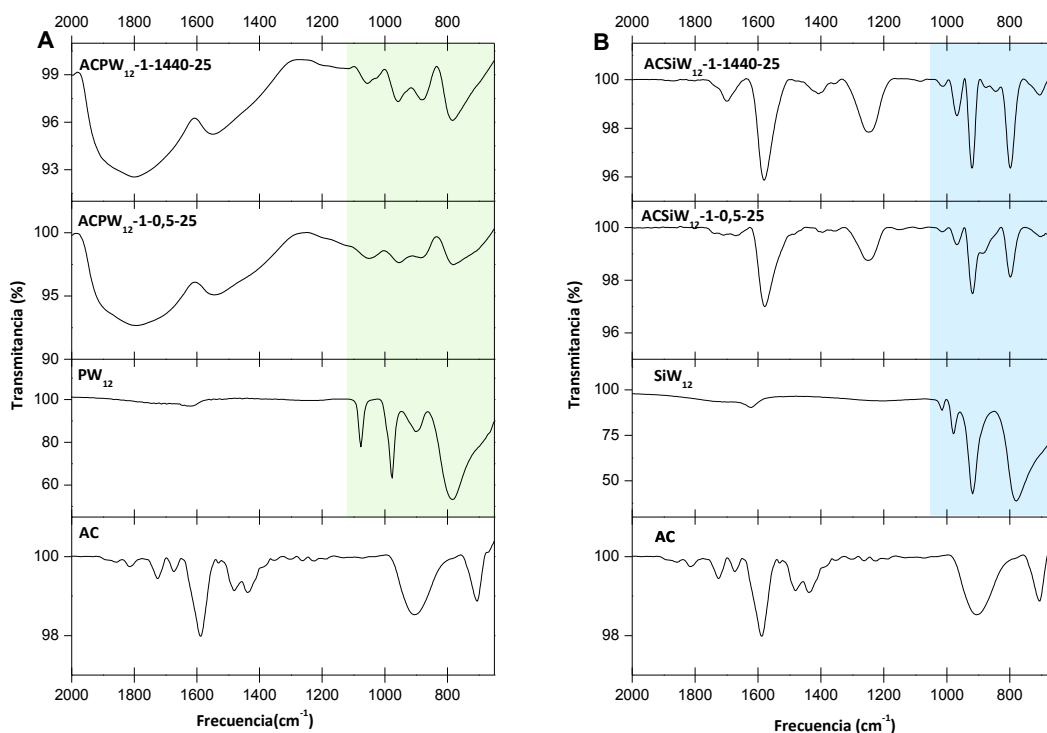


Figura 4.11 Espectro de FT-IR de los materiales: (A) AC – PW_{12} – $ACPW_{12-1-t-25}$ y (B) AC – SiW_{12} – $ACSiW_{12-1-t-25}$, donde t: 0,5 – 1440 min. Rango de frecuencia entre 2000 – 650 cm^{-1} .

Por su parte, la Figura 4.11B muestra los espectros de los híbridos $ACSiW_{12-1-t-25}$ (t: 0,5 – 1440 min) y de los materiales de partida AC y SiW_{12} . Al igual que para los materiales híbridos de las series con PMo_{12} y PW_{12} se observan las señales características de los POM con estructura de Keggin en la zona entre 1200 – 650 cm^{-1} (área sombreada), conformada por cuatro bandas de absorción de los modos vibracionales de los enlaces W – O y Si = O. Asimismo se observa una señal alrededor de los 1250 cm^{-1} que corresponde con las vibraciones de los enlaces C-O, previamente observada en los híbridos $ACPMo_{12}$, que ha sido atribuida a la oxidación del AC por partir del heteropolianión durante el proceso de incorporación. La formación de estos nuevos enlaces de C-O para la dos series de materiales híbridos obtenidos a partir de PMo_{12} y SiW_{12} se corresponde con los resultados obtenidos por ATG donde la descomposición de la materia orgánica está conformada por diferentes señales, las cuales han sido atribuidas a la modificación de la química superficial del AC originándose nuevos grupos funcionalizados que descomponen a diferentes temperaturas.

En la Tabla 4.4 se resumen los valores de las frecuencias para las bandas de absorción características de las estructuras de Keggin de los materiales de partida y los híbridos obtenidos después de diferentes tiempos de reacción para las series $ACPMo_{12-1-t-25}$, $ACPW_{12-1-t-25}$ y $ACSiW_{12-1-t-25}$ así como también de sus precursores inorgánicos. En general, se observan desplazamientos de la frecuencia de absorción en los materiales híbridos con respecto a los materiales puros. Diversos autores señalan estos desplazamientos como producto de la interacción del POM con aniones vecinos de la matriz donde se encuentren incorporados. [8], [9] Por otro lado, se asume que la presencia de las cuatro bandas de absorción en los materiales híbridos indican que la estructura de Keggin original es mantenida.

Tabla 4.4 Frecuencias y asignaciones de las señales vibracionales en los espectros de IR de los enlaces Mo – O y W – O en los materiales de partida POM y dos de sus materiales híbridos ACPOM-1-t-25, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} y t: 0,5 – 1440 min.

MATERIAL	P = O _a v (cm ⁻¹)	Mo – O _b – Mo v (cm ⁻¹)	Mo – O _c – Mo v (cm ⁻¹)	Mo = O _d v (cm ⁻¹)
PMo_{12}	1058	882	754	957
AC PMo_{12} -1-0,5-1440-25	1063	872	802	959
AC PMo_{12} -1-1440-25	1057	875	804	958

MATERIAL	P = O _a v (cm ⁻¹)	W – O _b – W v (cm ⁻¹)	W – O _c – W v (cm ⁻¹)	W = O _d v (cm ⁻¹)
PW_{12}	1075	898	786	978
AC PW_{12} -1-0,5-1440-25	1050	880	781	956
AC PW_{12} -1-1440-25	1055	882	784	959

Material	Si = O _a v (cm ⁻¹)	W – O _b – W v (cm ⁻¹)	W – O _c – W v (cm ⁻¹)	W = O _d v (cm ⁻¹)
SiW_{12}	1015	918	780	970
AC SiW_{12} -1-0,5-1440-25	1014	917	797	968
AC SiW_{12} -1-1440-25	1014	919	798	968

4.1.1.3. Valoraciones Potenciométricas

El cambio de coloración en las disoluciones de PMo_{12} de amarillo a verde/azul, Figura 4.12, es atribuido tal y como se ha comentado a la reducción del Molibdeno. La cantidad de Mo reducido se determinó a partir de la disolución filtrante mediante la valoración en retroceso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{+2}$ con una solución de Fe^{+2} , según lo explicado en el Capítulo III. La cantidad de Mo total presente en el filtrado fue determinada por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).

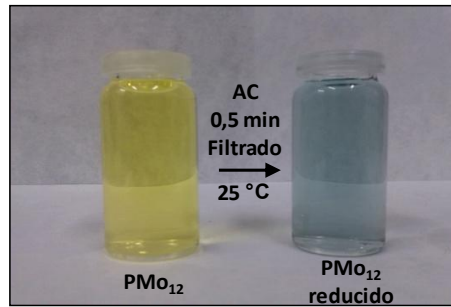


Figura 4.12 Cambio de coloración de la disolución de PMo_{12} después de 0,5 min de reacción con AC en la que se aprecia cómo el PMo_{12} ha sido reducido al menos parcialmente.

La hipótesis de partida es que la reacción de óxido-reducción se relaciona directamente con la cantidad de PMo_{12} incorporado, es decir, una mayor cantidad de PMo_{12} en el material híbrido, implicaría una mayor cantidad de Mo reducido y una mayor cantidad de AC oxidado.

Las valoraciones potenciométricas se realizaron en las series de materiales híbridos obtenidos a distintos tiempos de reacción y distintas concentraciones iniciales. En la Figura 4.13 se representa la concentración de Mo(V) obtenida frente a: A) tiempo de reacción (en escala logarítmica) y B) concentración inicial. En ambas gráficas se observa que la cantidad de Mo reducido muestra poca dependencia con el tiempo de reacción y la Ci. En general la cantidad reducida oscila entre el $20 \pm 2\%$. Estos resultados, contrarios a nuestra hipótesis de partida, nos llevan a proponer que la causa de la reducción del anión fosfomolibdato al reaccionar con el AC es una reacción con un número limitado de sitios o grupos funcionales disponibles y fácilmente oxidables presentes en dicho AC. Este hecho se podrá confirmar más adelante cuando se analicen otros tipos de matrices de carbón.

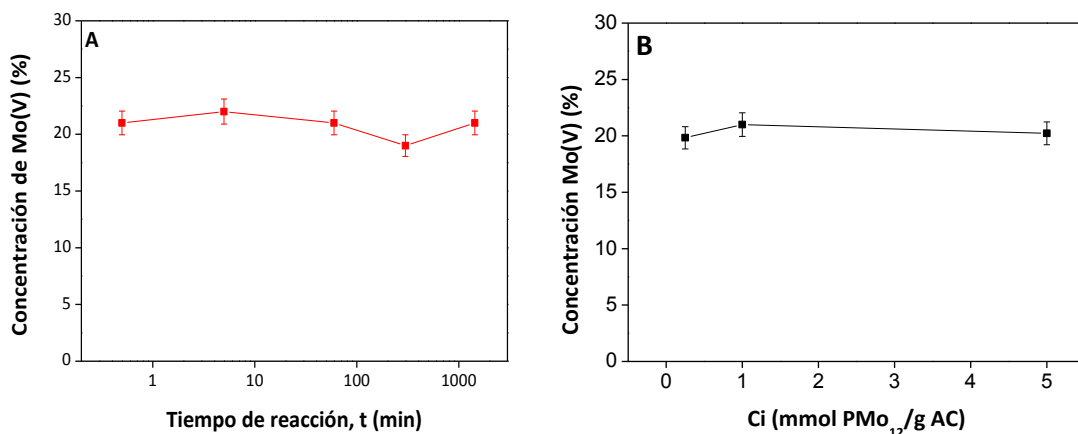


Figura 4.13 Concentración de Mo(V) en diferentes materiales híbridos: A) $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-t-25}$ y B) $\text{ACPMo}_{12}\text{-C-1440-25}$, donde t: 0,5 – 1440 min y C: 0,25 – 1 – 5 mmol PMo_{12} /g AC.

4.1.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Con la finalidad de obtener mayor información sobre la naturaleza química y la concentración de las especies presentes en la superficie de los materiales, así como también confirmar los resultados obtenidos a través de los espectros de FT-IR, se realizaron medidas de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) analizándose la señales de C-1s, Mo-3d y W-4f para los materiales híbridos ACPOM-1-t-25 y el material de partida AC. Es importante recordar en este punto, que las medidas de XPS se realizaron sobre la superficie de los electrodos, es decir, la mezcla 85 % Material Activo, 10 % Carbón Súper P y 5 % de Politetrafluoroetileno (PTFE) y que se trata de una técnica superficial y que por tanto la información obtenida es complementaria a la ofrecida por otras técnicas pero de gran importancia en el caso de materiales de electrodo.

Los primeros resultados que se presentan corresponden al análisis de la señal C-1s del material AC y del híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 (Figura 4.14). Se observa una variación en las intensidades relativas de las diferentes señales del material híbrido con respecto al material de partida, lo cual implica que ha ocurrido una modificación en el entorno químico del carbono tras la incorporación del PMo₁₂.

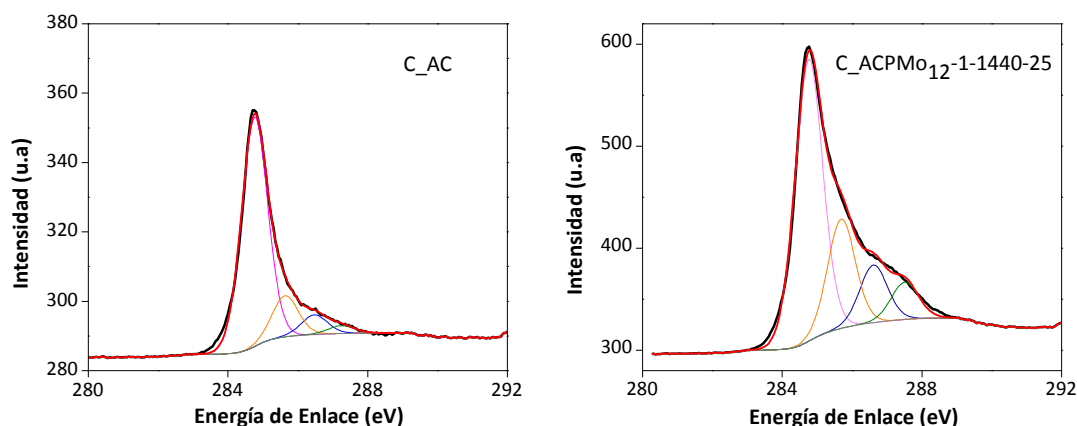


Figura 4.14 Espectro de XPS de C-1s para el material de partida AC y el material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25.

Al realizar la deconvolución de la señal C-1s de los dos materiales se obtuvo la contribución de las siguientes señales: cadenas alifáticas (C-C) a una energía de enlace de 284,8 eV, grupos C-O a 285,6 eV, grupos C-O-C a 286,5 eV y grupos carbonilos a 287,2 eV. En la Tabla 4.5 se recogen los datos de los valores de las energías de enlace para cada una de estas señales así como su correspondiente contribución porcentual a la señal total del C-1s. Se observa un aumento muy significativo en las señales asociadas a los diferentes enlaces C-O en el material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 con respecto a AC. Este hecho está de acuerdo con la aparición del pico observado por FT-IR a una frecuencia aproximada de 1260 cm⁻¹ atribuido a la señal C-O y a los resultados presentados en ATG para la descomposición de la materia

orgánica, donde la descomposición de la materia orgánica se produce en varios pasos. Un aumento en la concentración de los diferentes enlaces C-O en el material híbrido indica la formación de nuevos grupos oxigenados funcionales en el AC lo cual podría ser consecuencia del proceso de óxido-reducción que ocurre durante la síntesis de los materiales híbridos. Con la intención de evaluar la influencia del tiempo de reacción en la modificación química de la superficie del AC. Se incluye en la Tabla 4.5 los valores de la concentración porcentual de la señal C-1s para el material híbrido ACPMo₁₂-1-0,5-25, el cual ha sido analizado de forma análogo al AC y ACPMo₁₂-1-1440-25.

Tabla 4.5 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal C-1s en las muestras AC y ACPMo₁₂-1-t-25, donde t: 0,5 – 1400 min.

SEÑAL	CARBÓN ACTIVADO (AC)		ACPMo ₁₂ -1-0,5-25		ACPMo ₁₂ -1-1440-25	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
C-C	284,8	77,0	284,8	64,7	284,8	58,0
C-O	285,6	13,8	285,7	22,1	285,7	22,5
C-O-C	286,5	6,6	286,5	10,8	286,6	11,9
C=O	287,2	2,6	287,1	2,7	287,5	7,7

En el material híbrido ACPMo₁₂-1-0,5-25 T se observa un aumento de la concentración porcentual en los diferentes enlaces C-O, al igual que en el material híbrido obtenido a mayor tiempo de reacción, confirmando los resultados obtenidos para FT-IR y las valoraciones potenciométricas que indican la presencia de nuevos enlaces C-O y un proceso de óxido-reducción durante la incorporación del PMo₁₂ bajo estas condiciones de síntesis. Por otro lado, como es de esperarse, la sumatoria de las contribuciones de los diferentes enlaces C-O para ambos materiales híbridos de la Tabla 4.5 son diferentes, siendo superior el del híbrido obtenido a un mayor tiempo de reacción (42,1 %) con respecto al híbrido sintetizado a 0,5 min (35,6), debido a la mayor exposición del AC con el POM.

El análisis de la región entre 230 – 237 eV asociada a la señal de Mo-3d permite investigar el estado de oxidación del Mo en los materiales híbridos. En la Figura 4.15 se presenta el espectro de XPS en la región del Mo-3d para dos materiales híbridos ACPMo₁₂-1-t-25 donde t corresponde a 0,5 – 1440 min de reacción. Se observan dos señales intensas atribuidas a Mo-3d. Al realizar la deconvolución de estas señales se obtiene que están conformadas por cuatro contribuciones lo cual confirma la presencia de las especies Mo (VI) y Mo (V). Las diferencias en la intensidad relativa de ambas señales entre el híbrido obtenido a 1440 min y el material obtenido a 0,5 min de reacción, se debe a la cantidad de PMo₁₂ presente en cada una. Como ya se estudió con anterioridad, un mayor tiempo de reacción indicaba una mayor cantidad de PMo₁₂ incorporada (0,38 mmol PMo₁₂/g AC en comparación con 0,19 mmol PMo₁₂/g AC para 1440 y 0,5 min de reacción, respectivamente).

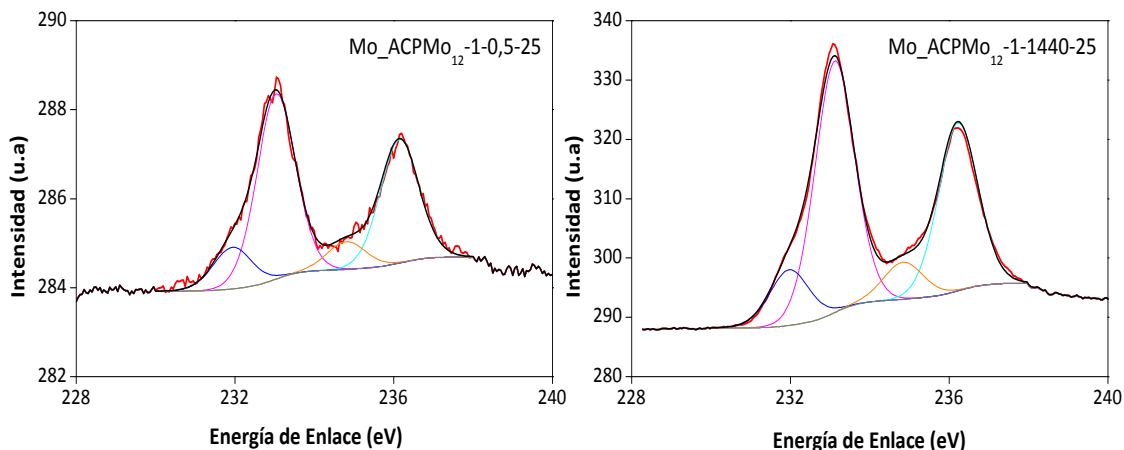


Figura 4.15 Espectro de XPS de Mo-3d para los materiales híbridos $ACPMo_{12-1-t-25}$, donde t: 0,5 – 1440 min.

La cuantificación de cada una de las contribuciones de la señal de Mo-3d se presenta en la Tabla 4.6. Se observa que en ambos materiales híbridos la concentración de Mo(V) es de $18,2 \pm 0,1$ %, a pesar de sus muy diferentes tiempos de reacción, tal y como fue determinado en las valoraciones potenciométricas (Apartado 4.1.1.3) donde el porcentaje de Mo(V) fue de 20 ± 2 %. Estos resultados indican que la cantidad de Mo reducido es independiente del tiempo de reacción, o del mismo modo de la cantidad total de PMo_{12} en el material híbrido. Solo queda determinar si la cantidad de Mo(V) está relacionada con el tipo y concentración de grupos funcionales presentes en la matriz del material de carbono, lo cual se discutirá más adelante cuando se analicen otras matrices de carbón.

Tabla 4.6 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal Mo-3d en dos materiales híbridos $ACPMo_{12-1-t-25}$, donde t: 0,5 – 1440 min.

SEÑAL	ACPMo _{12-1-0,5-25}		ACPMo ₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
Mo(V) 3d _{5/2}	232,0	10,9	232,0	11,0
Mo(V) 3d _{7/2}	234,8	7,2	234,8	7,3
Mo(VI) 3d _{5/2}	233,1	49,2	233,0	49,0
Mo(VI) 3d _{7/2}	236,2	32,7	236,2	32,7

El estudio de la superficie de los materiales híbridos por XPS también se llevó a cabo en los híbridos obtenidos a partir de PW_{12} , específicamente para la serie de materiales $ACPW_{12-1-t-25}$. En la Figura 4.16 se presenta la señal C-1s para el material híbrido $ACPW_{12-1-1440-25}$. Se incluye el espectro del material de partida AC para facilitar la comparación. Al igual que los

resultados presentados en la Figura 4.14, las intensidades relativas de la señal del material híbrido son más elevadas que en el AC, lo que sugiere una modificación del entorno químico del material de carbón. Del mismo modo, se observan cuatro contribuciones para la señal del C-1s luego de realizar la deconvolución de la señal tanto el material de partida como en el material híbrido analizado.

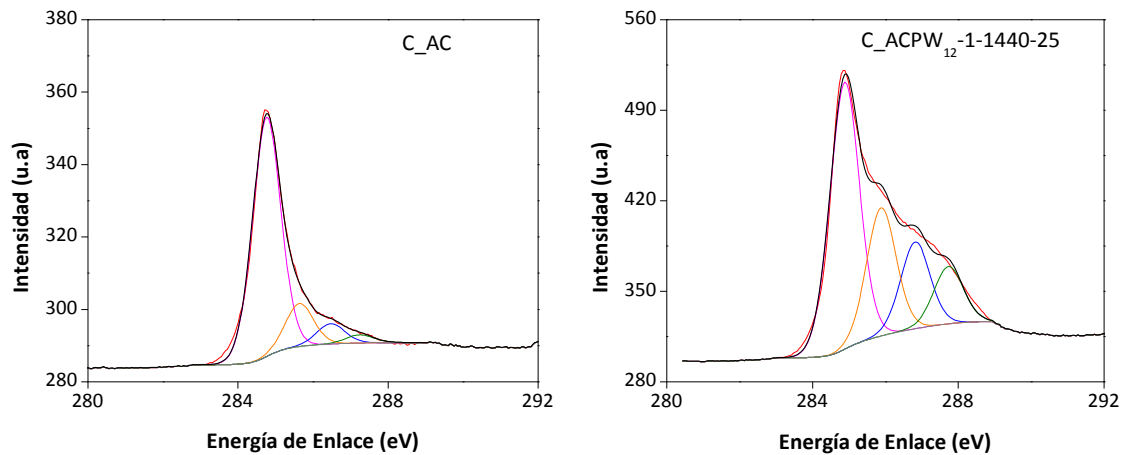


Figura 4.16 Espectro de XPS de C-1s para el material de partida AC y el material híbrido ACPW₁₂-1-1440-25.

En la Tabla 4.7 se resumen las energías de enlace y la concentración porcentual para cada una de las contribuciones determinadas en el material híbrido, las cuales son comparadas con el material de partida AC. Al igual que en los materiales híbridos obtenidos con PMO₁₂ se incluye en la Tabla 4.7 los valores de concentración porcentual para el material híbrido ACPW₁₂-1-0,5-25. Los resultados muestran un aumento en todas las concentraciones de los enlaces tipo C-O en ambos materiales híbridos, con respecto al material de partida AC. Esto se asocia a la creación de nuevos grupos oxigenados funcionalizados en la superficie del carbón debido a la interacción del anión PW₁₂ con la matriz del AC tal y como ocurría para los carbonos ACPMO₁₂.

Tabla 4.7 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal C-1s en las muestra de ACPW₁₂-1-t-25 (t: 0,5 – 1440 min) y el material de partida AC.

SEÑAL	CARBÓN ACTIVADO (AC)		ACPW ₁₂ -1-0,5-25		ACPW ₁₂ -1-1440-25	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
C-C	284,8	77,0	284,8	68,2	284,8	49,5
C-O	285,6	13,8	285,6	17,4	285,8	23,8
C-O-C	286,5	6,6	286,5	9,3	286,7	16,1

C=O	287,2	2,6	287,3	5,2	287,1	10,6
-----	-------	-----	-------	-----	-------	------

El análisis de la señal C-1s del material híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 confirma la oxidación del AC durante el proceso de incorporación del PW₁₂, resultado que no había sido confirmado por las medidas de FT-IR donde las señales de las bandas de absorción presentaban una menor resolución y los resultados no eran concluyentes.

Asimismo se realizó el análisis del espectro de XPS de dos materiales híbridos de la serie ACPW₁₂-1-t-25 en la región comprendida entre los 32 – 42 eV que corresponde a la señal del W-4f, con la intención de comprobar el estado de oxidación del metal. La Figura 4.17 muestra los espectros para estos dos materiales híbridos obtenidos a partir de diferentes tiempos de reacción (0,5 – 1440 min.) e igual Ci del PW₁₂ (1 mmol PW₁₂/g deAC), los cuales presentan dos señales atribuidas al W(VI) con diferentes intensidades relativas, siendo mayor para el híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 que se corresponde a una mayor Cf de PW₁₂ con respecto al híbrido ACPW₁₂-1-0,5-25. Al realizar la deconvolución de estas señales, están se ajustan a solamente dos contribuciones, por lo que queda confirmado que el estado de oxidación del W en los materiales híbridos ACPW₁₂ es W(VI), a diferencia de los materiales ACPMo₁₂ donde hay una reducción parcial (alrededor de un 20 %) a Mo(V).

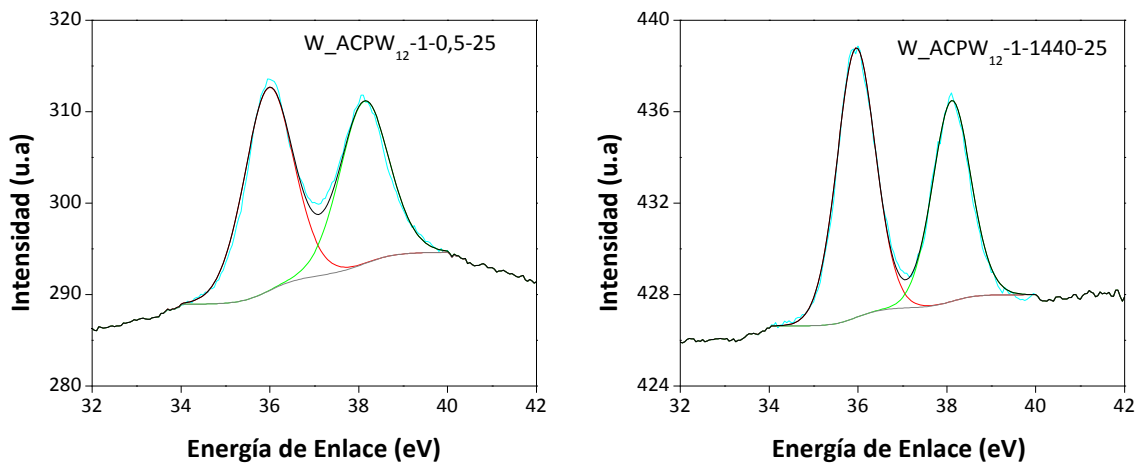


Figura 4.17 Espectro de XPS de W-4f para los materiales híbridos ACPMo₁₂-1-t-25, donde t: 0,5 – 1440 min.

La Tabla 4.8 resume los valores de las concentraciones porcentuales de cada una de las señales observadas en la Figura 4.17. Se observa que la variación de la concentración varía de manera insignificante, lo cual es de esperar ya que se trata de la misma estructura del heteropolianión en ambos materiales híbridos.

Tabla 4.8 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal W-4f en dos materiales híbridos ACPW₁₂-1-t-25, donde t: 0,5 – 1440 min.

SEÑAL	ACPW ₁₂ -1-0,5-25		ACPW ₁₂ -1-1440-25	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
W(VI) 4f ⁵ / ₂	38,1	42,7	38,1	44,4
W(VI) 4f ⁷ / ₂	36,0	57,3	36,0	55,6

Este análisis de las señales de C-1s y W-4f también se realizó para los materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación del SiW₁₂. Al igual que los resultados de XPS presentados previamente, el análisis se realizó en los materiales obtenidos a partir del estudio del tiempo de reacción. Los resultados obtenidos para el estudio de la señal C-1s del material híbrido ACSiW₁₂-1-1440-25 se presenta en la Figura 4.18, del mismo modo que en los otros análisis de XPS se presenta el espectro del material de partida AC para facilitar la comparación. Al comparar las señales obtenidas en ambos materiales se observa que el perfil es diferente, además de un aumento de la intensidad relativa en el material híbrido. Al realizar la deconvolución de las señales se obtiene, al igual que en los otros materiales híbridos con PMo₁₂ y PW₁₂, la contribución de cuatro tipos de enlaces de carbono típicas en los materiales de carbono que corresponden a: enlaces C-C de cadenas alifáticas en torno a los 284,8 eV, enlaces C-O a 285,6 eV, enlaces C-O-C a 286,5 eV y la contribución de enlaces C=O a una energía de enlace de 287,2 eV.

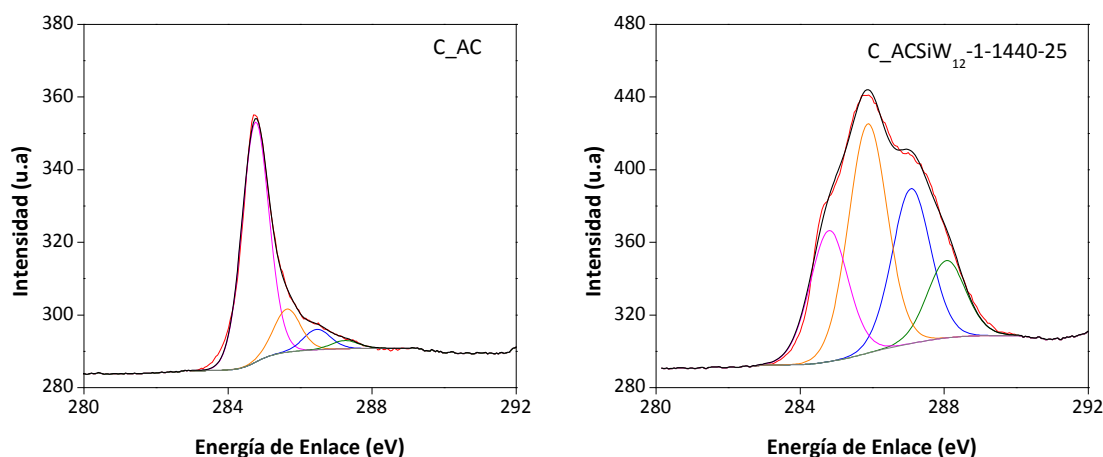


Figura 4.18 Espectro de XPS de C-1s para el material de partida AC y el material híbrido ACSiW₁₂-1-1440-25.

La Tabla 4.9 resume los valores de las energías de enlace asociadas a las señales obtenidas para el C-1s entre la región de 283 – 289 eV con la correspondiente concentración calculada tras la deconvolución de los picos para los materiales híbridos ACSiW₁₂-1-1440-25 y

el material de partida AC; adicionalmente se incluyen los valores de concentración porcentual del material híbrido ACSiW₁₂-1-0,5-25. En líneas generales se observa que, al igual que en los materiales híbridos obtenidos con PW₁₂, un aumento del tiempo de reacción produce un incremento de la concentración de grupos oxigenados. Sin embargo, cabe destacar que la concentración de estos grupos es sensiblemente mayor que la encontrada para los materiales híbridos ACPMo₁₂-1-t-25 y ACPW₁₂-1-t-25 (Tablas 4.5 y 4.7, respectivamente). Estos datos permiten confirmar cuantitativamente que el grado de oxidación del AC depende marcadamente del tiempo de reacción y que tiempos de reacción elevados (1440 min) dan lugar a un alto porcentaje de átomos de C con grupos funcionales oxigenados.

Tabla 4.9 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal C-1s en las muestra de ACSiW₁₂-1-t-25 (t: 0,5 – 1400 min) y el material de partida AC.

SEÑAL	CARBÓN ACTIVADO (AC)		ACSiW ₁₂ -1-0,5-25		ACSiW ₁₂ -1-1440-25	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
C-C	284,8	77,0	284,8	73,4	284,8	23,2
C-O	285,6	13,8	285,7	15,4	285,9	38,1
C-O-C	286,5	6,6	286,6	7,6	286,9	23,3
C=O	287,2	2,6	287,5	3,7	287,8	15,4

Por otro lado, el análisis de las señales obtenidas en la región entre 32 – 42 eV permite comprobar el estado de oxidación del Wolframio en la serie de materiales ACSiW₁₂. Dicho análisis se realizó a dos muestras de la serie ACSiW₁₂-1-t-25 donde t: 0,5 – 1440 min.. Al igual que los datos presentados para la serie de materiales a ACPW₁₂-1-t-1440 (Figura 4.17), la señal del W-4f presenta dos picos, que luego de realizar la deconvolución de los mismos se observa que están conformados por dos contribuciones que se asocian a W(VI) 4f_{5/2} y W(VI) 4f_{3/2}. El ajuste de la señal a estas dos únicas contribuciones confirma que durante la incorporación del anión SiW₁₂ a la matriz de AC no ocurre la reducción del W, por lo que no es observado el color azul característico de los heteropolioxometalatos de valencia mixta.

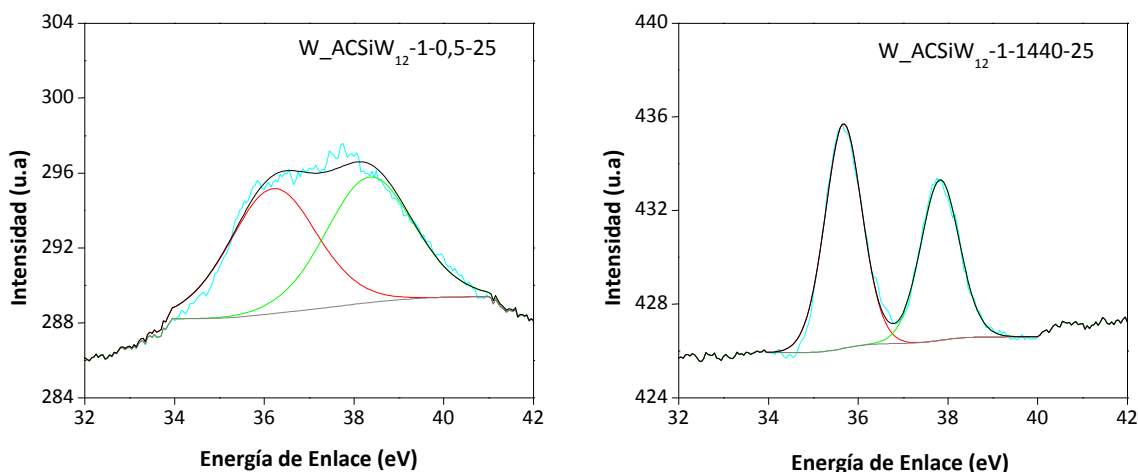


Figura 4.19 Espectro de XPS de W-4f para los materiales híbridos ACPW₁₂-1-1440-25 y ACSiW₁₂-1-1440-25.

En la Tabla 4.10 se muestran los valores de la energía de enlace en eV y la concentración en % para cada una de las contribuciones observadas de la señal W-4f, de manera que todo el W presente en los materiales híbridos se encuentra en estado de oxidación (V).

Tabla 4.10 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal W-4f en dos materiales híbridos ACSiW₁₂-1-t-25, donde t: 0,5 – 1440 min.

SEÑAL	ACSiW ₁₂ -1-0,5-25		ACSiW ₁₂ -1-1440-25	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
W(VI) 4f ⁵ / ₂	38,1	49,9	38,1	42,7
W(VI) 4f ⁷ / ₂	36,0	50,1	36,0	57,3

De los resultados obtenidos por XPS para el análisis de la señal C-1s se observa un aumento de la concentración porcentual de la contribución de los enlaces C-O en todos los materiales híbridos, confirmando así la oxidación del AC por parte del POM incorporado. Se observa que la contribución de los enlaces C-O para los materiales híbridos de la serie ACPOM-1-0,5-25 (POM: PMo₁₂ – PW₁₂ – SiW₁₂) es de: 35,6 % (ACPMo₁₂) > 31,9 % (ACPW₁₂) > 26,7 % (ACSiW₁₂), la cual se relaciona directamente con el poder oxidante de estos POM. La Figura 4.20 muestra la relación de la concentración de enlaces C-O en función de la concentración final para la serie ACPOM-1-0,5-25 en donde un aumento de la concentración final conduce a un aumento de las funcionalidades oxigenadas. Los valores de concentración final para los materiales híbridos de esta serie son: 0,19 mmol PMo₁₂/g AC, 0,15 mmol PW₁₂/g AC y 0,10 mmol SiW₁₂/g AC para los híbridos obtenidos a partir de la incorporación de los aniones PMo₁₂, PW₁₂ y SiW₁₂, respectivamente.

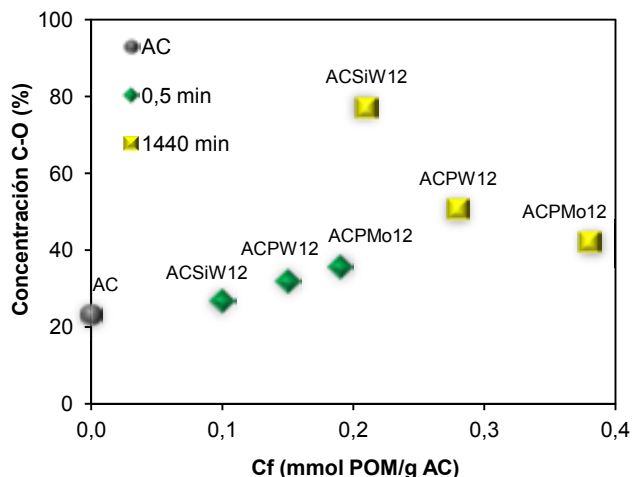


Figura 4.20 Relación de la Cf (mmol POM/g AC) y la concentración porcentual de enlaces C-O para los materiales híbridos ACPOM-1-t-25, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} y t: 0,5 – 1440 min.

Del mismo modo, la Figura 4.20 presenta la relación obtenida para los materiales híbridos obtenidos a un mayor tiempo de reacción, serie: ACPOM-1-1440-25. El orden de los valores de la concentración porcentual de los enlaces C-O para estos materiales híbridos es de: ACSiW_{12} (76,8 %) > ACPW_{12} (50,5 %) > ACPMo_{12} (42,1 %) recordamos que la cantidad de POM incorporado para estos materiales es de: 0,38 mmol PMo_{12} /g AC > 0,28 mmol PW_{12} /g AC > 0,21 mmol SiW_{12} /g AC. Se observa que el material híbrido que presenta menor concentración final es el que posee una mayor concentración de grupos oxigenados funcionalizados. Del estudio de la modificación química de la superficie del AC con agentes oxidantes del Capítulo III pudimos determinar que un aumento de las funcionalidades oxigenadas conduce a una disminución de la cantidad de POM incorporado, por lo que cabe concluir que la creación de esta alta proporción de funcionalidades oxigenadas durante la incorporación del anión SiW_{12} en la matriz del AC es la responsable de que la cantidad incorporada sea más baja que en los otros POM estudiados. Estos resultados confirman que el proceso de oxidación del AC debido a la presencia de los POM es dependiente del POM empleado, como ha sido observado previamente por ATG. En el caso del PMo_{12} gran parte del AC es oxidado a tiempos muy cortos producto del elevado potencial de oxidación del heteropolíácido; por su parte los POM basados en W el proceso de oxidación es más lento, con respecto al heteropolíácido de Mo, y es debido al carácter ácido de estos polioxometalatos, por lo que un aumento del tiempo de reacción produce un aumento de la concentración de enlaces C-O.

4.1.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de los materiales híbridos y la distribución de los POM's en la matriz del AC se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). Los materiales estudiados con esta técnica que analizaremos a

continuación son los ACPOM-1-1440-25, ya que son los que presentan una mayor concentración de los heteropolianiones incorporados y el AC a modo comparativo. La energía y magnificación empleadas son 10 kV y 15.000, respectivamente, en todas las micrografías.

La morfología del AC comercial y de los materiales híbridos ACPOM-1-1440-25, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} , se presentan en la Figura 4.21. Las imágenes de todos los materiales presentados muestran una morfología homogénea con cavidades en la superficie sin observarse diferencias apreciables en dichos materiales.

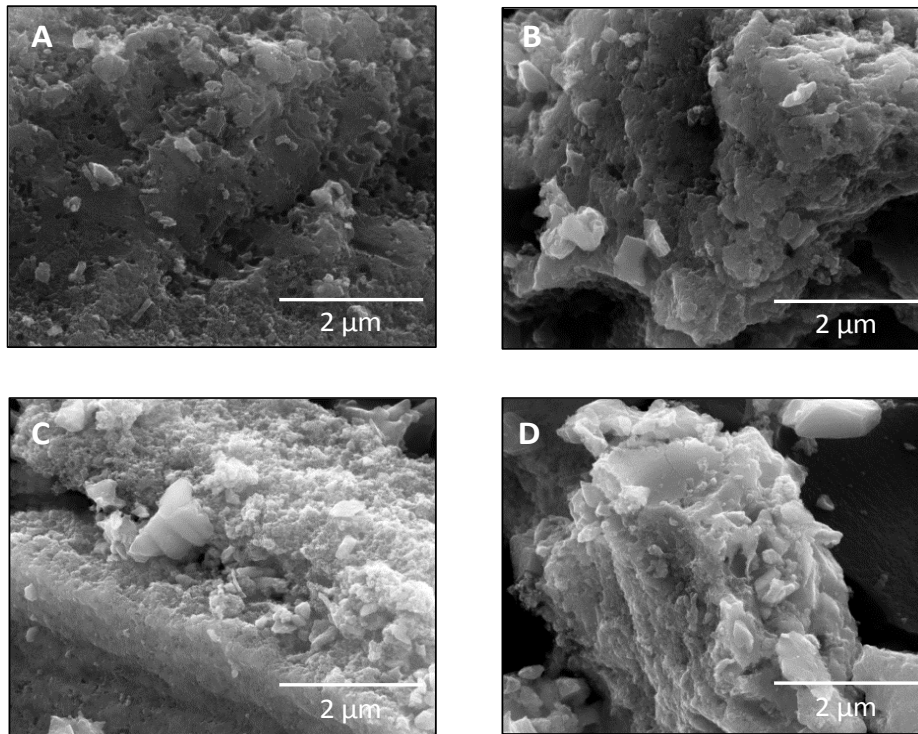


Figura 4.21 Imágenes SEM de (A) AC, (B) ACPMo_{12} -1-1440-25, (C) ACPW_{12} -1-1440-25 y (D) ACSiW_{12} -1-1440-25.

Empleando medidas de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDX) es posible conocer la distribución de los aniones de POM en la matriz del AC realizando un diagrama de distribución de los diferentes elementos presentes en la superficie del material. En la Figura 4.22 se muestra la imagen de SEM del híbrido ACPMo_{12} -1-1440-25 y las micrografías cada uno de los elementos presentes analizados por EDX, en donde se aprecia como la distribución de los elementos C y O es uniforme en la matriz del AC; la señal de la distribución de elementos P y Mo presento problemas para ser analizadas por esta técnica.

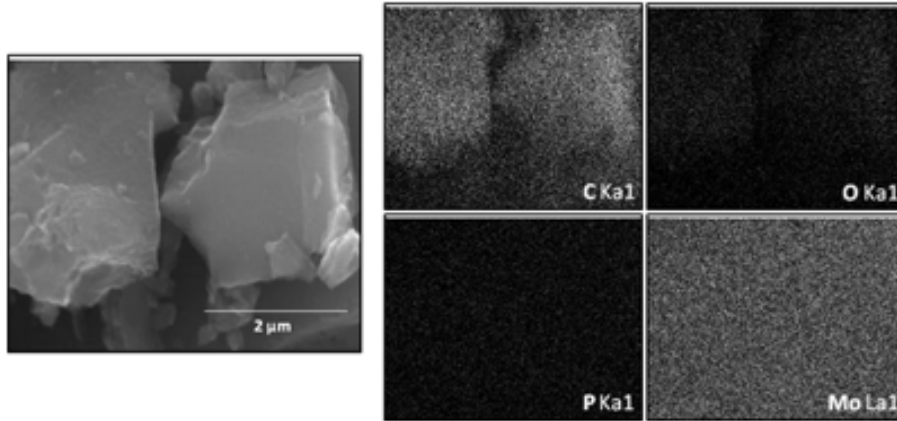


Figura 4.22 Micrografía SEM del híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 y distribución de los elementos: C, O, P y Mo presentes en el híbrido determinado por EDX.

De igual manera, se realizó la medida de SEM-EDX para el material ACPW₁₂-1-1440-25. En la Figura 4.23 se presenta una micrografía de la muestra ACPW₁₂-1-1440-25 y de la distribución de los elementos C, O, P y W en la superficie de la misma. Se puede apreciar como los elementos P y W están homogéneamente distribuidos en toda la superficie, lo que indica que no hay formación de aglomerados ni crecimiento de microcristales del polioxometalato, además de confirmar que la incorporación ocurre en toda la superficie del carbón activado.

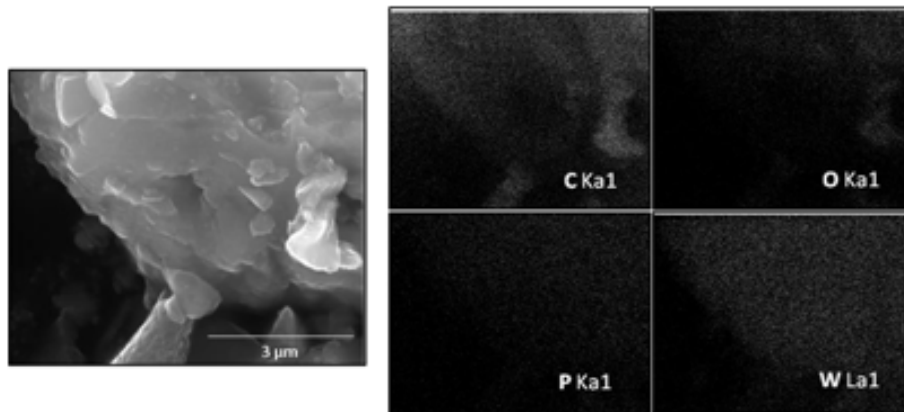


Figura 4.23 Micrografía SEM del híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 y distribución de los elementos: C, O, P y W presentes en el híbrido determinado por EDX.

Por su parte, la Figura 4.24 presenta la distribución de los diferentes elementos obtenida por SEM-EDX en la muestra ACSiW₁₂-1-1440-25. Al igual que en los otros dos materiales híbridos estudiados hasta el momento, se observa una distribución uniforme de todos los elementos estudiados, en especial, los elementos Si y W que son los que constituyen la molécula del heteropolianión incorporado, descartando la ausencia de segregación o cristalización de la fase inorgánica.

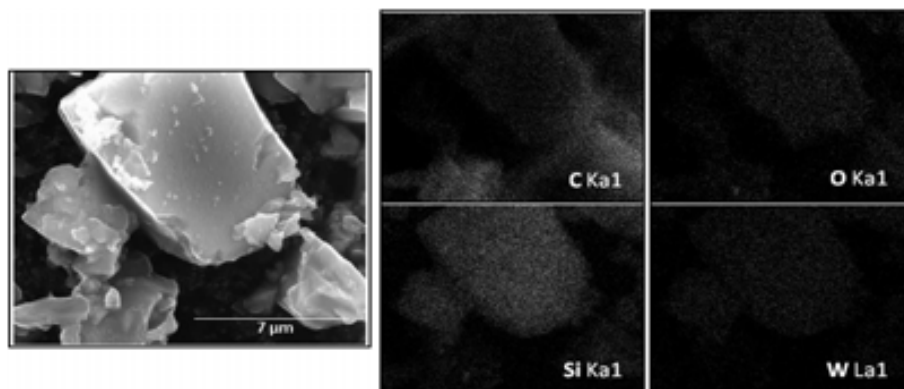


Figura 4.24 Micrografía SEM del híbrido ACSiW₁₂-1-1440-25 y distribución de los elementos: C, O, Si y W presentes en el híbrido determinados por EDX.

Estos resultados indican que la distribución de los POM's en la matriz del AC es homogénea a lo largo de toda la superficie del mismo. Sin embargo, con la finalidad de confirmar o descartar definitivamente la presencia de fases cristalinas se llevó a cabo medidas de Difracción de Rayos X (XRD).

4.1.1.6. Difracción de Rayos X

La caracterización estructural empleando la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) sobre polvo es ampliamente utilizada ya que permite discernir fases cristalinas y microcristalinas, incluso en mezclas complejas, así como determinar la simetría y los parámetros de celda de dichas fases. En nuestro caso debería permitir confirmar o descartar la presencia de agregados cristalinos de los polioxometalatos en los materiales híbridos.

En la Figura 4.25 se presentan los difractogramas de los materiales: AC, PMo₁₂, PW₁₂, SiW₁₂ y los materiales híbridos de la serie ACPOM-1-t-25 obtenidos del estudio de la influencia del tiempo de reacción (t: 0,5 – 1440 min) para cada uno de los POM: PMo₁₂ - PW₁₂ - SiW₁₂. El difractograma del AC muestra como cabría de esperar, la ausencia de picos de difracción definidos que caracterizan a una sustancia cristalina. Sólo se aprecian dos picos anchos de dispersión difusa de los rayos X típicos de sólidos amorfos. Por su parte los difractogramas de los POM's puros son típicos de materiales con una fase bien cristalizada, con orden a largo alcance.

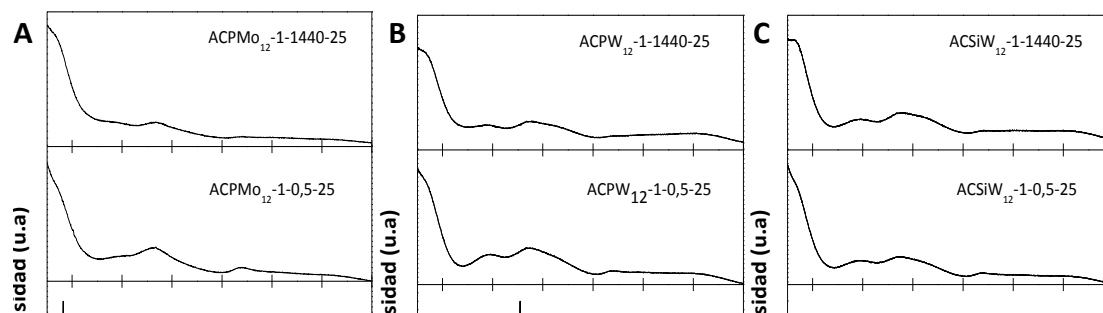


Figura 4.25 Difractograma del material de partida AC y los materiales: (A) PMo_{12} , $\text{ACPMo}_{12-1-t-25}$; (B) PW_{12} , $\text{ACPW}_{12-1-t-25}$ y (C) SiW_{12} , $\text{ACSiW}_{12-1-t-25}$, donde t : 0,5 – 1440 min.

En líneas generales, los difractogramas de los materiales híbridos son prácticamente idénticos al de la matriz AC, y en todo caso dejan claro la ausencia de picos asociados a las fases cristalinas de POM y confirma las conclusiones extraídas del análisis elemental mediante EDX que la distribución del anión en la matriz del AC es homogénea.

Por otra parte se observa un cambio en los materiales híbridos de PW_{12} y SiW_{12} (Figura 4.25B y 4.25C, respectivamente) con respecto a los de PMo_{12} (Figura 4.25A), se trata del aparente desdoblamiento del ancho pico a 25° (2θ) en dos picos también anchos, desdoblamiento que podría indicar una disminución de la simetría del orden local al incorporar estos polioxometalatos a la matriz de AC.

Los resultados de XRD para las tres series de materiales híbridos estudiados indican una distribución homogénea de los clusters de POM en la matriz del AC, confirmando así los resultados obtenidos por SEM-EDX.

4.1.1.7. Adsorción Física de Gases

La caracterización de la textura porosa en materiales de carbono es de gran interés ya que muchas de sus propiedades están influenciadas por esta característica. En particular y por lo que concierne a esta Tesis, tal es el caso de su aplicación en condensadores electroquímicos de doble capa en donde la capacidad de almacenamiento está fuertemente relacionada con el área superficial del electrodo. La técnica de adsorción de gases es la más utilizada para la caracterización textural de materiales carbonosos. Las medidas se realizaron tanto para el material de partida AC como para los híbridos obtenidos, con la finalidad de evaluar como la

incorporación de los POM's modifica las características texturales de la matriz de AC. En este punto es importante recordar, como se explico en el Capítulo II Apartado 2.4.4.2, que los valores se encuentran normalizados por gramo de material de carbón.

En la Figura 4.26A se presenta la isoterma de adsorción de N_2 (-196 °C) para el AC y los materiales híbridos de la serie $ACPMo_{12}$ -1-t-25 sintetizados a diferentes tiempos de reacción: 0,5 y 1440 min. Las isotermas obtenida para los tres materiales presentan una elevada adsorción de nitrógeno a presiones relativamente bajas ($P/P_0 < 0,2$) característico, según la clasificación IUPAC, de isotermas tipo I típicas de materiales fundamentalmente microporosos. La cantidad de gas adsorbida es menor en los materiales híbridos que en el AC de partida, siendo significativamente menor para el híbrido con mayor cantidad de PMo_{12} incorporada, $ACPMo_{12}$ -1-1440-25 (0,38 mmol PMo_{12} /g AC). Esta disminución en la cantidad de gas adsorbido se debe a la presencia del PMo_{12} de manera que el heteropolianión se localiza y distribuye en parte de las cavidades porosas del AC, bloqueando así la penetración de las moléculas de N_2 durante la adsorción.

Al comparar la forma de la isoterma en los materiales híbridos se puede observar que el codo de las mismas es más cerrado para los materiales híbridos que para AC, lo cual puede indicar que hay una distribución más homogénea del tamaño de microporos. Esto podría apuntar que el POM se incorpora principalmente en los microporos más anchos.

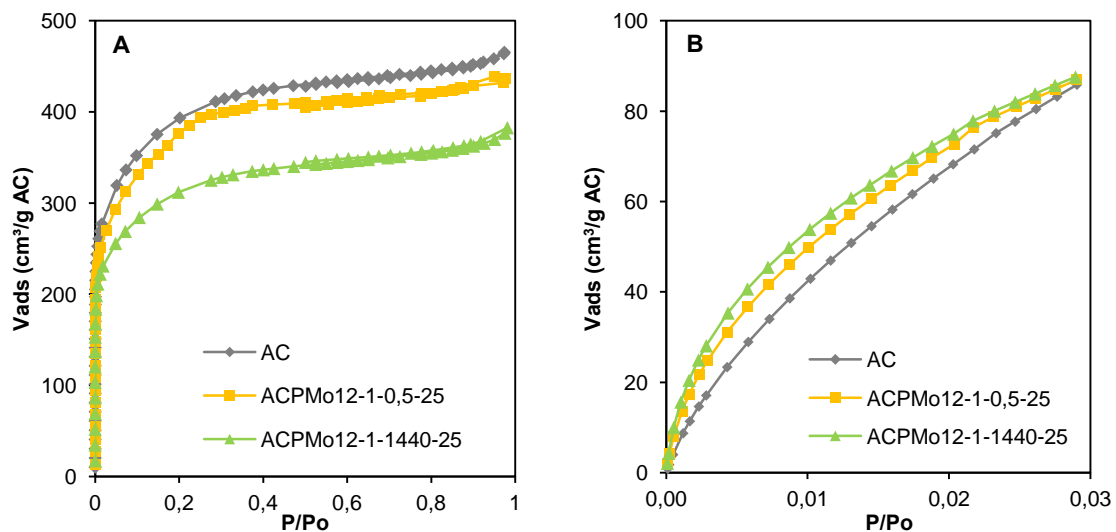


Figura 4.26 Isotermas de adsorción física de gases: (A) N_2 (-196 °C) y (B) CO_2 (0 °C) para los materiales: AC, $ACPMo_{12}$ -1-0,5-25 y $ACPMo_{12}$ -1-1440-25.

Aunque la adsorción de N_2 cubre un amplio rango de porosidad puede conducir a falsas interpretaciones debido a que puede estar influenciada por limitaciones difusionales en la microporosidad más estrecha (poros $< 0,7$ nm). [10] Por ello la adsorción de CO_2 suele emplearse como técnica complementaria para el estudio de la microporosidad estrecha, [11], [12] ya que la mayor temperatura de adsorción de la molécula de CO_2 (0 °C) con respecto a la de N_2 (-196 °C) hace que la energía cinética de ésta sea mayor, permitiendo penetrar en los

poros más estrechos evitando los problemas difusionales que pueden afectar a la molécula de N_2 .

La Figura 4.26B corresponde a las isothermas de adsorción de CO_2 de los materiales híbridos y del AC. Se observa un ligero aumento de la cantidad de gas adsorbido en los materiales híbridos con respecto al material de partida, lo cual indica que la incorporación del PMo_{12} incrementa el volumen de microporos estrechos ($< 0,7$ nm). Alcañiz-Monge y colaboradores [13] plantean como explicación a este hecho que el PMo_{12} se incorpora en la zona de microporos anchos, reduciendo así el tamaño de éstos haciéndolos más estrechos, generando por lo tanto, un mayor volumen de microporos estrechos detectados por el CO_2 (Figura 4.27).

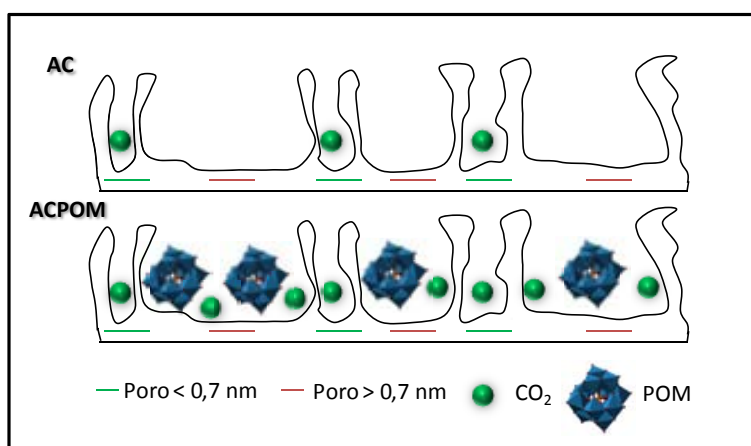


Figura 4.27 Ilustración del aumento de volumen de microporos estrechos detectado por la adsorción física de CO_2 en los materiales híbridos.

En la Figura 4.28 se presentan las isothermas de adsorción de (A) N_2 y (B) CO_2 para los híbridos de la serie $ACPW_{12}$ -1-t-25 (t : 0,5 – 1440 min) y el material de partida AC para facilitar la comparación. En la Figura 4.28A (adsorción de N_2 a -196 °C) se observa un rápido incremento de la cantidad de gas adsorbido a presiones relativas bajas hasta alcanzar un punto de saturación donde la cantidad de N_2 adsorbido se hace constante, tal y como se observó en la serie de materiales $ACPMo_{12}$ -1-t-25 (Figura 4.26). Si se relaciona la cantidad de gas adsorbido en los materiales híbridos se observa que ésta es mayor en el híbrido obtenido a un menor tiempo de reacción y conforme aumenta la cantidad de PW_{12} en la matriz de AC la cantidad de gas adsorbido disminuye. Este comportamiento es contrario al observado en los materiales híbridos de la serie $ACPMo_{12}$ -1-t-25 (Figura 4.26A), donde la cantidad de gas adsorbido disminuye para ambos materiales híbridos. Una posible explicación a este hecho, puede ser que debido a las propiedades ácidas del PW_{12} desbloquee poros en la superficie del AC permitiendo la accesibilidad del N_2 en el material obtenido a un corto tiempo de reacción. Luego al aumentar el tiempo de reacción, estos poros son ocupados por el anión de PW_{12} siendo bloqueados nuevamente y por ende impidiendo la adsorción del N_2 .

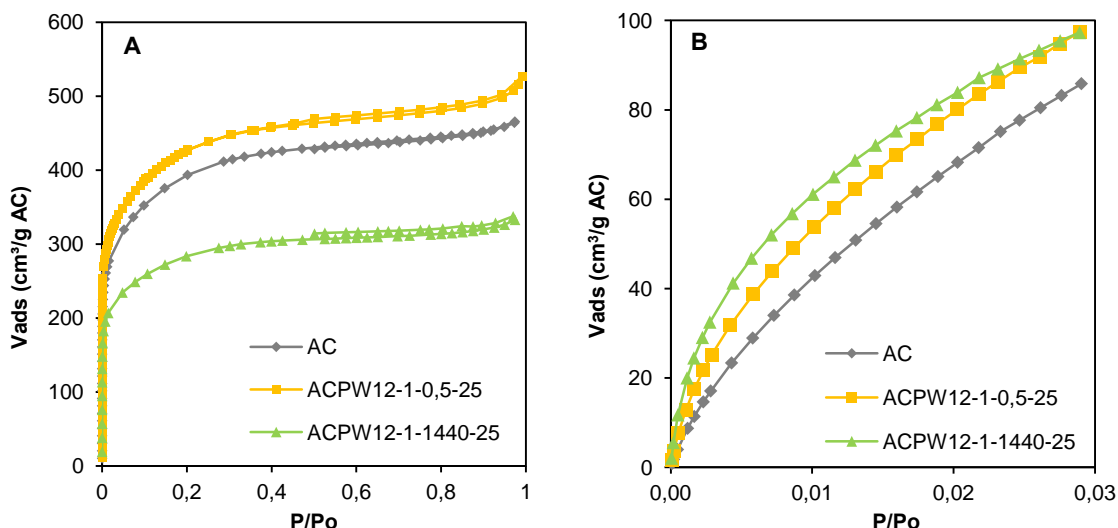


Figura 4.28 Isothermas de adsorción física de gases: (A) N₂ (-196 °C) y (B) CO₂ (0 °C) para los materiales: AC, ACPW₁₂-1-0,5-25 y ACPW₁₂-1-1440-25.

Al igual que para los materiales híbridos con PMo₁₂, se observa un aumento de la cantidad de gas adsorbido en la isoterma de adsorción de CO₂ (0 °C) a medida que la cantidad de PW₁₂ incrementa, lo que puede explicarse por un aumento en el volumen de microporos estrechos debido a la presencia del PW₁₂, Figura 4.28B, tal y como se explicó para los materiales ACPMo₁₂-1-t-25 en la Figura 4.26B.

Finalmente se presentan las isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C) y CO₂ (0 °C) para los híbridos obtenidos de la incorporación del anión SiW₁₂ a diferentes tiempos de reacción, serie ACSiW₁₂-1-t-25 (donde t: 0,5 – 1440 min). En la Figura 4.29A se representa el volumen adsorbido de N₂ en función de la presión relativa para dos materiales híbridos ACSiW₁₂-1-t-25 y el AC como referencia. De forma similar a los materiales híbridos ya discutidos, las isothermas de estos materiales presentan el mismo comportamiento tipo I, según la nomenclatura IUPAC. Para el material híbrido ACSiW₁₂-1-0,5-25 se observa que la cantidad de gas adsorbido es prácticamente igual al del AC, sin embargo, al aumentar la concentración del heteropolianión en la matriz del AC (ACSiW₁₂-1-1440-25; 0,21 mmol SiW₁₂/g AC) la cantidad de N₂ adsorbido disminuye, lo que puede ser explicado a un bloqueo por parte del POM en la estructura porosa del AC. En este caso la acidez del SiW₁₂ es menor que el PW₁₂.

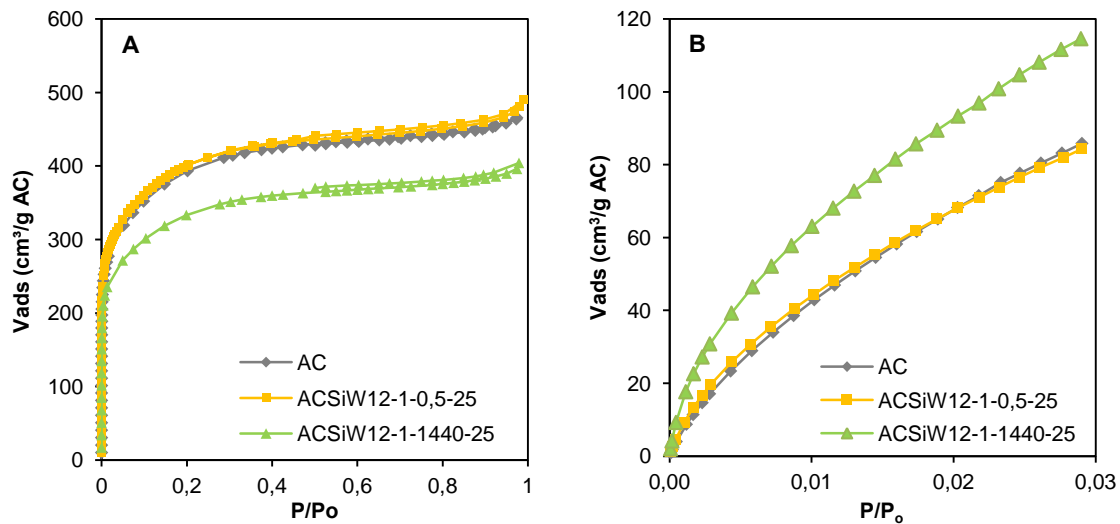


Figura 4.29 Isothermas de adsorción física de gases: (A) N₂ (-196 °C) y (B) CO₂ (0 °C) para los materiales: AC, ACSiW₁₂-1-0,5-25 y ACSiW₁₂-1-1440-25.

La Figura 4.29B presenta la isoterma de adsorción de CO₂ para los híbridos ACSiW₁₂-1-t-25 (t: 0,5 – 1440 min) y el material de partida AC. Se observa que en el material de menor concentración final de SiW₁₂ (ACSiW₁₂-1-0,5-25; 0,10 mmol SiW₁₂/g AC) presenta la misma cantidad de gas adsorbida, sin embargo, al aumentar la cantidad de SiW₁₂ incorporado (ACSiW₁₂-1-1440-25; 0,10 mmol SiW₁₂/g AC) aumenta la cantidad de CO₂ adsorbido debido posiblemente a la creación de microporosidad estrecha por la presencia del heteropolianión.

En la Tabla 4.11 se resumen los parámetros texturales calculados para la serie de materiales híbridos ACPOM-1-t-25 (t: 0,5 – 1440 min) y el AC. En ella se puede apreciar como hay una disminución de la superficie BET en todos los materiales híbridos de 1431 m²/g AC a 1143 m²/g AC para el híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25; 1025 m²/g AC para el híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 y 1210 m²/g AC para el híbrido ACSiW₁₂-1-1440-25. Si nos detenemos a analizar los valores de la superficie microporosa (S_{micro-N₂}) determinada a través del modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) para los procesos de adsorción de N₂ se observa un aumento a 0,5 min de reacción y un significativo descenso para 1440 min de reacción para los tres polioxometalatos, siendo más notorio en los híbridos obtenidos a partir de PW₁₂ Y SiW₁₂. Estos resultados pueden ser explicados por las diferencias en las propiedades químicas de los heteropolianiones de Mo y W. Los heteropolianiones constituidos por Mo presentan, como se ha mencionado con anterioridad, un carácter oxidante mayor que los de W (Tabla 2.2 Capítulo II Método Experimentales). Por otro lado, los valores de superficie microporosa obtenida de la isoterma de CO₂ (S_{micro-CO₂}) aumentan independientemente de la cantidad de POM incorporado, a excepción del híbrido ACSiW₁₂-1-0,5-25 donde disminuye ligeramente. Este aumento de los valores de S_{micro-CO₂} coincide con lo planteado por Alcañiz-Monge [13]; donde la incorporación del POM tiene lugar en la región de los microporos amplios, creando estrechamientos que conducen a un aumento del volumen de los ultramicroporos.

Tabla 4.11 Resumen de las características texturales del AC y los diferentes materiales híbridos ACPOM-1-t-25, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} y t: 0,5 – 1440 min.

HÍBRIDO	N_2					CO_2			$\text{V}_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$ (cm^3/g)
	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{micro-N}_2}$ (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)	$V_{0\text{-N}_2}$ (cm^3/g)	$S_{\text{micro-CO}_2}$ (m^2/g)	$V_{0\text{-CO}_2}$ (cm^3/g)	L_0 (nm)	
AC	1431	746	0,72	0,21	0,51	505	0,32	1,27	0,19
ACPMo ₁₂ -1-0,5-25	1343	784	0,68	0,21	0,47	522	0,28	1,08	0,19
ACPMo ₁₂ -1-1440-25	1129	731	0,59	0,18	0,40	568	0,28	0,99	0,12
ACPW ₁₂ -1-0,5-25	1505	900	0,82	0,25	0,57	560	0,33	1,18	0,24
ACPW ₁₂ -1-1440-25	1025	642	0,52	0,14	0,37	624	0,31	0,99	0,06
ACSiW ₁₂ -1-0,5-25	1437	860	0,73	0,20	0,52	492	0,30	1,20	0,22
ACSiW ₁₂ -1-1440-25	1210	696	0,63	0,19	0,43	645	0,35	1,09	0,08

Las variaciones encontradas en el análisis de los diferentes volúmenes de microporos, concuerdan con la hipótesis antes mencionada, en la cual la incorporación del POM tiene lugar en la región de los microporos amplios, creando estrechamientos que conducen a un aumento del volumen de los ultramicroporos. En los valores de la Tabla 4.11 se observa una disminución del $V_{0\text{-N}_2}$ a medida que se incrementa la cantidad de POM en la matriz del AC, a excepción de los materiales híbridos ACPW₁₂-1-0,5-25 y ACSiW₁₂-1-0,5-25 donde se observa un aumento del $V_{0\text{-N}_2}$ el cual disminuye cuando aumenta la Cf de los POM's. Por otro lado en la región de microporos estrechos ($V_{0\text{-CO}_2}$) se observa una ligera disminución del volumen entre el AC y los diferentes ACPOM estudiados; sin embargo, al analizar la zona de los supermicroporos $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$ si que se observa la misma tendencia encontrada para el $V_{0\text{-N}_2}$, disminución del volumen a medida que aumenta la concentración de POM en la matriz del AC. Estos resultados sugieren que la incorporación se ve favorecida en la zona de los supermicroporos. En cuanto a los valores de V_{TOTAL} y V_{MESO} , en líneas generales, ambos valores disminuyen en los materiales híbridos con respecto al AC, siendo más notorio en los casos donde la cantidad de POM es mayor.

De los valores de la Tabla 4.11, se puede deducir que la incorporación de los POM en la matriz del AC modifica las propiedades texturales del mismo, encontrándose que los cambios más considerables ocurren en el rango de la microporosidad, específicamente en los supermicroporos.

Empleando el modelo estadístico DFT a los datos obtenidos de la isoterma de N_2 se evaluó la distribución del tamaño de poros (nm) en función del volumen. En la Figura 4.30 se representa la distribución de poros en el rango de 0,6 a 4,2 nm para AC y los materiales híbridos de los tres POM a diferentes tiempos de reacción. En general, se observa una disminución del volumen de poro conforme aumenta la cantidad de POM incorporado. La mayor disminución del volumen de poro se aprecia en la región comprendida entre los 0,6 – 3 nm, lo que concuerda con el hecho de que la incorporación del POM ocurre en los poros de esos tamaños, lo cual coincide con el tamaño aproximado de estos nanoclústers es de 0,8 nm

[14]. Si comparamos la distribución de poros en tres híbridos sintetizados en las mismas condiciones pero variando el POM empleado (Figura 4.30D), se puede relacionar la cantidad incorporada de POM con la disminución del volumen de poro entre la zona comprendida de 0,6 – 3 nm. La Cf para estos tres materiales híbridos es de: 0,38 mmol PMo_{12} /g AC, 0,28 mmol PW_{12} /g AC y 0,21 mmol SiW_{12} /g AC.

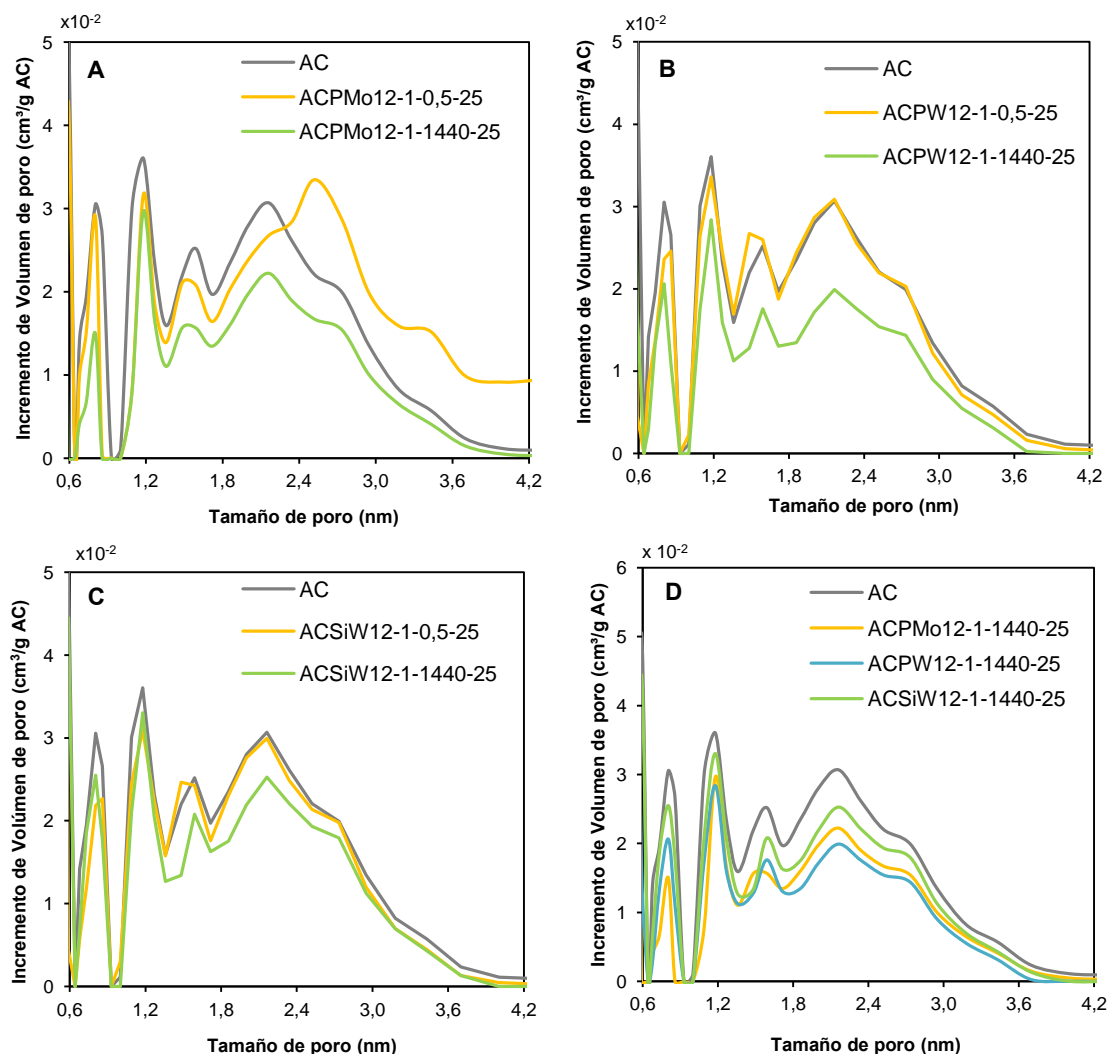


Figura 4.30 Distribución de tamaño de poro para los materiales AC y los híbridos: (A) $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-t-25}$, (B) $\text{ACPW}_{12}\text{-1-t-25}$, (C) $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-t-25}$ y (D) ACPOM-1-1440-25 , donde t: 0,5 – 1440 min. y POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} , obtenidas aplicando el modelo DFT a la isoterma de adsorción de N_2 (-196 °C).

La Figura 4.31 muestra diferentes relaciones de las propiedades texturales de los materiales híbridos de la serie ACPOM-1-t-25 en función de la Cf de POM incorporado. Se incluyen los datos obtenidos para el material de partida AC como punto de referencia. En la Figura 4.31A se muestra la relación de la S_{BET} con la Cf (mmol POM/g AC) la cual disminuye (con respecto al material AC) conforme aumenta la Cf de POM en el material híbrido, lo que indica como se ha mencionado previamente que la incorporación del POM bloquea parte de los

poros accesibles al N_2 . El estudio de las zona microporosa se realizó aplicando el modelo matemático de DR para la isoterma de adsorción de N_2 (microporos $> 0,7$ nm) y a la zona de microporos estrechos a partir de la isoterma de CO_2 (microporos $< 0,7$ nm), su relación en función de la Cf de POM se representa en la Figura 4.32B y 4.32C, respectivamente. En el caso de la $S_{\text{micro-}N_2}$ se observa un aumento del área superficial para bajas concentraciones de POM que luego disminuye a medida que aumenta la Cf, mientras que para la $S_{\text{micro-}CO_2}$ se observa un aumento conforme aumenta la cantidad de POM incorporado (ver Tabla 4.11). Estas diferencias para ambas áreas superficiales microporosas se atribuyen a que en la primera ($S_{\text{micro-}N_2}$) se asocia a los poros donde ocurre el anclaje del POM que disminuye conforme aumenta su concentración; por su parte, el $S_{\text{micro-}CO_2}$ aumenta, según lo explicado en la Figura 4.27, dado que los POM se ubican en poros anchos reduciendo el volumen de dichos poros pero dejan cavidades que son accesibles a la molécula de CO_2 durante el proceso de adsorción. Estos resultados están en concordancia con los datos presentados en la Figura 4.31D donde se representa el tamaño medio de poro (isoterma de adsorción de CO_2) el cual disminuye conforme aumenta la Cf de POM. Finalmente, se representa los valores de $V_{N_2-CO_2}$ que corresponden a los poros de tamaño entre $0,7 - 2$ nm, y es donde se considera que ocurre la incorporación de los POM, en función de la Cf de POM (Figura 4.31E). Se observa como este valor disminuye para todos los materiales híbridos con respecto al AC de partida, esta disminución es más notoria para los materiales híbridos obtenidos a un mayor tiempo de reacción.

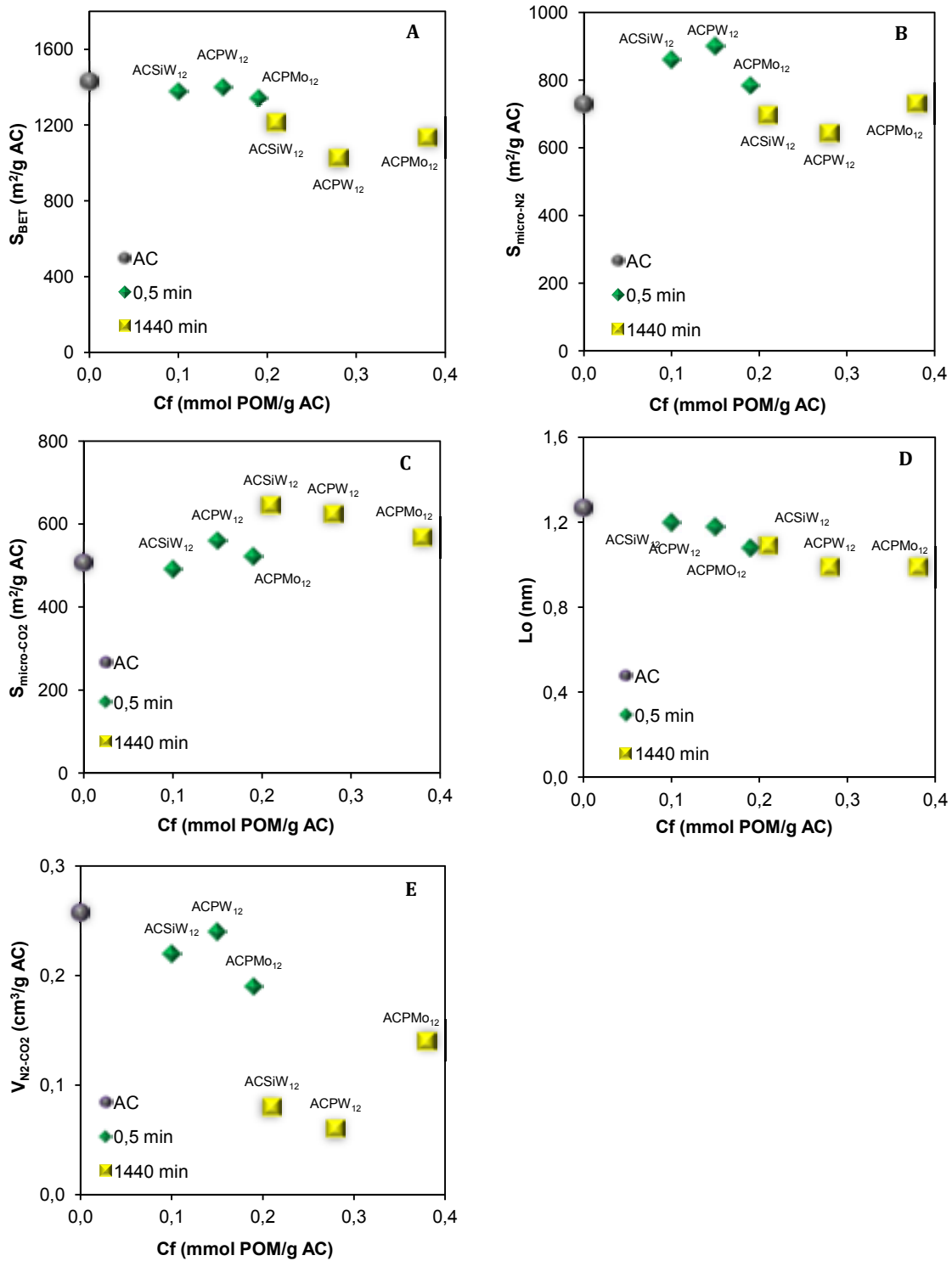


Figura 4.31 Relación de las propiedades texturales del AC y los materiales de híbridos ACPOM-1-t-25, donde t: 0,5 – 1440 min, en función de la concentración final (C_f) de POM incorporado.

El estudio de la adsorción física de gases también se realizó para la serie de materiales híbridos obtenidos del estudio de la influencia de la concentración inicial de POM. La serie de materiales estudiadas corresponde a ACPMo₁₂-C-1440-25, donde C: 0,25 – 0,5 – 1- 5 mmol PMo₁₂/g AC. La Figura 4.32A muestra las isotermas de adsorción de N₂ (-196 °C) para esta serie

de materiales híbridos, también se incluye la isoterma de adsorción del AC para facilitar la discusión. Todas las isotermas corresponden a isotermas de adsorción tipo I, según la nomenclatura IUPAC, características de materiales microporosos. Lo primero que se observa al comparar las isotermas de la serie $\text{ACPMo}_{12}\text{-C-1440-25}$ es que para el material híbrido obtenido a partir de una concentración inicial de $0,25 \text{ mmol PMo}_{12}/\text{g AC}$ la cantidad de gas adsorbida es semejante a la del material de partida AC. La cantidad de PMo_{12} incorporado para este material híbrido es de $0,19 \text{ mmol PMo}_{12}/\text{g AC}$. Para los materiales híbridos obtenidos a mayores C_i se observa una disminución de la cantidad de N_2 adsorbido conforme aumenta la cantidad de PMo_{12} incorporado en la matriz del AC. Como recordatorio las cantidades de PMo_{12} incorporado en estos materiales híbridos es: $0,32 - 0,38 - 0,46 \text{ mmol PMo}_{12}/\text{g AC}$ para los materiales híbridos $\text{ACPMo}_{12}\text{-0,5-1440-25}$ - $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ y $\text{ACPMo}_{12}\text{-5-1440-25}$, respectivamente.

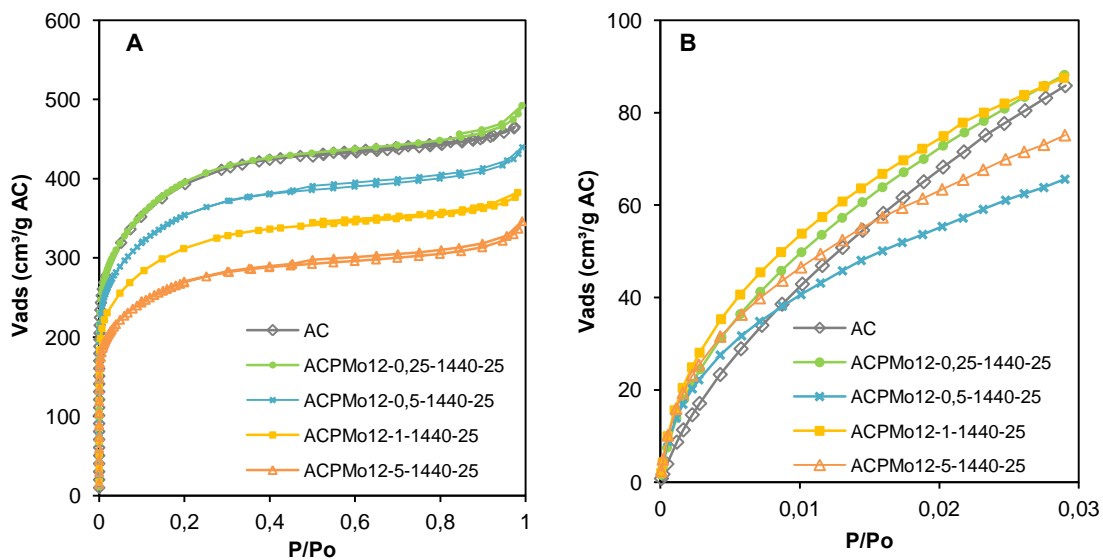


Figura 4.32 Isotermas de adsorción física de gases: (a) N_2 (-196 °C) y (b) CO_2 (0 °C) para el AC y los materiales híbridos: $\text{ACPMo}_{12}\text{-C-1440-25}$, donde C: $0,25 - 0,5 - 1 - 5 \text{ mmol PMo}_{12}/\text{g AC}$

En la isoterma de adsorción de CO_2 (Figura 4.32B) no se observa una tendencia clara de la variación que ocurre. Para los materiales $\text{ACPMo}_{12}\text{-0,25-1440-25}$ y $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ la cantidad de gas adsorbido es ligeramente mayor a la cantidad de adsorbida por el AC, mientras que en los materiales híbridos $\text{ACPMo}_{12}\text{-0,5-1440-25}$ y $\text{ACPMo}_{12}\text{-5-1440-25}$ el valor de CO_2 adsorbido es menor al de material de partida AC.

En la Tabla 4.12 se presentan las propiedades texturales para AC y para la serie de materiales $\text{ACPMo}_{12}\text{-C-1440-25}$. En general, los datos calculados reflejan el descenso de los valores de la S_{BET} a medida que aumenta la concentración de PMo_{12} incorporado, a excepción del material $\text{ACPMo}_{12}\text{-0,25-1440-25}$ donde el valor de S_{BET} aumenta ligeramente con respecto al valor del AC de partida. Este descenso de la S_{BET} es producto de la disminución del $V_{0-\text{N}_2}$ debido al bloqueo de los poros por parte los clústeres de PMo_{12} a medida que aumenta la concentración de POM incorporado, evitando así la adsorción de N_2 en estas zonas. Con

respecto al área microporosa $S_{\text{micro-N}_2}$, los valores calculados tienden a aumentar, a excepción del híbrido ACPMo₁₂-5-1440-25, con respecto al AC. Sin embargo, si se observan únicamente los valores de los materiales híbridos los valores de $S_{\text{micro-N}_2}$ disminuyen conforme aumenta la concentración de PMo₁₂, lo cual cobra sentido ya que es en esta superficie donde se incorporan los POM. El aumento con respecto al AC puede ser debido a que a bajas concentraciones parte del POM se ancla en poros más anchos generando espacios que pueden ser ocupados por la molécula de N₂ durante el experimento. En líneas generales, esta tendencia ha sido la observada para los materiales híbridos obtenidos a partir del estudio del tiempo de reacción (Tabla 4.11).

Tabla 4.12 Resumen de las características texturales del AC y de los materiales híbridos: ACPMo₁₂-C-1440-25, donde C: 0,25 – 0,5 – 1 – 5 mmol PMo₁₂/g AC.

HÍBRIDO	N ₂					CO ₂			
	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro-N2} (m ² /g)	V _{TOTAL} (cm ³ /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)	V _{0-N2} (cm ³ /g)	S _{micro-CO2} (m ² /g)	V _{0-CO2} (cm ³ /g)	L ₀ (nm)	V _{N2-CO2} (cm ³ /g)
AC	1431	746	0,72	0,21	0,51	505	0,32	1,27	0,19
ACPMo ₁₂ -0,25-1440-25	1453	924	0,76	0,27	0,49	524	0,29	1,09	0,20
ACPMo ₁₂ -0,5-1440-25	1295	882	0,68	0,23	0,45	420	0,20	0,94	0,25
ACPMo ₁₂ -1-1440-25	1129	731	0,59	0,18	0,40	568	0,28	0,99	0,12
ACPMo ₁₂ -5-1440-25	983	682	0,54	0,19	0,34	481	0,23	0,94	0,11

De los datos obtenidos de la isoterma de CO₂ se calculó el área $S_{\text{micro-CO}_2}$ asociada a los micros poros estrechos (poros < 0,7 nm). Se observa que De los valores obtenidos en la isoterma de CO₂ se determinó el volumen de supermicroporos $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$, y se observa una disminución a medida que aumenta la concentración de PMo₁₂ en el híbrido sintetizado, a excepción del híbrido ACPMo₁₂-0,5-1440-25, encontrándose que alcanza un mínimo a partir de la Ci de 1 mmol PMo₁₂/g AC. Este resultado explica el hecho de que a partir de esta Ci se alcance el punto de saturación, es decir, hay un bloqueo de los sitios accesibles al POM.

La disminución del volumen de poro se observa claramente en la Figura 4.33 que representa el incremento del volumen de poro en función del tamaño de poro. En ella se aprecia como entre el rango de 0,6 – 4,2 nm decrece el volumen de poro a medida que aumenta la concentración inicial de la solución de PMo₁₂, lo que indica una mayor cantidad del heteropolianion incorporada. Se incluye la distribución de poro para el AC a fin de facilitar la comparación.

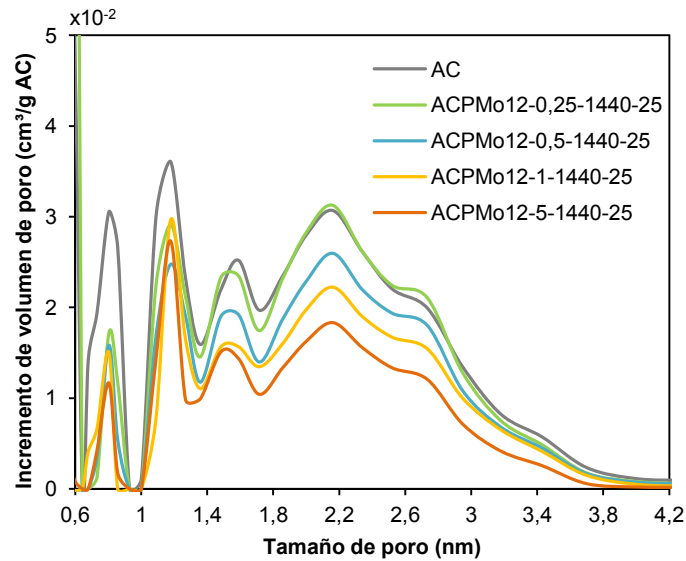
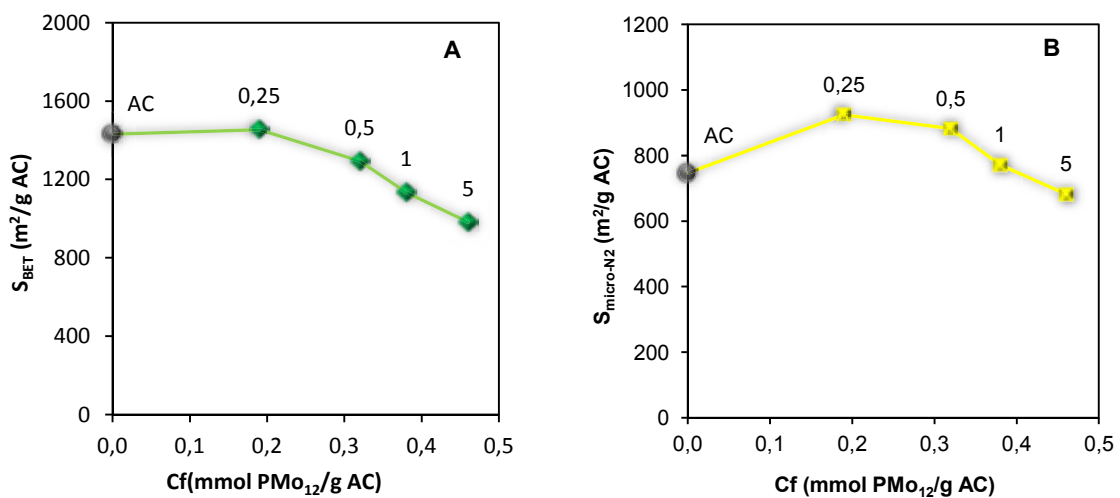


Figura 4.33 Distribución de tamaño de poro para el material de partida AC y los materiales híbridos ACPMo₁₂-C-1440-25, donde C: 0,25 – 0,5 – 1 – 5 mmol PMo₁₂/g AC.

A modo de resumen, la Figura 4.34 muestra la relación de las diferentes propiedades texturales calculadas en función de la concentración final (Cf) de PMo₁₂ incorporado. La Figura 4.34A representa la modificación del área específica BET a medida que aumenta la cantidad de PMo₁₂ incorporado, la cual disminuye conforme aumenta la Cf de PMo₁₂. En el caso del material híbrido ACPMo₁₂-0,25-1440-25 la diferencia del valor de S_{BET} con respecto al material de partida AC es mínima, mientras que la Figura 4.34B muestra como aumenta el área microporosa con la incorporación del anión PMo₁₂ a esta Ci, disminuyendo su valor para los híbridos obtenidos a mayores concentraciones iniciales, lo que indica que a bajas concentraciones los clústeres de PMo₁₂ se ubican en poros anchos generando una disminución del volumen de estos pero accesibles a la molécula de N₂ (Figura 4.27).



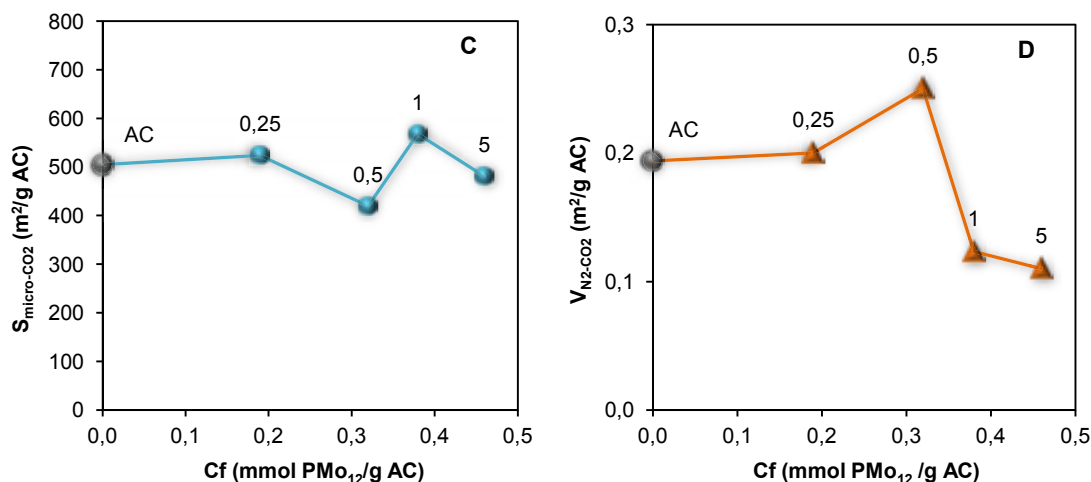


Figura 4.34 Relación de las propiedades texturales: (A) S_{BET} (B) $S_{micro-N_2}$ (C) $S_{micro-CO_2}$ (D) $V_{N_2-CO_2}$ del AC y los materiales híbridos de la serie $ACPMO_{12}-C-1440-25$, donde C: 0,25 – 0,5 – 1 – 5 mmol PMO_{12}/g AC.

De los parámetros texturales calculados a partir de la isoterma de CO_2 se observa que el área microporosa, Figura 4.34C, relacionada con los microporos estrechos ($< 0,7$ nm) obtenida a partir de la aplicación del modelo DR disminuye para los materiales obtenidos a partir de las dos concentraciones iniciales más bajas (0,25 y 0,5 mmol PMO_{12}/g AC). A la Ci: 1 mmol PMO_{12}/g AC presenta un aumento para finalmente disminuir en los materiales híbridos obtenidos para la mayor Ci. Estas diferencias se atribuyen a la formación de cavidades producto de la incorporación del PMO_{12} en poros anchos. Finalmente, la Figura 4.34D muestra la relación de $V_{N_2-CO_2}$ asociado a la zona donde se incorporan los POM. La tendencia general, es una disminución del volumen conforme aumenta la concentración de POM en el material híbrido debido al bloqueo por parte del POM a la molécula de CO_2 ; en el híbrido obtenido a 0,5 mmol PMO_{12}/g AC se observa un aumento del volumen de poro con respecto al AC y a los otros materiales híbridos que no ha sido posible de analizar por las hipótesis planteadas hasta el momento.

El estudio de las propiedades texturales de los materiales híbridos de la serie $ACPOM$ obtenidos a partir del estudio del tiempo de reacción y la influencia de la concentración inicial se corrobora que la incorporación de los POM's toma lugar en la zona de microporos anchos (0,7 – 2 nm) que poseen el tamaño adecuado para el anclaje del clúster de tamaño aproximado de 0,8 nm. Además de los cambios texturales, este proceso de incorporación genera modificaciones químicas en la superficie del AC aumentando la concentración de grupos oxigenados funcionalizados producto de la oxidación por parte de los POM, favoreciendo la formación de enlaces tipo C-O, determinado por XPS. Por otro lado, los resultados de SEM-EDX y DRX señalan que la incorporación del POM en la matriz del AC posee una distribución homogénea.

En el siguiente apartado se discuten los resultados obtenidos para la serie de materiales híbridos obtenidos a partir de carbones modificados por un proceso de oxidación previa.

4.1.2. Carbón Activado Oxidado - Polioxometalatos

Una de las modificaciones que se llevaron a cabo sobre el AC fue la modificación química de su superficie mediante la incorporación de funcionalidades oxigenadas a través del tratamiento con agentes oxidantes como: H_2O_2 , H_2SO_4 y HNO_3 (ACOX). Del Capítulo III Apartado 3.1.1.4 se conoce que la cantidad de oxígeno total en la superficie de los ACOX determinada por análisis elemental de oxígeno presenta el siguiente orden: $\text{ACHNO}_3 > \text{ACH}_2\text{SO}_4\text{-5} > \text{ACH80}$ (9,3 – 4,5 – 3,1 %, respectivamente). El valor de la cantidad de oxígeno total para el AC de partida es de 2,1 %. Estos carbones oxidados fueron posteriormente utilizados como matriz para la incorporación de los aniones de POM empleando una Ci: 1 mmol POM/g AC durante 1440 min. a 25 °C. Por otro lado, en el Apartado 3.1.4 del Capítulo III (Figura 3.15) se presentó la tendencia observada en la concentración final de los POM's por gramos de ACOX: $\text{ACH80POM} > \text{ACH}_2\text{SO}_4\text{-5POM} > \text{ACHNO}_3\text{POM}$ para los tres POM's en estudio.

Cada tratamiento de oxidación genera presumiblemente funcionalidades diferentes, en el siguiente apartado se discute la caracterización química de cada uno de los ACOX y cómo dichas funcionalidades influyen en la incorporación de los POM's dentro de la matriz del carbón activado.

4.1.2.1. Análisis Termogravimétrico.

Una vez tratado el AC con los diferentes agentes oxidantes se determinó la estabilidad térmica de los ACOX obtenidos a través del análisis por TGA en atmósfera oxidante hasta una temperatura máxima de 900 °C. En la Figura 4.35 se presentan los termogramas y la correspondiente derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para: (A) AC y de los ACOX: (B) ACH80, (C) $\text{ACH}_2\text{SO}_4\text{-5}$ y (D) ACHNO_3 . En líneas generales, los termogramas presentan dos zonas de pérdida de masa asociadas a la eliminación de agua a temperaturas inferiores a los 150 °C y a la descomposición de la materia orgánica entre 450 – 750 °C. La Figura 4.35B que corresponde al ACOX tratado con H_2O_2 (30 % v/v) en una relación 1:1 a 80 °C durante 48h presenta una $T_{\text{máx}}$ de descomposición de la materia orgánica a los 675 °C, ligeramente superior a la $T_{\text{máx}}$ del AC de partida (668 °C), dejando un residuo de un 3 % que se tendrá en cuenta para el posterior cálculo de las cantidades de POM's incorporadas.

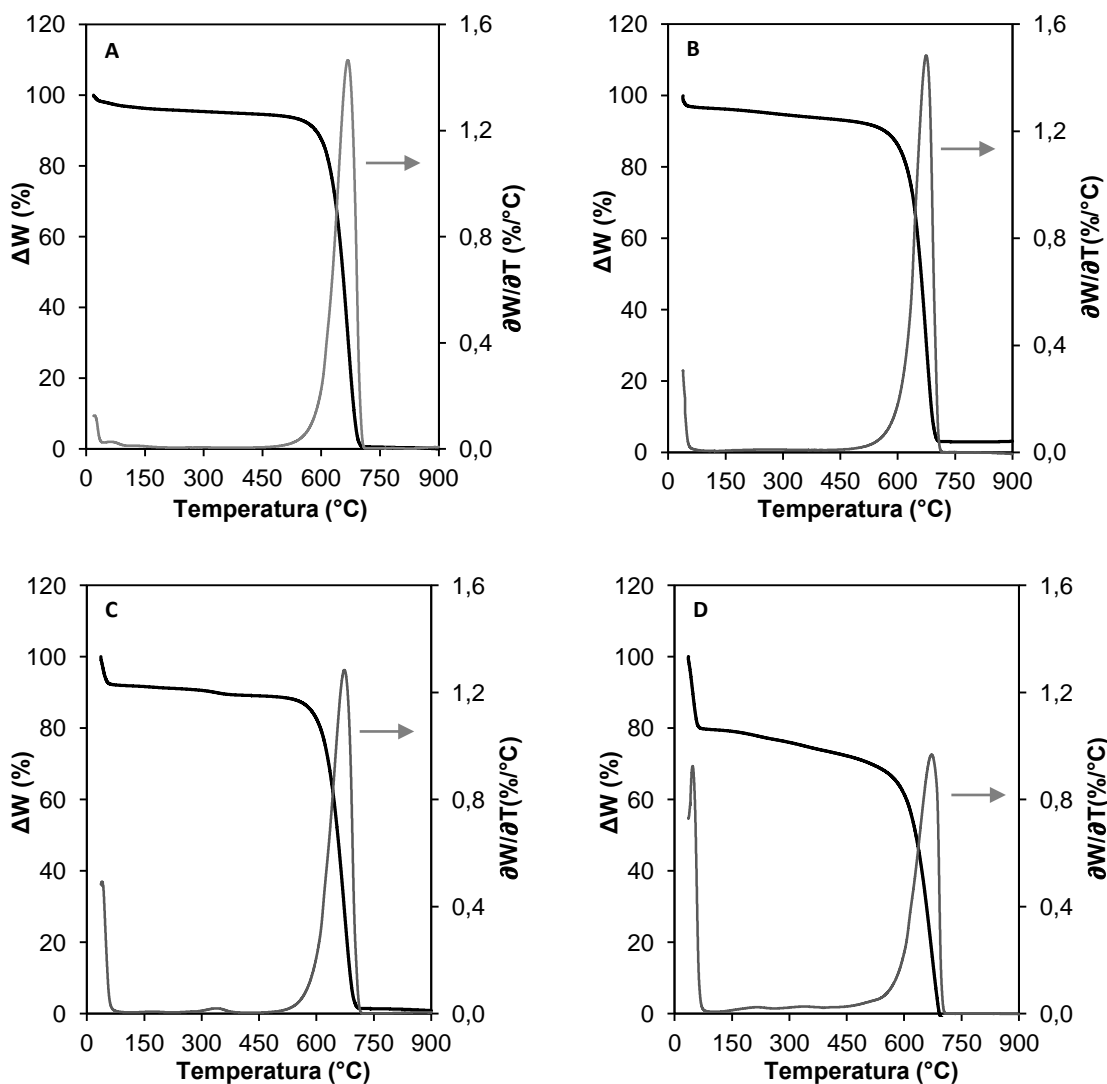


Figura 4.35 Termograma y derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura del (a) AC y los ACOX: (b) ACH80, (c) ACH₂SO₄-5 y (d) ACHNO₃. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Los termogramas de las Figuras 4.35(C) y (D) corresponden a los ACOX tratados con H₂SO₄ y HNO₃, respectivamente, siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II. En el termograma del ACH₂SO₄-5 se observa una zona de pérdida de masa debido a la descomposición parcial entre los 300 – 400 °C, seguida del proceso de combustión que alcanza el máximo a la temperatura de los 674 °C; mientras que el termograma del ACHNO₃ presenta a partir de los 150 °C el inicio de la descomposición del material alcanzando el máximo a la temperatura de 671 °C, la presencia de una elevada concentración de grupos funcionalizados oxigenados en la superficie del carbón puede ser la responsable de este comportamiento.

Tras analizar la estabilidad térmica de los materiales ACOX, a continuación se describen los termogramas obtenidos para los materiales híbridos sintetizados a partir de ellos. Los híbridos ACOXPOM fueron sintetizados a partir de una disolución inicial de POM con Ci 1 mmol POM/g AC durante 1440 min. de tiempo reacción a 25 °C. Presentaremos en primer

lugar los híbridos obtenidos a partir del anión PMo_{12} ($\text{ACOXPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$), Figura 4.36A. Se observan tres procesos de pérdida de masa, similares a los previamente presentados para los híbridos ACPMo_{12} (Figura 4.2). A partir de los 350 °C comienza en los tres materiales la descomposición de la materia orgánica. Una vez finalizado el proceso de combustión de la materia orgánica se observa una zona plana o “meseta” entre los 600 – 700 °C cuyo valor en el eje de las ordenadas está relacionado con la cantidad de PMo_{12} presente en el híbrido. Finalmente, se observa un tercer proceso de pérdida de masa a partir de los 750 °C que se corresponde con la descomposición de la materia inorgánica.

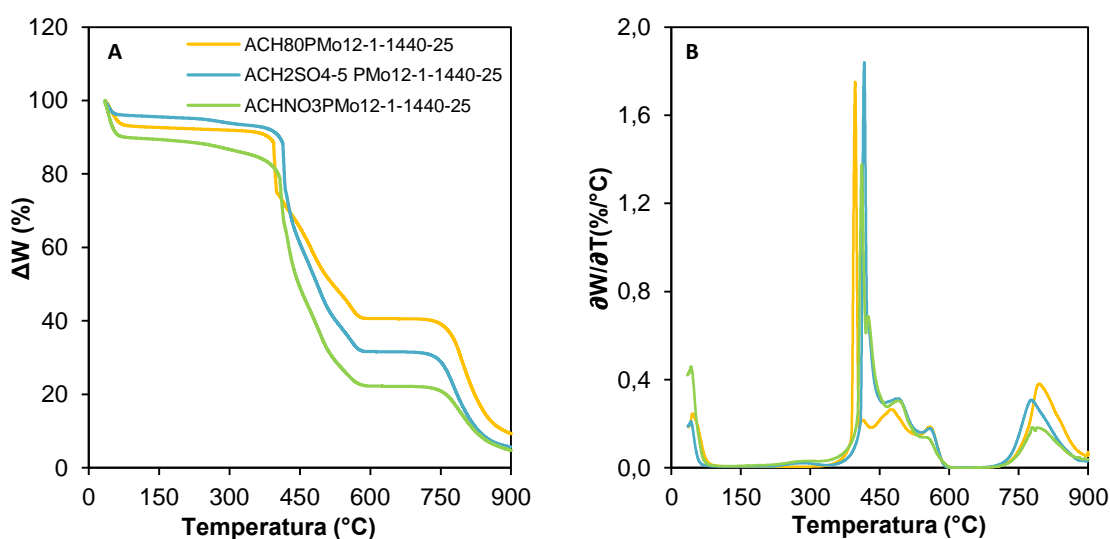


Figura 4.36 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos $\text{ACOXPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$, donde ACOX: ACH80 – $\text{ACH}_2\text{SO}_4\text{-5}$ – ACHNO_3 . Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Al igual que en los materiales de la serie ACPMo_{12} (Figura 4.2B) la descomposición de la materia orgánica no ocurre en un solo paso, como en el caso de los carbones de partida. Esta señal presenta un pico estrecho e intenso seguido de dos señales de menor intensidad y más anchas, lo cual ha sido atribuido a la formación de nuevos grupos funcionalizados oxigenados, que descomponen a diferentes temperaturas, durante la incorporación del PMo_{12} . Por otro lado, la $T_{\text{máx}}$ para los materiales híbridos de la serie $\text{ACOXPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ es de: 396 °C para el material $\text{ACH80PMo}_{12}\text{-1-1440-25}$, 415 °C para $\text{ACH}_2\text{SO}_4\text{-5PMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ y 410 °C para $\text{ACHNO}_3\text{PMo}_{12}\text{-1-1440-25}$, valores inferiores a la $T_{\text{máx}}$ del carbones de partida (675 – 674 – 671 °C, respectivamente). La Tabla 4.13 resume los valores de $T_{\text{máx}}$ para cada uno de estos materiales y los correspondientes valores de Cf de PMo_{12} incorporado. Se incluyen los datos del material híbrido $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ y de los respectivos carbones de partida para facilitar la discusión. A diferencia de los materiales ACPMo_{12} (Tabla 4.1) donde se observó una disminución de la $T_{\text{máx}}$ a medida que aumentaba la Cf de PMo_{12} , en los materiales de la serie ACOXPMo_{12} no se observa ésta tendencia, posiblemente a que la $T_{\text{máx}}$ de descomposición se

Tabla 4.13 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series ACOXPW₁₂-1-1440-25, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5 – ACHNO₃.

MATERIAL	Cf (mmol POM/g AC)	Tmáx (°C)
AC	-	668
ACH80	-	675
ACH ₂ SO ₄ -5	-	674
AHNO ₃	-	671
ACPMo ₁₂ -1-1440-25	0,38	400
ACH80PMo ₁₂ -1-1440-25	0,31	396
ACH ₂ SO ₄ -5PMo ₁₂ -1-1440-25	0,27	415
AHNO ₃ PMo ₁₂ -1-1440-25	0,18	410

En la Figura 4.37A se presentan las curvas del análisis termogravimétrico de los híbridos ACOXPW₁₂-1-1440-25. En dicha figura se observan dos zonas de pérdida de masa, la primera asociada a la pérdida de agua (<150 °C), y la segunda, en torno a los 450 – 700 °C producto de la combustión de la materia orgánica, al igual que los materiales presentados en la Figura 4.5 y 4.6 que corresponden a la serie ACPW₁₂. La zona de estabilidad o meseta que se observa a temperaturas superiores a los 750 °C se relaciona a la estabilidad de la materia inorgánica.

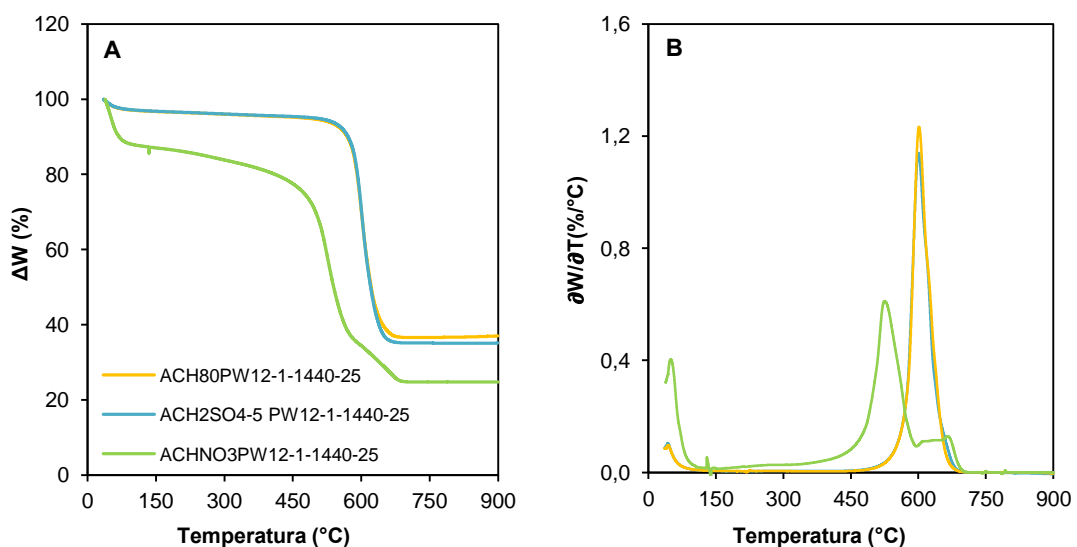


Figura 4.37 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos ACOXPW₁₂-1-1440-25, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5 – ACHNO₃. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Relacionando los valores de $T_{m\acute{a}x}$ de descomposición de la materia orgánica de los materiales híbridos, Figura 4.37B, con la $T_{m\acute{a}x}$ de los carbones oxidados se observa un desplazamiento de esta temperatura hacia valores inferiores para los materiales híbridos, al igual que en los materiales híbridos obtenidos a partir del AC (Tabla 4.2), siendo más notoria en el caso del material híbrido obtenido a partir del carbón $ACHNO_3$, producto de la oxidación de los carbones por parte del POM. Por otro lado, la descomposición de la materia orgánica presenta una única señal ancha e intensa para los híbridos obtenidos a partir de $ACH80$ y ACH_2SO_4-5 ; por su parte, el material híbrido sintetizado a partir del carbón $ACHNO_3$ presenta una señal ancha seguida de un hombro de menor intensidad. Estas diferencias se asocian a las posibles modificaciones químicas que toma lugar en la superficie de la matriz de carbón durante el proceso de incorporación del POM y sugieren que este proceso de oxidación esté favorecido por el tipo de grupo funcional presente en la superficie del material de carbón.

En la Tabla 4.14 se presentan los valores de Cf y $T_{m\acute{a}x}$ de descomposición de la materia orgánica para los materiales híbridos de la serie $ACOPW_{12-1-1440-25}$. Para facilitar la comparación se incluyen los valores del material $ACPW_{12-1-1440-25}$ y los diferentes carbones empleados como matriz. Adicional al desplazamiento de la $T_{m\acute{a}x}$ explicado anteriormente se observa que, al igual que en el caso de la Tabla 4.13, no hay una tendencia clara que relacione la Cf con la $T_{m\acute{a}x}$ de descomposición para estos materiales, lo que se ha atribuido a la posibles diferencias en la química de la superficie de los carbones empleados.

Tabla 4.14 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series $ACOPW_{12-1-1440-25}$, donde ACOX: $ACH80 - ACH_2SO_4-5 - ACHNO_3$.

MATERIAL	Cf (mmol POM/g AC)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
AC	-	668
ACH80	-	675
ACH_2SO_4-5	-	674
$AHNO_3$	-	671
$ACPW_{12-1-1440-25}$	0,28	583
$ACH80PW_{12-1-1440-25}$	0,20	600
$ACH_2SO_4-5PW_{12-1-1440-25}$	0,17	600
$AHNO_3PW_{12-1-1440-25}$	0,14	525

De manera análoga se realizaron medidas de análisis termogravimétrico para la serie de materiales híbridos obtenidos a partir del empleo de los carbones oxidados ACOX y el polioxometalato SiW_{12} ($ACOXS_iW_{12-1-1440-25}$), representados en los termogramas presentados en la Figura 4.38. El proceso de descomposición térmica para esta serie de materiales es similar al de la serie de materiales híbridos $ACS_iW_{12-1-1440-25}$ (Figura 4.7 y 4.8),

el cual consta de dos procesos de pérdida de peso asociados a la eliminación de agua (< 150 °C) y a la descomposición de la materia orgánica, seguidos de una zona de estabilidad que corresponde a la materia inorgánica incorporada. La diferencia más significativa se observa en la Figura 4.38B que corresponde a la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura, en la cual el material híbrido obtenido a partir del carbón oxidado ACHNO₃ presenta tres señales en la zona de descomposición de la materia orgánica similar a la observada en la descomposición de la materia orgánica en los híbridos con PMo₁₂, a diferencia de los otros materiales (ACH80SiW₁₂-1-1440-25 y ACH₂SO₄-5SiW₁₂-1-1440-25) donde sólo se observa una señal intensa y estrecha acompañada por un hombro de menor intensidad. Estas diferencias sugieren que el proceso de oxidación del carbón durante la incorporación del POM se facilite por los grupos funcionalizados presentes en su superficie del material orgánico.

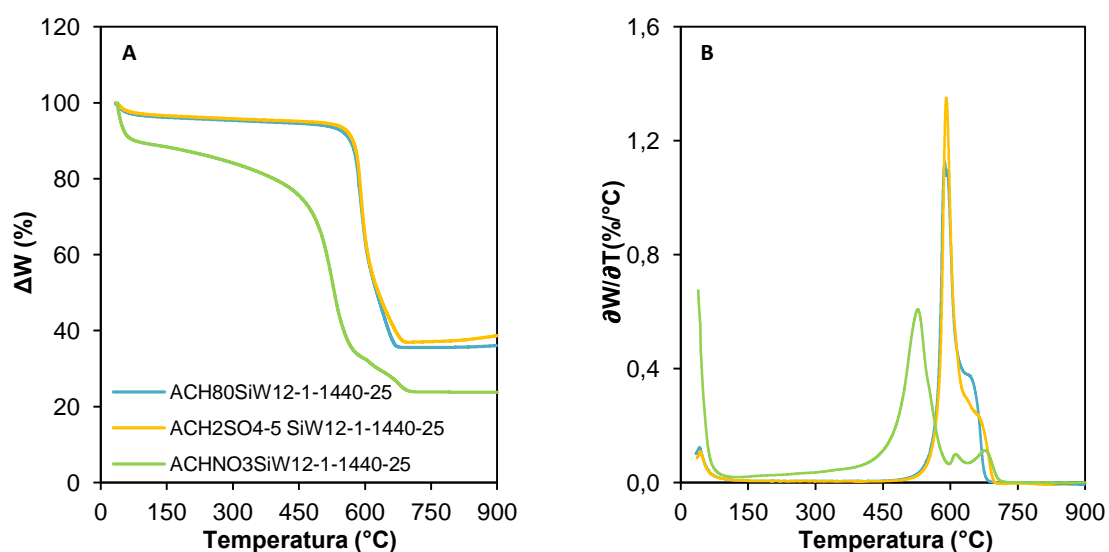


Figura 4.38 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos ACOXSiW₁₂-1-1440-25, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5 – ACHNO₃. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Los valores de Cf y T_{máx} de descomposición para la serie de materiales ACOXSiW₁₂-1-1440-25, así como los del material ACSiW₁₂-1-1440-25 y las diferentes matrices orgánicas se recogen en la Tabla 4.15. En ella se observa, como la T_{máx} de descomposición es menor en los materiales híbridos con respecto a los materiales de carbón empleados como matriz.

Tabla 4.15 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series ACOXSiW₁₂-1-1440-25, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5 – ACHNO₃.

MATERIAL	Cf (mmol POM/g AC)	T _{máx} (°C)
AC	-	668
ACH80	-	675
ACH ₂ SO ₄ -5	-	674

AHNO ₃	-	671
ACSiW ₁₂ -1-1440-25	0,21	568
ACH80SiW ₁₂ -1-1440-25	0,19	588
ACH ₂ SO ₄ -5SiW ₁₂ -1-1440-25	0,18	592
ACHNO ₃ SiW ₁₂ -1-1440-25	0,14	527

Los resultados obtenidos mediante ATG además de permitir determinar la cantidad de POM incorporado proporcionan información de la estabilidad térmica de los materiales híbridos y sugieren modificación de la superficie de la matriz de carbono debido a la interacción con los POM's. A pesar de que se observa una disminución de la T_{máx} en todos los materiales híbridos con respecto a los materiales de carbón empleado como precursores, es evidente que la modificación química de la superficie influye en el proceso de incorporación de los aniones POM. En la siguiente sección se presenta la caracterización mediante desorción a temperatura programada de los ACOX con la finalidad de conocer los grupos funcionalizados oxigenados presentes en su estructura.

4.1.2.2. Desorción a Temperatura Programada

A través de las medidas de Desorción a Temperatura Programada (TPD) es posible determinar y cuantificar las señales de los grupos funcionales oxigenados presentes en una matriz carbonosa. Para la asignación de estas señales, en líneas generales, se admite que los grupos de ácidos fuertes (carboxílicos) descomponen a bajas temperaturas en forma de CO₂ y los ácidos débiles, grupos neutros y básicos a altas temperaturas en forma de CO. Figueiredo y colaboradores [15], [16] resumen y unifican las asignaciones de los diferentes grupos oxigenados funcionales obtenidas por TPD para las diferentes temperaturas de desorción, Tabla 4.16.

Tabla 4.16 Grupos oxigenados funcionalizados presentes en la superficie de material de carbono y su temperatura de desorción.

GRUPO FUNCIONAL	SEÑAL	TEMPERATURA (°C)*
Ácidos carboxílicos	CO ₂	100 – 400
Lactona	CO ₂	190 – 650
Fenoles	CO	600 – 700
Carbonilos	CO	700 – 980
Anhídridos	CO + CO ₂	350 – 627
Éteres	CO	700

Quinonas	CO	700 – 900
----------	----	-----------

* Valores tomados de ref. [15]

La desorción térmica programada fue utilizada para caracterizar los materiales ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5 – ACHNO₃ obtenidos de los diferentes tratamientos oxidantes, así como el AC de partida con el objetivo de determinar y cuantificar las funcionalidades oxigenadas incorporadas con los tratamientos oxidativos, y evaluar su impacto en el proceso de incorporación de los POM's. Hasta este punto se conoce que el aumento de la concentración total de oxígeno, determinada por análisis elemental de oxígeno, implica una disminución de la cantidad de POM incorporado (Capítulo III Apartado 3.1.4, Figura 3.15) posiblemente debido al bloqueo de los poros por parte de los grupos funcionalizados oxigenados, impidiendo así la incorporación del POM en la matriz de carbón.

En la Figura 4.39 se presenta la señal obtenida de TPD en la desorción de (A) CO: anhídridos, fenoles y carbonilos/quinonas y (B) CO₂: ácido carboxílicos y anhídridos para los ACOX y el AC de partida, las áreas sombreadas corresponden a las diferentes señales analizadas. Se observa que los distintos tratamientos de oxidación incorporan funcionalidades de distinta naturaleza y en distinta proporción. En la Figura 4.39A se observa un aumento en la cantidad de grupos funcionalizados del tipo fenoles y carbonilos/quinonas con el tratamiento de HNO₃ cuando es comparado con el AC; este incremento también se observa, aunque en menor proporción, en el carbón ACH₂SO₄-5. Sin embargo, la modificación con H₂O₂ no genera cambios significativos en la superficie del AC, solo un aumento de la concentración de los grupos funcionales presentes. Además se observa una señal a entorno 200 °C para los carbones ACHNO₃ y ACH₂SO₄-5 que corresponde a la eliminación en forma de CO de grupos fisisorbidos.

Al analizar los resultados obtenidos para la desorción de CO₂, Figura 4.39B, se observa un incremento en la concentración de grupos ácidos carboxilos en los ACOX tratados con ácidos fuertes, mientras que el carbón ACH80 no presenta modificación significativa con respecto al AC de partida. Los resultados obtenidos por TPD para los ACOX coinciden con los trabajos [17], [18] y [19] ya citados en el Capítulo III sección 3.1.1.4 en los cuales los autores concluyen que el tratamiento de carbones activados con ácidos fuertes generan grupos funcionales de tipo ácido carboxílicos y carbonilos, mientras que el tratamiento con H₂O₂ no genera la creación de un grupo funcional en especial, sino que produce un aumento de todos los grupos presentes en la muestra.

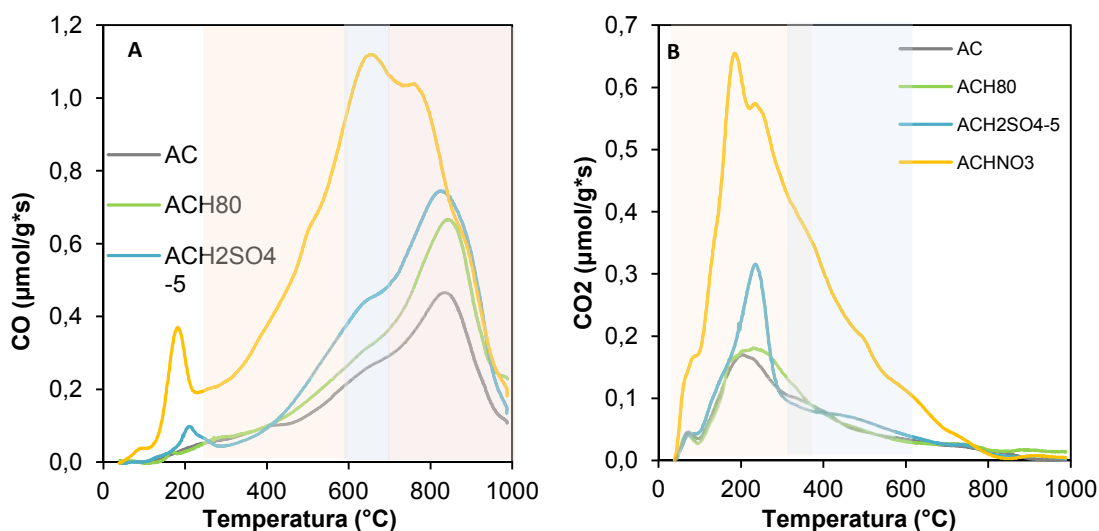


Figura 4.39 Desorción térmica de (A) CO y (B) CO₂ para los materiales de carbón ACOX. Las áreas sombreadas corresponden de izquierda a derecha en (A): anhídridos, fenoles y carbonilos/quinonas; (B): ácidos carboxílicos, anhídridos.

La Tabla 4.17 recoge los valores calculados de las diferentes concentraciones de CO y CO₂ a partir de los espectros de TPD de los carbones oxidados ACOX y el material de partida AC. Adicionalmente se añade a la Tabla los valores de concentración total de oxígeno determinados por análisis elemental para facilitar la discusión. Los resultados de las concentraciones de CO y CO₂ señalan que la mayor diferencia para los carbones oxidados ACH80 y ACH₂SO₄-5 con respecto al AC es en la concentración de grupos que desorben como CO (ácidos débiles, grupos neutros, fenoles), mientras que los ácidos fuertes (CO₂) los valores no difieren significativamente. Por su parte, para el material de carbón tratado con HNO₃ (ACHNO₃) ambas concentraciones de CO y CO₂ aumentan drásticamente en comparación con la concentración del material de partida AC. Retomando los resultados presentados en el Capítulo III Apartado 3.1.4, el orden de Cf de POM incorporado para esta serie de materiales de carbón es: ACH80 > ACH₂SO₄-5 > ACHNO₃. Dado que las diferencias entre las concentraciones de grupos que desorben como CO son mayores que la de los grupos que desorben como CO₂ en los carbones ACH80 y ACH₂SO₄-5 podría pensarse que son estos grupos (CO) los que limitan la accesibilidad de los POM para incorporarse en la matriz de carbón. En el caso del carbón ACHNO₃ es evidente que el aumento de todas las concentraciones impide la incorporación de los aniones.

Tabla 4.17 Concentración total de oxígeno y concentración de CO y CO₂ para los carbones reactivados ACOX y AC.

MATERIAL	CANTIDAD DE O (%)*	CO (mmol/g AC)	CO ₂ (mmol/g AC)
AC	2,1	0,99	0,32
ACH80	3,1	1,32	0,35
ACH2SO4-5	4,5	1,60	0,40

ACHNO ₃	9,3	3,08	1,18
--------------------	-----	------	------

*Determinado por Análisis Elemental por Oxígeno.

Una vez caracterizados los ACOX es posible relacionar la cantidad incorporada de POM con la concentración de grupos oxigenados determinados por TPD, que desorben en forma de CO y CO₂. La Figura 4.40 representa la Cf (mmol POM/g AC) normalizada por la concentración fina de los híbridos ACPOM-1-1440-25 (según corresponda) en función de la concentración de (A) CO y (B) CO₂ (mmol/g AC), determinada a partir de la integración del área de la curva de los TPDs. La tendencia encontrada en dicha representación y que es válida para los tres POM's estudiados, indica que a mayor concentración de grupos oxigenados, que desorben en forma de CO o CO₂, menor es la cantidad de POM incorporado, lo cual concuerda con los resultados presentados en el Capítulo III, donde la relación se hizo en función de la cantidad de oxígeno total determinado por análisis elemental (Apartado 3.1.4, Figura 3.14).

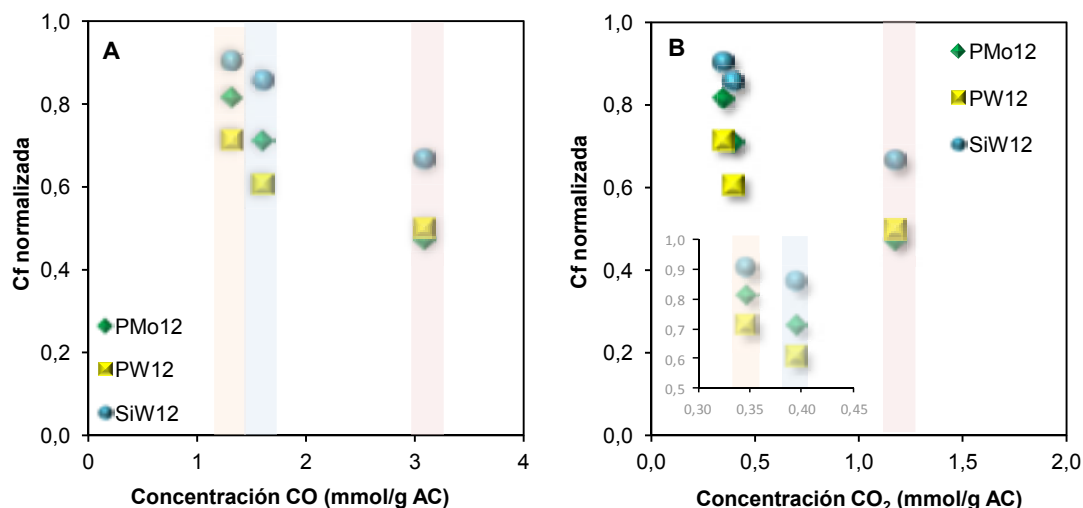


Figura 4.40 Relación de la concentración (mmol/g AC) de (A) CO y (B) CO₂ determinado por TPD con la cantidad de POM (POM: PMo₁₂ – PW₁₂ – SiW₁₂) incorporado en los carbones de izquierda a derecha: ACH80 (naranja), ACH₂SO₄-5 (azul) y ACHNO₃ (roja).

A la vista de los resultados aquí presentados, se puede interpretar que tanto las funcionalidades que evolucionan en forma CO como las que lo hacen en forma de CO₂ dificultan la incorporación del PMo₁₂. Dado que los procesos de oxidación que hemos llevado a cabo conducen a un aumento de ambos tipos de funcionalidades, el discernir el efecto de uno y otro tipo de grupos oxigenados no ha sido posible.

Una hipótesis para tratar de evaluar el papel de los grupos oxigenados en el proceso de incorporación de los POM, consiste en atender a su carácter de ácidos de Brønsted. Si esta incorporación se lleva a cabo mediante un proceso de interacción química, debería a priori verse favorecido por la presencia de grupos básicos en la superficie del AC; sin embargo, el ACOX con mayor concentración de estos grupos (ACHNO₃) es el que presenta también mayor

concentración de grupos ácidos y menor concentración de POM incorporado, por lo que no se ha podido comprobar nuestra hipótesis inicial. De la combinación de las diversas técnicas de caracterización presentadas y discutidas hasta el momento se deduce que la retención de los POM's en la matriz de carbón no está asociada a procesos de quimisorción ni reacciones químicas entre POM y sustrato de C sino que, por el contrario parece estar asociada a su anclaje en microporos del AC del tamaño adecuado. Tal y como se tratará de evaluar en el siguiente apartado, las modificaciones texturales tras los tratamientos oxidativos pudieran explicar los bajos valores de concentración final de polioxometalato en la serie de carbones ACOX.

4.1.2.3. Adsorción Física de Gases

La modificación química de la superficie de los materiales de carbón conlleva una modificación de las propiedades texturales de los materiales tal y como ha sido explicado por varios autores [20], [21]. En este sentido se realizaron medidas de adsorción física de gases para los carbones ACOX y los materiales híbridos sintetizados a partir de ellos. El análisis de los resultados obtenidos para las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 se realiza para la serie ACOXPMo₁₂-1-1440-25 debido a que se asemeja la tendencia de incorporación del POM en las diferentes matrices de ACOX.

La Figura 4.41 presenta las isothermas de adsorción de N_2 (-196 °C) y CO_2 (0 °C) para los diferentes ACOX. Se añade los resultados de AC para facilitar la comparación. La Figura 4.41A corresponde a la isoterma de adsorción de N_2 la cual presenta el comportamiento característico de isothermas tipo I dentro de la clasificación de la IUPAC, indicativo de materiales microporosos. Por otro lado, se aprecia un aumento en la cantidad de gas adsorbido por parte de los carbones modificados con respecto al AC, lo que implica una mayor área superficial tras la oxidación. La Figura 4.41B muestra las isothermas de adsorción de CO_2 , en ella no se observa diferencia en las diferentes gráficas, lo que indica que los tratamientos de oxidación no han modificado el área de microporosidad estrecha (< 0.7 nm) en la matriz de carbono.

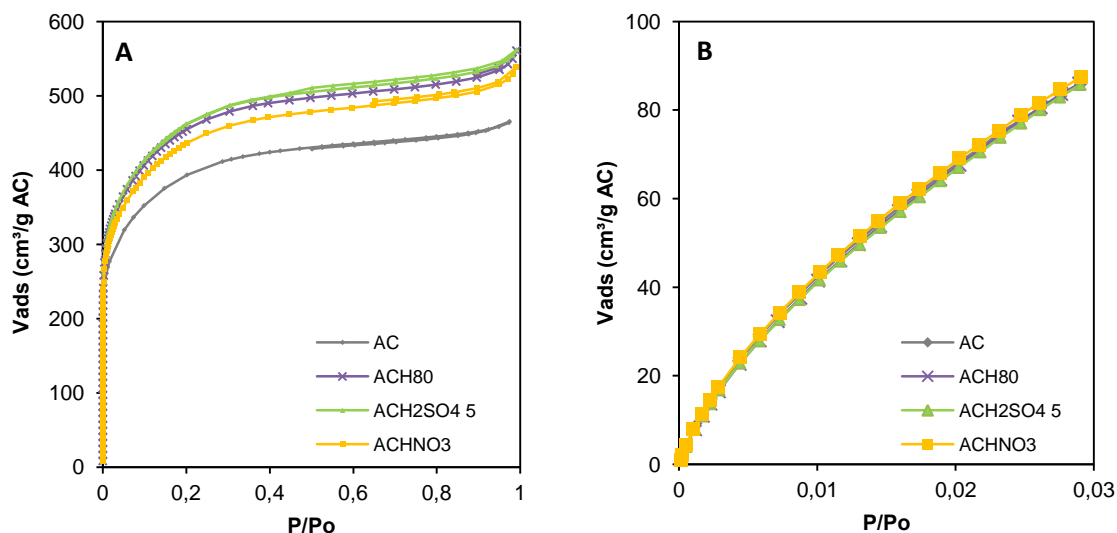


Figura 4.41 Isotermas de adsorción de gases: (a) N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y (b) CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) de la serie ACOX, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5 – ACHNO₃, y el AC como referencia.

El resumen de todas las propiedades texturales obtenidas de las isotermas de N_2 y CO_2 para los ACOX se recoge en la Tabla 4.18. Al analizar los datos obtenidos de la isoterma de N_2 , hay un aumento del área superficial BET, al igual que el área microporosa calculada por DR en todos los ACOX. Una explicación para el aumento del área BET es debido a la formación de mesoporos producto del ensanchamiento de los microporos durante el proceso de oxidación, lo cual coincide con el aumento del V_{MESO} y V_{TOTAL} así como la ampliación del codo en las isotermas a presiones relativas por debajo de 0,4, que está relacionado con el aumento de la distribución del tamaño de poro. En cuanto a la microporosidad estrecha, estudiada a partir de los datos de la isoterma de CO_2 , ésta no se ve afectada por el proceso de oxidación con los diferentes agentes oxidantes tal y como se observa en la Figura 4.41B.

Tabla 4.18 Resumen de las características texturales de los materiales de carbono AC y ACOX: ACH80, ACH₂SO₄-5, ACHNO₃.

MATERIAL	N_2					CO_2			$V_{N_2-CO_2}$ (cm^3/g)
	S_{BET} (m^2/g)	$S_{MICRO-N_2}$ (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)	V_{0-N_2} (cm^3/g)	$S_{MICRO-CO_2}$ (m^2/g)	V_{0-CO_2} (cm^3/g)	L_0 (nm)	
AC	1431	746	0,72	0,21	0,51	505	0,32	1,27	0,19
ACH80	1671	923	0,87	0,27	0,60	512	0,34	1,29	0,28
ACH ₂ SO ₄ -5	1669	910	0,87	0,26	0,61	495	0,31	1,27	0,29
ACHNO ₃	1583	867	0,83	0,26	0,57	505	0,32	1,27	0,26

La Figura 4.42 presenta la relación de las propiedades texturales (A) S_{BET} y (B) $V_{N_2-CO_2}$ en función de la cantidad de oxígeno total, determinado por análisis elemental, para cada uno de

los ACOX y el AC de partida. En ambas gráficas se observa un aumento de los parámetros texturales para el ACH80 con respecto al AC. A medida que va incrementando la concentración de oxígeno para el resto de los carbones modificados (ACH_2SO_4 -5, ACHNO_3) comienzan a disminuir los valores de S_{BET} y $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$, posiblemente debido a un bloqueo a la molécula de N_2 por parte de los grupos funcionalizados creados.

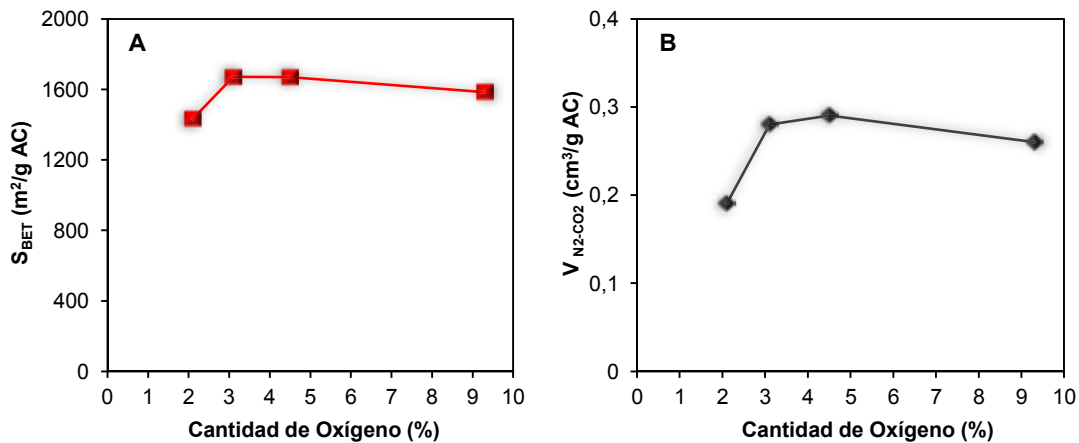


Figura 4.42 Relación de las propiedades texturales: (A) S_{BET} y (B) $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$ en función de la cantidad total de oxígeno para el AC y los ACOX: ACH80 – ACH_2SO_4 -5 – ACHNO_3 .

A continuación se presentan las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 obtenidas para la serie de materiales híbridos ACOXPMo_{12} -1-1440-25, Figura 4.43. Se incluye las isothermas de adsorción del material híbrido ACPMo_{12} -1-1440-25, obtenido a partir del AC sin modificar, para facilitar la discusión. Se observa que la incorporación del POM no modifica el tipo de isoterma de adsorción de nitrógeno, ya que sigue mostrando la morfología tipo I (Figura 4.43A). Del mismo modo que los materiales híbrido analizados previamente, la cantidad de gas adsorbido está relacionada con la cantidad de PMo_{12} incorporado siguiendo el orden: $\text{ACPMo}_{12} < \text{ACH80PMo}_{12} < \text{ACH}_2\text{SO}_4\text{-5PMo}_{12} < \text{ACHNO}_3\text{PMo}_{12}$, los valores de C_f ($\text{mmol PMo}_{12}/\text{g AC}$) para estos materiales híbridos es: 0,38 – 0,31 – 0,27 – 0,18, respectivamente. Al analizar la zona de microporosidad estrecha a través de la isoterma de adsorción de CO_2 (Figura 4.43B) no se observa variación en esta zona entre los materiales híbridos en estudio.

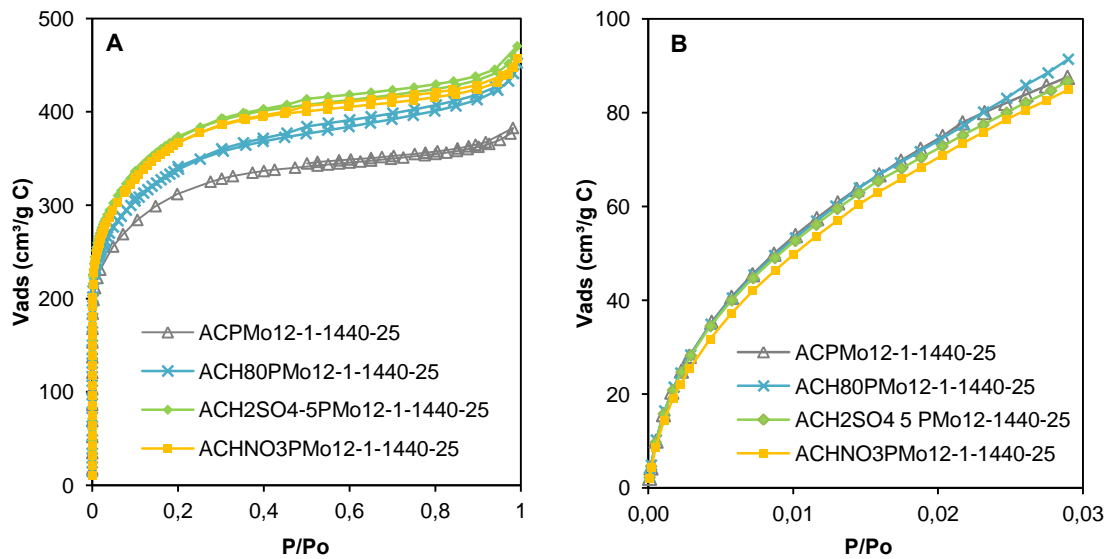


Figura 4.43 Isothermas de adsorción física de gases: (A) N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y (B) CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) del material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 y de los materiales híbridos de la serie ACOXPMo₁₂-1-1440-25, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5, ACHNO₃.

En la Tabla 4.19 se resumen las propiedades texturales de los materiales híbridos de la serie ACOXPMo₁₂-1-1440-25, se incluyen los valores del híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25. De los valores calculados a partir de la isoterma de N_2 se observa una disminución del área superficial específica SBET con respecto a los valores presentados en la Tabla 4.18 (materiales de carbón de partida). Si se comparan los valores de los materiales híbridos entre sí la disminución de las propiedades texturales se correlación con la cantidad de PMo₁₂ incorporado, como fue mencionado anteriormente, debido al bloqueo de poros por parte del POM reduciendo así la accesibilidad del N_2 ; lo cual también explica la disminución de la superficie microporosa ($S_{\text{micro-N}_2}$, calculada por DR), ya que como se mencionó en el análisis de los materiales del tipo ACPOM la incorporación de estos aniones ocurre en la zona de los supermicroporos. Por su parte, los valores de V_{TOTAL} , V_{MESO} y V_{0-N_2} disminuyen con la incorporación del PMo₁₂ lo cual sustenta lo explicado anteriormente.

Tabla 4.19 Resumen de las características texturales de materiales híbridos: ACPMo₁₂-1-1440-25 y ACOXPMo₁₂-1-1440-25, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄-5 - ACHNO₃.

HÍBRIDO	N_2					CO_2			$V_{N_2-CO_2}$ (cm^3/g)
	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{micro-N}_2}$ (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)	V_{0-N_2} (cm^3/g)	$S_{\text{micro-CO}_2}$ (m^2/g)	V_{0-CO_2} (cm^3/g)	L_0 (nm)	
ACPMo ₁₂ -1-1440-25	1129	731	0,59	0,18	0,40	568	0,28	0,99	0,12
ACH80PMo ₁₂ -1-1440-25	1187	812	0,60	0,21	0,40	563	0,28	0,99	0,12
ACH ₂ SO ₄ -5PMo ₁₂ -1-1440-25	1362	788	0,73	0,24	0,49	550	0,27	0,99	0,22
ACHNO ₃ PMo ₁₂ -1-1440-25	1340	849	0,71	0,24	0,47	521	0,27	1,04	0,20

El análisis de los cálculos obtenidos de la isoterma de CO₂ señala un aumento del área $S_{\text{micro-CO}_2}$ con respecto a los carbones de partida (Tabla 4.18). Este aumento de la $S_{\text{micro-CO}_2}$ ha sido previamente observado en los materiales de la serie ACPOM y ha sido atribuido a que durante la incorporación del POM en la zona de microporosidad ancha se crean espacios que pueden ser ocupados por la molécula de CO₂ durante la adsorción de gases. En este mismo sentido, el aumento de esta área microporosa se relaciona con la cantidad de POM incorporado, como es de esperarse, en el orden: $\text{ACPMo}_{12} > \text{ACH80PMo}_{12} > \text{ACH}_2\text{SO}_4\text{-5PMo}_{12} > \text{ACHNO}_3\text{PMo}_{12}$. En cuanto al $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$, se observa una disminución conforme aumenta la cantidad de PMo_{12} , como cabría de esperar, debido a que es en estos poros donde se incorporan los POM según lo discutido previamente.

La Figura 4.44 muestra las diferentes relaciones de las propiedades texturales de los materiales híbridos $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ y la serie $\text{ACOXPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ en función de la concentración final (Cf) de PMo_{12} incorporado. Los valores se presentan atiendo al sustrato de carbón empleado. En general, los valores presentados en las Figuras 4.44 (A) S_{BET} – (B) $S_{\text{micro-N}_2}$ y (D) $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$ disminuyen conforme aumenta la Cf de PMo_{12} incorporado, según lo explicado anteriormente. Por otro lado, la $S_{\text{micro-CO}_2}$ (Figura 4.44) aumenta ligeramente a medida que aumenta la Cf final producto de la formación de espacios libres accesibles al gas por parte de la ocupación del POM en poros de mayor tamaño.

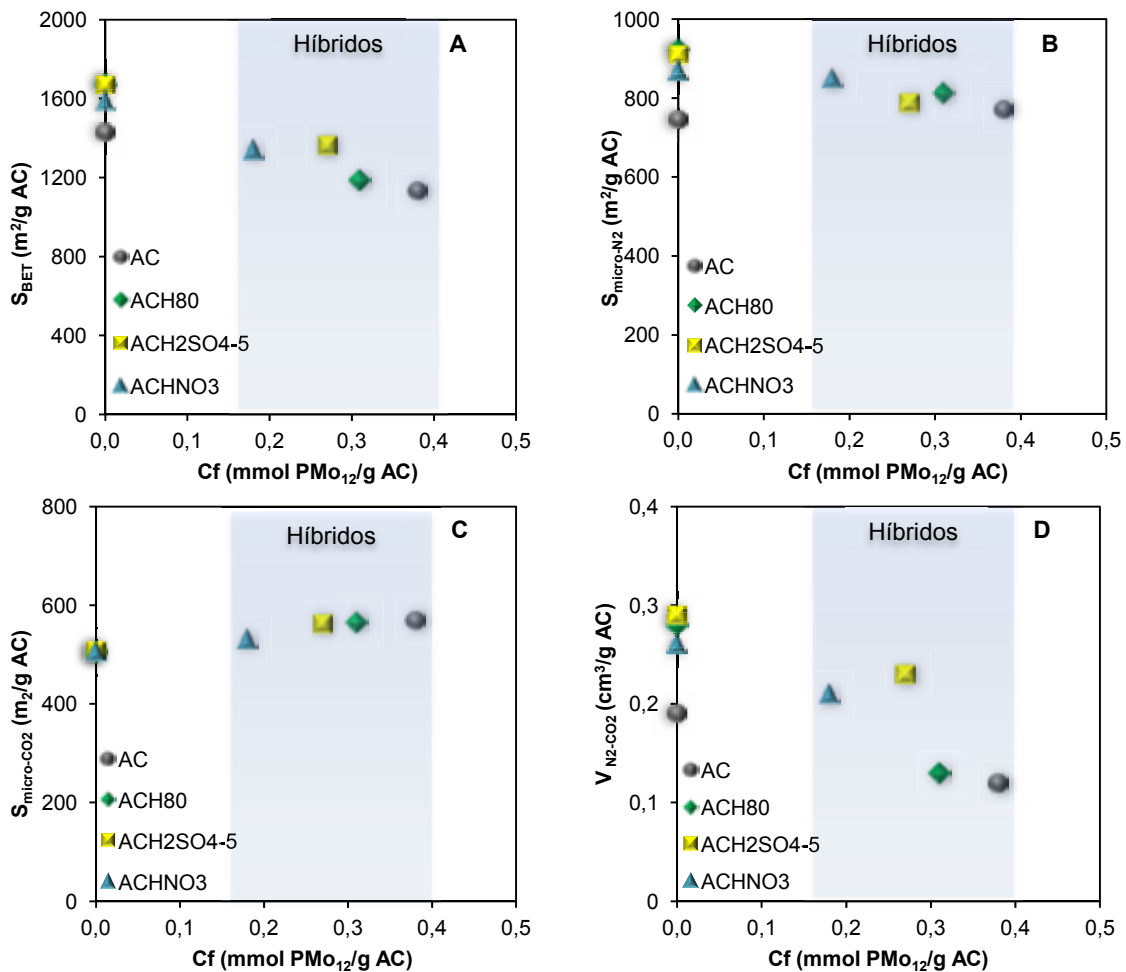


Figura 4.44 Relación de las propiedades texturales: (A) S_{BET} (B) $S_{\text{micro-N}_2}$ (C) $S_{\text{micro-CO}_2}$ (D) $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$ de los materiales de carbón: AC y ACOX, y los respectivos materiales híbridos ACPMo₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅ y ACOXMo₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅, donde ACOX: ACH80 – ACH₂SO₄₋₅ – ACHNO₃.

La modificación química de la superficie del AC empleando diferentes agentes oxidantes conduce a un aumento de grupos funcionalizados oxigenados con respecto al AC, determinado por análisis elemental de oxígeno y posteriormente por TPD. Estos resultados indican que el material obtenido a partir del tratamiento con H₂O₂ (ACH80) presenta un aumento de todos los grupos oxigenados presentes en el AC, mientras que los tratados con ácidos fuertes (ACH₂SO₄₋₅ y ACHNO₃) hay un sustancial incremento de grupos tipos ácidos carboxílicos. Del mismo modo, los resultados de adsorción física de gases señalan un aumento del área específica superficial BET para todos los ACOX con respecto al AC producto de un incremento del V_{meso} y el $V_{\text{micro-N}_2}$. No se observaron cambios significativos en las isothermas de adsorción de CO₂. Al incorporar los POM's en la matriz de estos carbones tratados se observa una disminución de la concentración final con respecto a los materiales híbridos obtenidos a partir del AC (Capítulo III, Apartado 3.1.4). Estos resultados conjuntamente con los obtenidos de la caracterización de los ACOX y los respectivos materiales híbridos hacen pensar que a pesar de haber obtenido carbones con una mayor área microporosa ($S_{\text{micro-N}_2}$) la presencia de estos grupos funcionalizados en la superficie bloquean la accesibilidad del POM a los poros donde estos se anclan, siendo en este caso el efecto limitante la concentración de grupos oxigenados funcionalizados que el aumento del área microporosa.

En la siguiente sección, se presenta la caracterización para la serie de carbones reactivados con KOH. Las propiedades texturales de estos carbones son diferentes de las del AC original pero también de las de los carbones tratados con reactivos oxidantes. De este modo, esta nueva serie de materiales puede añadir variedad a las texturas de carbones empleados como sustrato para la formación de híbridos, ayudar a establecer correlaciones y contribuir a comprender mejor los mecanismos de formación de dichos híbridos

4.1.3. Carbón Activado Reactivado – Polioxometalatos.

Las propiedades texturales del AC fueron modificadas empleando hidróxido potásico en diferentes proporciones. Los carbones resultantes fueron nombrados ACKX, donde X corresponde a la relación AC:KOH empleada. Los materiales híbridos obtenidos para esta serie fueron sintetizados a partir de una Ci de 1 mmol POM/g ACKX durante 1440 min a 25 °C. A continuación se detallan los resultados de la caracterización fisicoquímica para esta serie de materiales.

4.1.3.1. Análisis Termogravimétrico.

En la Figura 4.45 se presentan los (A) termogramas y (B) derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para ACKX. En líneas generales, se observan dos procesos de pérdida de masa para los tres ACKX estudiados, el primero asignado a la pérdida de agua adsorbida (<100 °C) y el segundo debido a la descomposición de la materia orgánica alrededor de los 639 °C para los tres materiales en estudio, ligeramente inferior que para AC (668 °C). En el caso del carbón ACK3 la descomposición comienza progresivamente a partir de los 150 °C, mientras que ACK1 y ACK2 muestran una zona de estabilidad térmica entre 150 y 420 C aprox. Por otro lado, se observa que al final del experimento hay un residuo en los tres carbones reactivados 1,5 % para ACK1, 4,6 % para ACK2 y 7,6 % para ACK3. En un principio se consideró que este residuo eran sales de potasio, sin embargo, se realizaron ensayos de solubilidad en agua para el residuo y se observó que eran insolubles en este medio. Al evaluar la navicilla donde se realizó el proceso de reactivación se observó que ésta presentaba desprendimiento de trazas del material, de igual características que los residuos encontrados, por lo que hubo una transferencia del material de la navicilla a los materiales sintetizados. Estos valores fueron considerados en los cálculos de concentración final de POM.

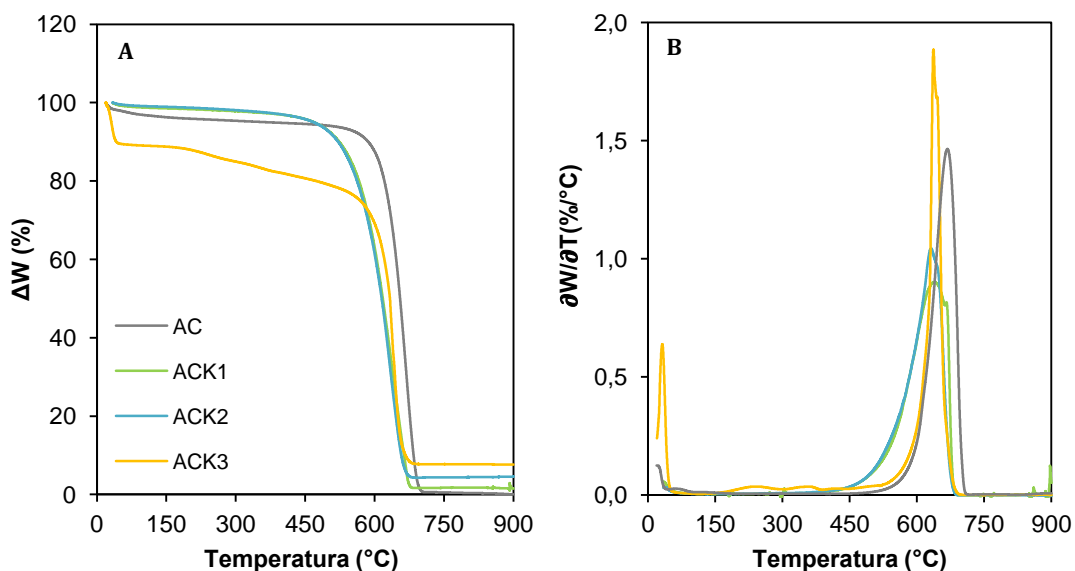


Figura 4.45 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los carbones reactivados ACKX. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Conocida la estabilidad térmica de la serie de carbones ACKX se determinó la estabilidad térmica de los híbridos obtenidos a partir de ellos. La primera serie que se presenta corresponde a la incorporación del anión PMo_{12} en la matriz de los ACKX. Las Figuras 4.46A y B muestran el comportamiento termogravimétrico para estos materiales híbridos que exhiben cuatro zonas de pérdida de masa, se incluye el termograma del material híbrido ACPMo_{12} -1-1440-25 para facilitar la comparación. La primera por pérdida de agua; una segunda zona entre los 150 – 300 °C para los híbridos ACK2 y ACK3 que marca el prelude de la descomposición de la materia orgánica. Una tercera zona que corresponde a la pérdida más brusca de peso, asociada a la combustión de los carbones y que alcanza su punto de inflexión (máximo de la

derivada) a 397 °C (ACK1PMo₁₂); 442 °C (ACK2PMo₁₂) y 423 °C (ACK3PMo₁₂) que suponen un desplazamiento de la temperatura de combustión de los ACKX (639 °C) hacia temperaturas más bajas, y finalmente una última zona a partir de los 750 °C, zona de descomposición de la materia inorgánica. Al igual que en los otros materiales híbridos con PMo₁₂, la combustión del carbón ocurre en pasos escalonados (Figura 4.46B), siendo menos notorio en el caso del híbrido ACK2 donde la cantidad de PMo₁₂ incorporada es mucho menor (0,08 mmol PMo₁₂/g AC).

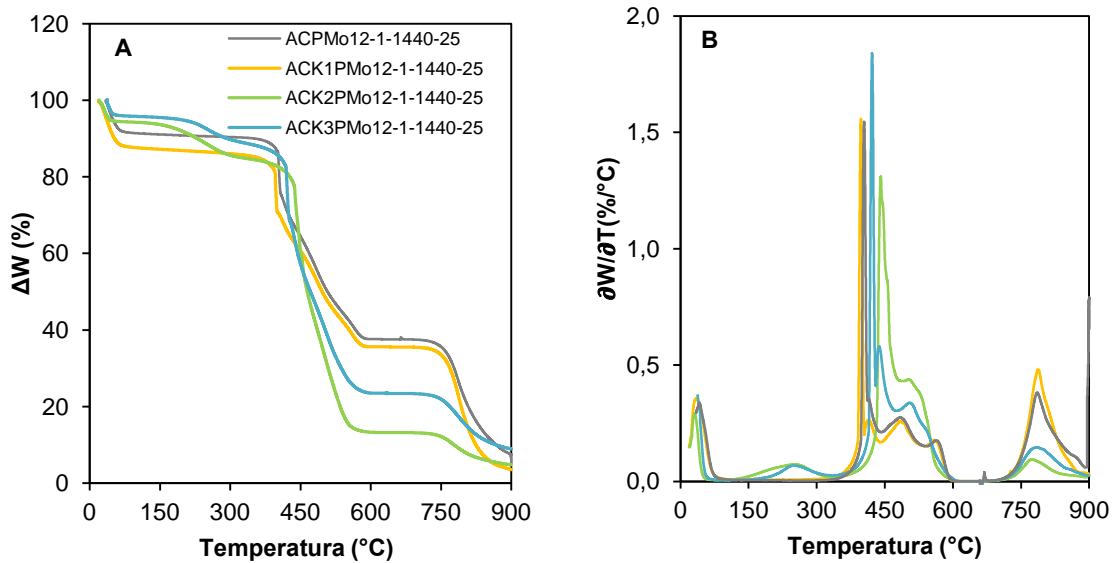


Figura 4.46 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los carbones reactivados ACKXPMo₁₂-1-1440-25 y ACPMo₁₂-1-1440-25. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

La Tabla 4.20 resume los valores de T_{máx} de descomposición y Cf (mmol PMo₁₂/g AC) para la serie de materiales híbridos ACKXPMo₁₂-1-1440-25. Adicionalmente se incluyen los valores del material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 y de los materiales de carbón de partida AC y ACKX, para estos últimos el valor de T_{máx} en los tres carbones reactivados (ACK1 – ACK2 – ACK3) son iguales.

Tabla 4.20 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series ACKXPMo₁₂-1-1440-25.

MATERIAL	Cf (mmol PMo ₁₂ /g AC)	T _{máx} (°C)
AC	-	668
ACKX	-	639
ACPMo ₁₂ -1-1440-25	0,38	400
ACK1PMo ₁₂ -1-1440-25	0,28	397

ACK2PMO ₁₂ -1-1440-25	0,08	442
ACK3PMO ₁₂ -1-1440-25	0,13	423

Del modo que en los materiales de la serie ACKXPMO₁₂-1-1440-25 se realizó el análisis termogravimétrico para la serie de materiales híbridos donde el anión incorporado corresponde al PW₁₂. La Figura 4.47A muestra los termogramas de los materiales híbridos ACKXPW₁₂-1-1440-25 y al igual que en las otras comparaciones se incluye el termograma del híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 para facilitar la discusión. En este caso se observan dos zonas de pérdida de masa: (i) debida al agua adsorbida que descompone alrededor de los 100 °C y (ii) la combustión de la materia orgánica entre los 450 – 700 °C para los tres materiales estudiados. La T_{máx} de descomposición ocurre a los 584 °C, mientras que en los ACKX de partida era de 639 °C. Un detalle a destacar en los termogramas de los materiales híbridos ACPW₁₂-1-1440-25 y ACK3PW₁₂-1-1440-25 es que el porcentaje del diferencial de peso en la zona de estabilidad, asociada a la cantidad de materia inorgánica, es muy similar; sin embargo, la Cf de PW₁₂ es diferente (0,28 y 0,22 mmol PW₁₂/g AC). Este hecho se explica por la presencia de un residuo de 7,6 % para el carbón ACK3, el cual es considerado durante los cálculos de la Cf en el material híbrido.

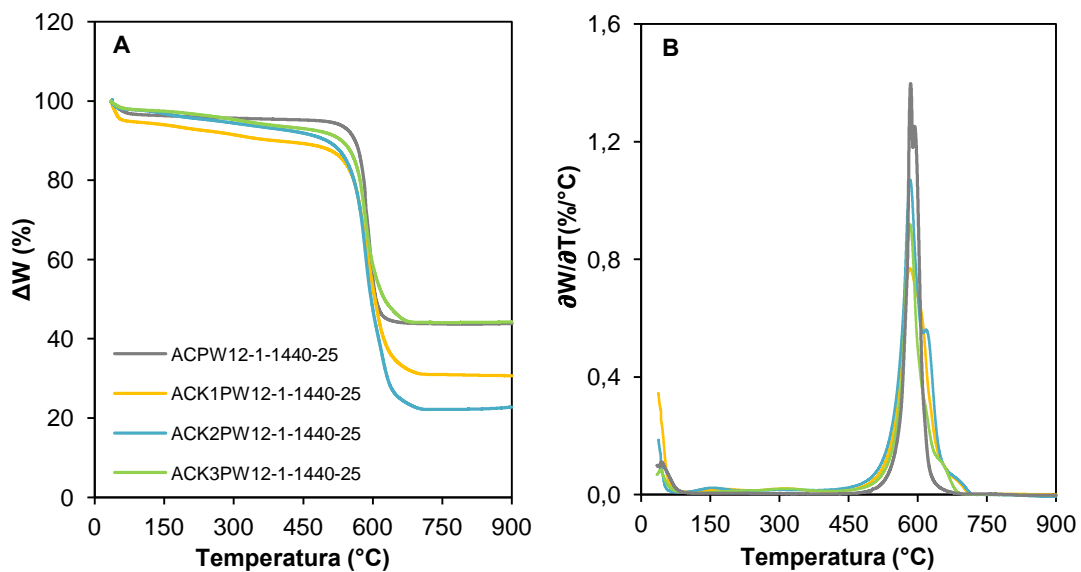


Figura 4.47 (a) Termograma y (b) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los carbones reactivados ACKXPW₁₂-1-1440-25. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Por otro lado, la descomposición de la materia orgánica en estos materiales híbridos ACKXPW₁₂-1-1440-25 presenta una señal intensa acompañada de un pequeño hombro, a diferencia de los materiales híbridos con PMO₁₂ con la misma matriz de carbón (Figura 4.47B).

Estas diferencias coinciden con el comportamiento observado previamente por los materiales híbridos de las series con AC y ACOX (ACH80 y ACH₂SO₄-5) y han sido atribuidas a la presencia de grupos funcionalizados que se desorben a diferentes temperaturas. La Tabla 4.21 reúne los valores de T_{máx} y Cf para la serie de materiales ACKXPW₁₂-1-1440-25. Se incluyen los datos del híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 y los materiales de partida ACKX y AC para realizar la comparación. Lo primero que llama la atención en los valores de T_{máx} es que todos los materiales híbridos presentan la misma T_{máx} de descomposición de materia orgánica a pesar de que la Cf de PW₁₂ incorporado es diferente. Este comportamiento ha sido previamente observado, pero no tan marcadamente, en los valores reportados en las Tablas 4.2 y 4.14 que corresponden a los materiales híbrido obtenidos a partir de AC y ACOX. Una posible explicación para este hecho es que la Ci y tiempo de reacción que se emplea en los diferentes estudios es donde se observa el punto máximo de incorporación del anión PW₁₂ (Capítulo III Apartado 3.1.2.1 Figura 3.6 y Apartado 3.1.2.2 Figura 3.7, respectivamente) por lo que la oxidación de los sitios activos del material de carbón también puede alcanzar su máximo a esta concentración y tiempo de reacción.

Tabla 4.21 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series ACKXPW₁₂-1-1440-25.

MATERIAL	Cf (mmol PMo ₁₂ /g AC)	T _{máx} (°C)
AC	-	668
ACKX	-	639
ACPW ₁₂ -1-1440-25	0,28	583
ACK1PW ₁₂ -1-1440-25	0,17	584
ACK2PW ₁₂ -1-1440-25	0,07	584
ACK3PW ₁₂ -1-1440-25	0,22	584

Finalmente, en la Figura 4.48A se presenta los análisis termogravimétricos de los híbridos de la serie ACKXSiW₁₂-1-1440-25. Se incluye el termograma del híbrido ACSiW₁₂-1-1440-25 para facilitar la comparación. Se observan dos zonas de pérdida de masa asociadas a la eliminación de agua a bajas temperaturas (< 150 °C) y a la descomposición de la materia orgánica alrededor de los 566 °C para todos los híbridos estudiados. Finalizado el proceso de combustión de la materia orgánica (T > 700 °C) se aprecia una zona de estabilidad térmica asociada a la cantidad de materia inorgánica incorporada. La Figura 4.48B que muestra la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura muestra que el proceso de descomposición de la materia orgánica presenta una señal intensa acompañada de un pequeño hombro ancho, producto de la presencia de grupos oxigenados que se eliminan a diferentes temperaturas.

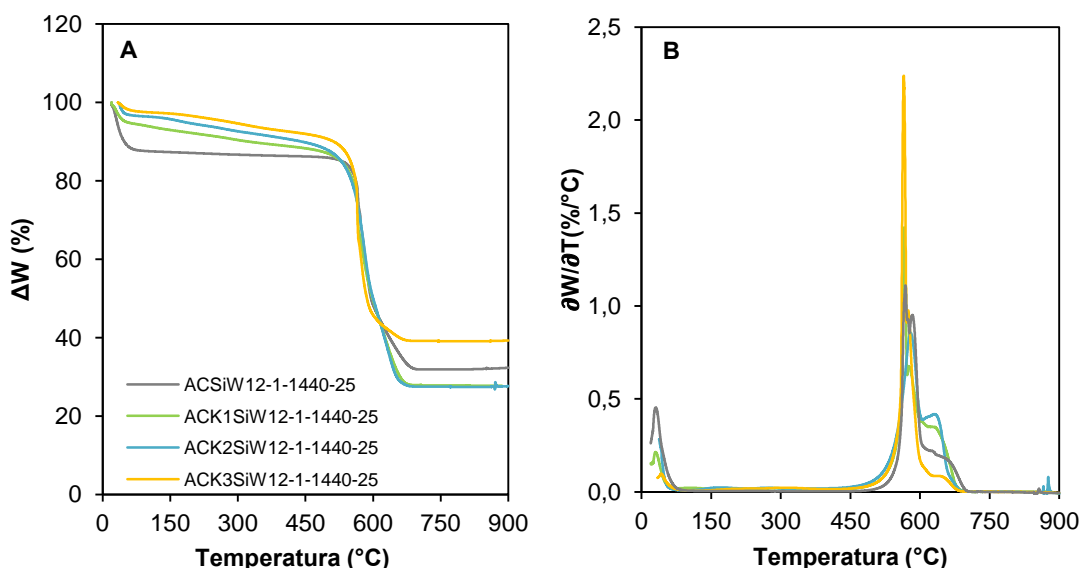


Figura 4.48 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los carbones reactivados ACKXSiW₁₂-1-1440-25. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Al igual que en los materiales híbridos presentados en la Figura 4.47 los valores del diferencial de peso en los termogramas de la Figura 4.48 no se corresponden con la tendencia de los valores de Cf presentados en la Tabla 4.22 debido a que en los cálculos de Cf se considero residuo de cada uno de los ACKX mientras que en los termogramas este valor es presentado. Adicional a los valores de Cf de los materiales híbridos de la serie ACKXSiW₁₂-1-1440-25, la Tabla 4.22 muestra las T_{máx} de descomposición de la materia orgánica para cada uno de los híbridos. Se han incluido los datos de los materiales de carbón de partida así como los del material ACSiW₁₂-1-1440-25 para su comparación. A excepción del material híbrido obtenido a partir del ACK2, los valores de T_{máx} son similares a pesar de las diferencias en la cantidad de SiW₁₂ incorporado (Cf). La explicación dada para la semejanza de los valores de T_{máx} en los materiales híbridos de la Tabla 4.21 es válida para la serie de materiales híbridos ACKXSiW₁₂-1-1440-25, la cual señala que la oxidación de la materia orgánica para los diferentes carbones estudiados es similar ya que la concentración inicial del POM y el tiempo de reacción corresponden al punto máximo de incorporación del heteropolianión.

Tabla 4.22 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series ACKXPW₁₂-1-1440-25.

MATERIAL	Cf (mmol PMO ₁₂ /g AC)	T _{máx} (°C)
AC	-	668
ACKX	-	639
ACSiW ₁₂ -1-1440-25	0,21	568
ACK1SiW ₁₂ -1-1440-25	0,14	565
ACK2SiW ₁₂ -1-1440-25	0,10	578

Los resultados de ATG presentados para los materiales híbridos de la serie ACKXPOM-1-1440-25 presentan un comportamiento de descomposición térmica similar a lo observado para las series obtenidas a partir de AC y ACOX, donde la presencia del POM en el híbrido produce una disminución de la T_{máx} de combustión del material de carbón. Adicionalmente, se observa que esta descomposición ocurre en pasos (a diferencia de los materiales de partida) producto de la oxidación del AC por parte del POM.

4.1.3.2. Desorción a Temperatura Programada

Como ya hemos mencionado en varias ocasiones, la modificación química de la superficie activa y las propiedades texturales están estrechamente ligadas. Así, la reactivación con KOH genera modificaciones tanto en el área superficial como en la naturaleza química de la superficie de los ACKX con respecto al AC. Por tal motivo se realizaron medidas de TPD para conocer y cuantificar los grupos funcionalizados oxigenados presentes en dichos carbones.

La Figura 4.49A muestra la señal obtenida por TPD en la desorción en forma de CO de grupos del tipo anhídridos, fenoles y carbonilos/quinonas para cada uno de los ACKX estudiados, incluyendo el AC como referencia. Para el carbón reactivado empleando la relación AC:KOH 1:1 (ACK1) se observa un aumento muy significativo de los grupos fenol (zona azul) y carbonilos/quinonas (zona rosa) con respecto al AC de partida. Este aumento de la concentración de enlaces tipo fenol y carbonilos/quinonas también se observa en los carbones obtenidos a partir de la relación AC:KOH 1:2 y 1:3 (ACK2 y ACK3, respectivamente), siendo el ACK3 el que presenta una mayor concentración con respecto al ACK2. Por otro lado, estos dos carbones reactivados presentan una señal alrededor de los 200 °C, que no es observada en el AC ni en el ACK1, correspondiente a grupos termolábiles fisisorbidos.

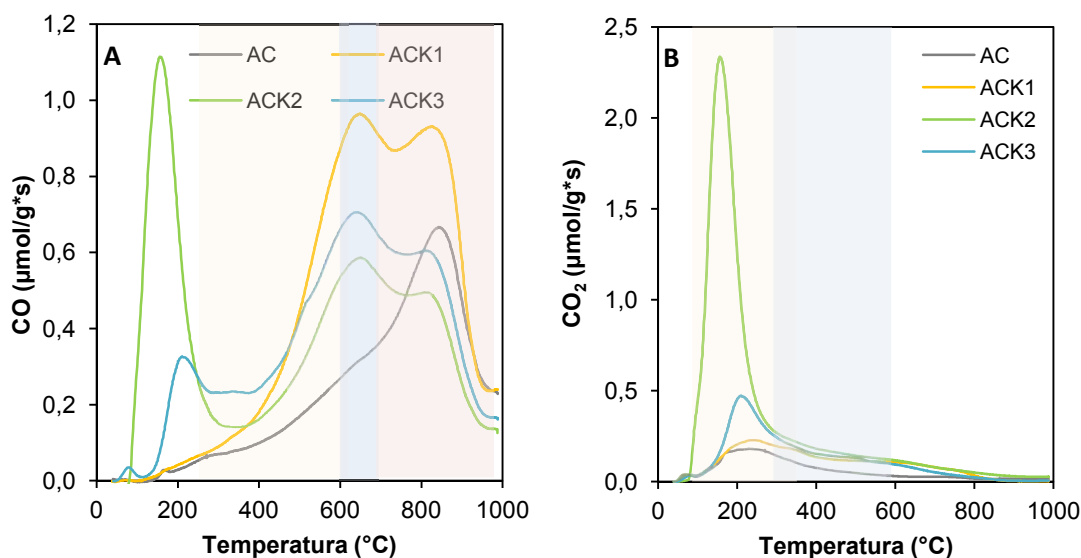


Figura 4.49 Desorción térmica de (A) CO y (B) CO₂ para los materiales de carbón AC y ACKX. Las áreas sombreadas corresponden de izquierda a derecha en (A): anhídridos, fenoles y carbonilos/quinonas; (B): ácidos carboxílicos, anhídridos.

La desorción de CO₂ (Figura 4.49B) refleja un incremento en la concentración de grupos carboxílicos en los materiales ACK2 y ACK3, siendo una concentración muy elevada en el caso del ACK2, con respecto al material de partida AC. En la Tabla 4.14 se muestran los valores de las concentraciones de CO y CO₂ para los ACKX y el AC, adicionalmente se incluyen los valores de cantidad total de oxígeno determinado por análisis elemental. Al comparar los valores de concentración de grupos que desorben en forma de CO se observa un aumento muy significativo en los tres carbones reactivados en relación a la concentración del AC. Del mismo modo se observa un aumento de la concentración de grupos que desorben en forma de CO₂, siendo más notorio este aumento para el carbón reactivado ACK2, con respecto al AC. Por lo que se observan dos tendencias, desorción de CO: AC < ACK3 < ACK2 < ACK1 y desorción de CO₂: AC < ACK1 < ACK3 < ACK2.

Tabla 4.23 Concentración total de oxígeno y concentración de CO y CO₂ para los carbones reactivados ACKX y AC.

MATERIAL	CONCENTRACION DE O (%) [*]	CO (mmol/g AC)	CO ₂ (mmol/g AC)
AC	2,1	0,99	0,32
ACK1	4,6	2,49	0,55
ACK2	4,8	2,21	1,85
ACK3	3,8	2,09	0,68

- ^{*}Determinado por Análisis Elemental.

La Figura 4.50 muestra la relación de la concentración final de POM incorporado para la serie de materiales híbridos ACKXPOM-1-1440-25 en función de la concentración de (A) CO y (B) CO₂. Los valores de Cf de los híbridos ACKX han sido normalizados empleando la Cf de los híbridos de la serie ACPOM.

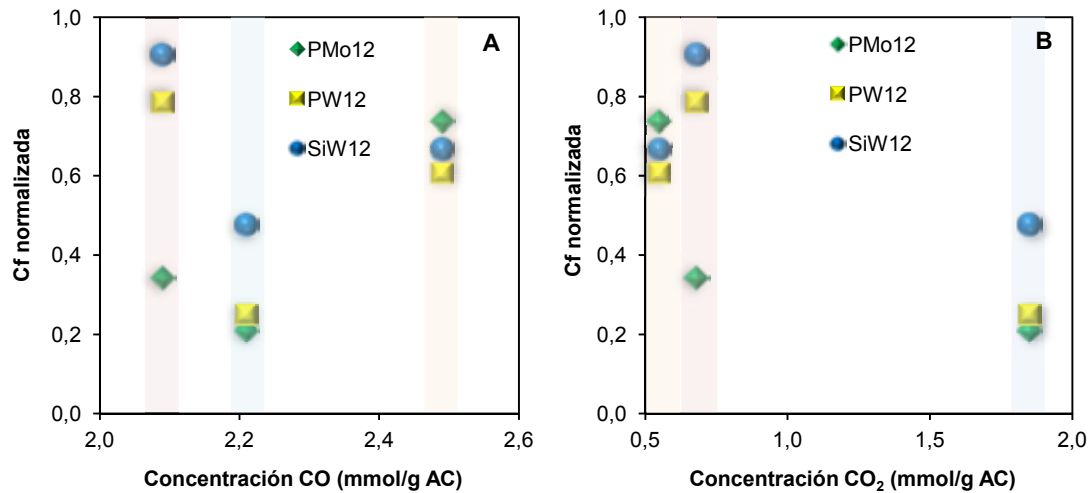


Figura 4.50 Relación de la concentración (mmol/g AC) de (A) CO y (B) CO₂ determinado por TPD con la cantidad de POM (POM: PMo₁₂ – PW₁₂ – SiW₁₂) incorporado en los carbones de izquierda a derecha: ACK1 (naranja), ACK2 (azul) y ACK3 (rosa).

4.1.3.3. Adsorción Física de Gases

Las propiedades texturales de los ACKX y los materiales híbridos obtenidos a partir de ellos, fueron determinadas a partir de isothermas de adsorción de gases. En la Figura 4.51A se representan las isothermas de adsorción de N₂ para los ACKX, que como en ocasiones anteriores son isothermas tipo I según la clasificación IUPAC. Asimismo se observa que el codo se ensancha conforme la relación de AC:KOH aumenta, lo cual implica una mayor distribución del tamaño de poros. El aumento de la cantidad de gas adsorbido se relaciona directamente con la relación AC:KOH empleada, por lo que se han preparado materiales con diferentes área específicas superficiales y diferentes propiedades texturales a partir del AC. Por su parte, las isothermas de adsorción de CO₂ no se ven modificadas tras el tratamiento de reactivación, Figura 4.51B, lo que indica que este proceso no ha modificado el volumen de microporos estrechos (< 0,7 nm).

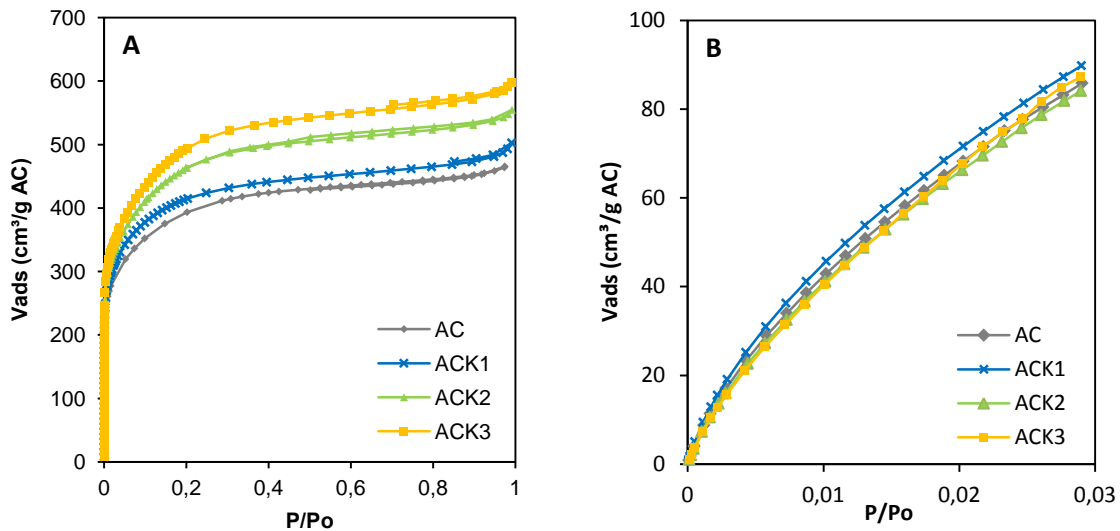


Figura 4.51 Isothermas de adsorción física de gases: (A) N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y (B) CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$) de los ACKX y el AC.

La Tabla 4.24 reúne las propiedades texturales obtenidas de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 para los diferentes ACKX. Se incluyen los valores del AC para facilitar la discusión. En las tres relaciones estudiadas de AC:KOH se observa un aumento del área específica S_{BET} y del área $S_{micro-N_2}$ conforme aumenta la relación de AC:KOH empleada para la reactivación. Este aumento de las áreas es originado por un aumento de los volúmenes de poros ($V_{TOTAL} - V_{MESO} - V_{0-N_2}$) con respecto al AC de partida. Por otro lado, los valores obtenidos del análisis de la isoterma de adsorción de CO_2 no presentan diferencias significativas con los valores obtenidos para el AC tanto en la $S_{micro-CO_2}$ como en el V_{0-CO_2} lo que indica que no se han formado microporos estrechos. La no formación de microporos estrechos durante el proceso de reactivación y el aumento del V_{0-N_2} indican que la microporosidad que se ha creado corresponde a la zona de supermicroporosidad (0,7 – 2 nm) tal y como lo reflejan los valores de $V_{N_2-CO_2}$.

Tabla 4.24 Resumen de las características texturales de los materiales: AC y los ACKX.

MATERIAL	N_2					CO_2			
	S_{BET} (m^2/g)	$S_{MICRO-N_2}$ (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)	V_{0-N_2} (cm^3/g)	$S_{MICRO-CO_2}$ (m^2/g)	V_{0-CO_2} (cm^3/g)	L_0 (nm)	$V_{N_2-CO_2}$ (cm^3/g)
AC	1431	746	0,72	0,21	0,51	505	0,32	1,27	0,19
ACK1	1530	911	0,79	0,23	0,56	523	0,33	1,25	0,23
ACK2	1715	950	0,88	0,26	0,62	501	0,32	1,27	0,30
ACK3	1934	1045	1,00	0,31	0,69	540	0,35	1,29	0,34

La Figura 4.52 muestra las isothermas de adsorción de los ACKX de partida y los materiales híbridos obtenidos tras la incorporación del anión PMo_{12} . Las isothermas de N_2 de los materiales híbridos de la serie $\text{ACKXPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$, son de tipo I. Se observa que los materiales híbridos obtenidos a partir de las matrices de carbón ACK1 y ACK3, Figura 4.52A y 4.52E, presentan una disminución del volumen de gas adsorbido con respecto al material de partida, siendo más notoria esta disminución para el híbrido $\text{ACK1PMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ (0,28 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$) en comparación con el híbrido $\text{ACK3PMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ (0,13 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$). Por su parte, el material híbrido $\text{ACK2PMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ (0,08 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$) presenta un ligero aumento del volumen de gas adsorbido en comparación con el material de partida ACK2, Figura 4.52C. En el caso de las isothermas de adsorción de CO_2 se observa un aumento del volumen de gas adsorbido para los materiales híbridos obtenidos a partir de los carbones ACK1 (Figura 4.52B) y ACK2 (Figura 4.52D), mientras que en el híbrido obtenido a partir de ACK3 se observa una disminución del volumen de gas adsorbido (Figura 4.52F).

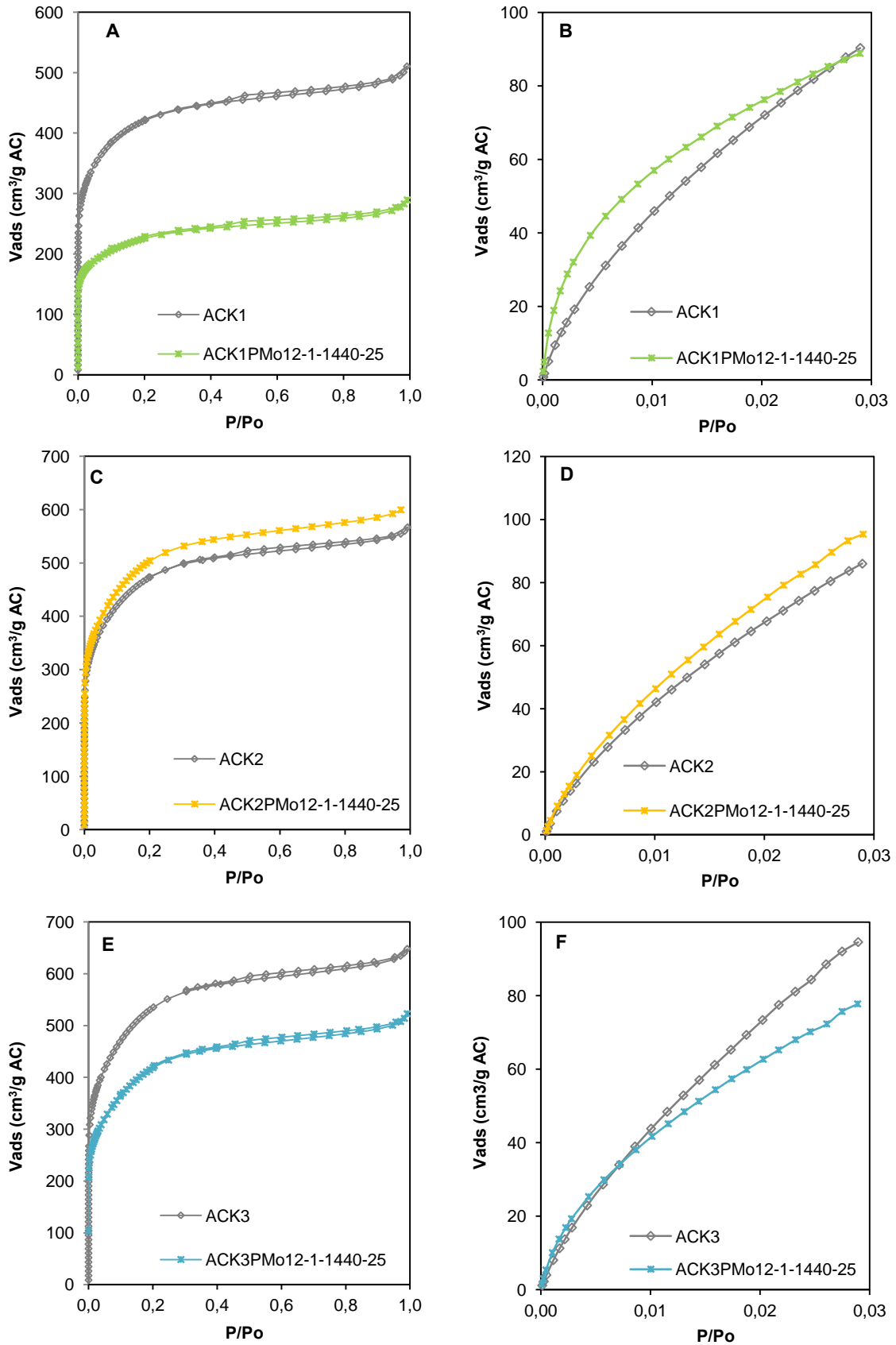


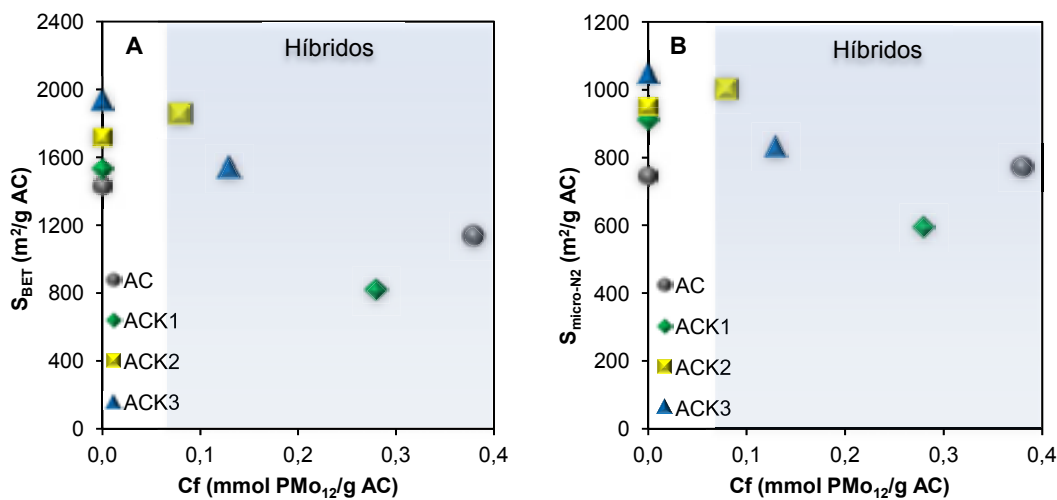
Figura 4.52 Isothermas de adsorción de gases: (A, C, E) N₂ (-196 °C) y (B, D, F) CO₂ (0 °C) de los materiales de partida ACKX y los materiales híbridos ACKXPMo₁₂-1-1440-25.

La Tabla 4.25 resume las propiedades texturales de los materiales híbridos de la serie ACKXPMo₁₂-1-1440-25, se incluyen los valores de la serie ACPMo₁₂-1-1440-25. Se observa una disminución del S_{BET} y $S_{\text{micro-N}_2}$ en los materiales híbridos obtenidos a partir de ACK1 y ACK3 con respecto a los materiales de partida (Tabla 4.24), tal y como se ha observado en los materiales híbridos de la serie AC (Tabla 4.11). En el caso del híbrido ACK2 ocurre todo lo contrario, la incorporación del PMo₁₂ produce un aumento del S_{BET} y $S_{\text{micro-N}_2}$, producto del aumento de todos los valores de los volúmenes de poro total, meso y microporoso.

Tabla 4.25 Resumen de las características texturales de materiales híbridos: ACPMo₁₂-1-1440-25 y ACKXPMo₁₂-1-1440-25, donde ACKX: ACK1 – ACK2 – ACK3.

HÍBRIDO	S_{BET} (m ² /g)	$S_{\text{micro-N}_2}$ (m ² /g)	N ₂			CO ₂			$V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$ (cm ³ /g)
			V_{TOTAL} (cm ³ /g)	V_{MESO} (cm ³ /g)	$V_{0\text{-N}_2}$ (cm ³ /g)	$S_{\text{micro-CO}_2}$ (m ² /g)	$V_{0\text{-CO}_2}$ (cm ³ /g)	L_0 (nm)	
ACPMo ₁₂ -1-1440-25	1133	771	0,59	0,19	0,40	568	0,28	0,99	0,12
ACK1PMo ₁₂ -1-1440-25	811	593	0,45	0,15	0,30	521	0,27	1,02	0,03
ACK2PMo ₁₂ -1-1440-25	1853	1001	0,95	0,31	0,65	545	0,34	1,24	0,31
ACK3PMo ₁₂ -1-1440-25	1534	832	0,81	0,30	0,49	433	0,25	1,18	0,24

La Figura 4.53 muestra la relación de las diferentes propiedades texturales de los materiales híbridos de la serie ACKXPMo₁₂-1-1440-25 en función de la concentración final de POM incorporado. Se incluye los datos del material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 para facilitar la discusión.



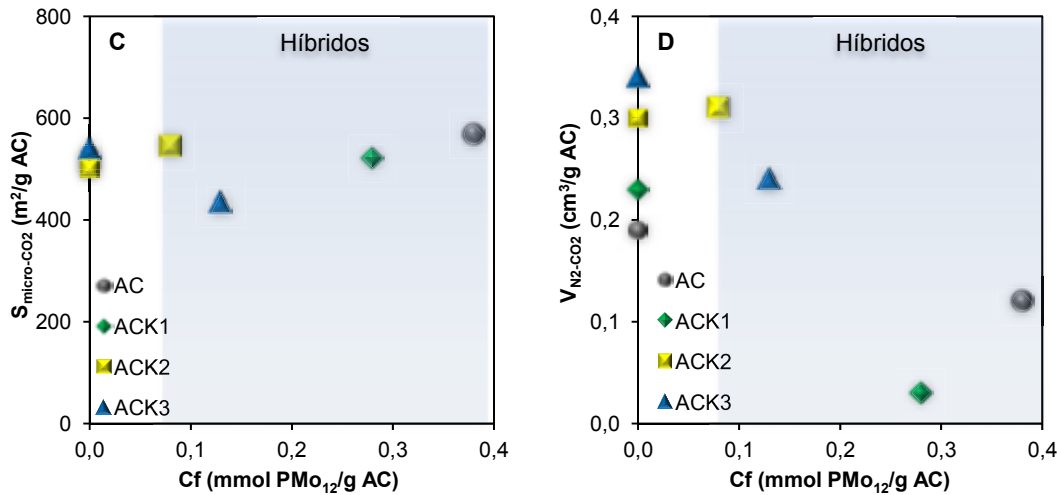


Figura 4.53 Relación de las propiedades texturales: (A) S_{BET} (B) $S_{\text{micro-N}_2}$ (C) $S_{\text{micro-CO}_2}$ (D) $V_{\text{N}_2\text{-CO}_2}$ de los materiales de carbón: AC y ACOX, y los respectivos materiales híbridos $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ y $\text{ACKXPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$, donde ACKX: ACK1 – ACK2 – ACK3.

4.1.4. Resumen de la comparación de los diferentes materiales ACPOM

En esta sección se han discutido los resultados obtenidos para la caracterización de los materiales de partida de tipo carbón activado y los híbridos obtenidos a partir de los diferentes POM's empleados. A pesar que el proceso de incorporación de los POM's es indistinto para el heteropolianión que se esté empleando, el grado de incorporación se ve afectado por la naturaleza del carbón. La serie de materiales obtenidas a partir del PMo_{12} presenta una temperatura de descomposición más bajas que sus homólogos con PW_{12} y SiW_{12} , lo que trae consigo un aumento en la concentración de enlaces carbono-oxígeno en los materiales híbridos. En los materiales PW_{12} y SiW_{12} esta concentración también aumenta pero no tan marcadamente. La reducción del PMo_{12} es un proceso propio del material debido al elevado potencial de reducción que tiene, ya que la cantidad presente de Mo(V) es independiente de la concentración o tiempo de reacción. En los materiales de wolframio no se observa el proceso de reducción durante la síntesis de los materiales y fue confirmado por XPS donde solo la señal del W^{+6} está presente. La incorporación de los aniones POM se ve limitada por la presencia de grupos oxigenados, especialmente del tipo ácido carboxílicos debido a la poca accesibilidad a los poros y posiblemente repulsiones de carga puesto que los POM son ácidos fuertes de Brönsted. Sin embargo, la presencia de grupos básicos no favorece la incorporación de los heteropolianiones. Por otro lado, la incorporación de estos nanoclusters tiene preferencia en el área de supermicroporos, en donde se ha observado una disminución del volumen de poro a medida que aumenta la concentración de estos aniones en la matriz del AC.

4.2. NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED – POLIOXOMETALATOS

Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono han causado el interés de muchos científicos debido a sus extraordinarias propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas haciéndolos atractivos para su utilización en múltiples aplicaciones. Existen precedentes recientes de la aplicación de nanotubos de carbono como electrodos en condensadores de doble capa electroquímica [22]–[24] y como electrodos en pseudocondensadores a base de nanotubos modificados con óxidos inorgánicos. [25]–[27] En el marco de esta Tesis la síntesis y estudio de híbridos de POM's con nanotubos de carbono se abordó no sólo para obtener nuevos materiales híbridos como electrodos en supercondensadores, sino también para intentar extender nuestro conocimiento a otros sustratos y profundizar en la comprensión de los mecanismos de interacción e incorporación de los POM en diversas matrices de carbón.

A continuación se discute la caracterización básica de los materiales híbridos obtenidos a partir usando como matriz nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT's). El primer tratamiento que se realizó a los MWNT's comerciales fue la purificación y creación simultánea sitios activos en los mismos, empleando diferentes procesos: I) tratamiento térmico en atmósfera de aire, II) tratamiento ácido con HNO_3 y III) tratamiento ácido con HCl , siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo II. Los materiales obtenidos se denominan MWNT's-I, MWNT's-II y MWNT's-III dependiendo del tratamiento realizado.

4.2.1. Análisis Termogravimétrico.

El análisis de la estabilidad térmica de los MWNT's antes y después del proceso de purificación se presenta en la Figura 4.53A que corresponden a termogravimetrías llevadas a cabo en una atmósfera oxidante hasta una temperatura máxima de 900 °C. No se observan diferencias significativas entre el producto comercial y los MWNT's obtenidos después de los diferentes tratamientos oxidantes realizados, en todo caso un mínimo desplazamiento de la temperatura máxima de descomposición (670 °C para los MWNT's y MWNT's-I) hacia temperaturas más bajas para los MWNT's tratados con HCl y HNO_3 651 °C y 658 °C, respectivamente. La Figura 4.53B muestra un único proceso de pérdida de masa, correspondiente a la combustión de la materia orgánica, sin evidencia de residuos tras este proceso.

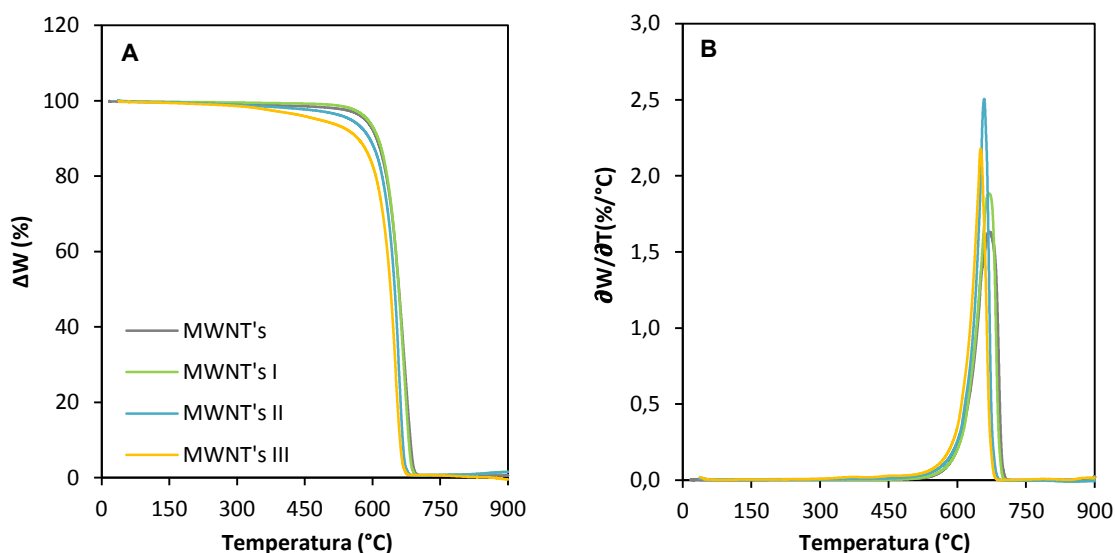


Figura 4.54 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de MWNT's y MWNT's purificados. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Se realizó la incorporación del anión PMo_{12} en los cuatro MWNT's para determinar si las modificaciones realizadas influían en la concentración final de polioxometalato incorporado. Las condiciones empleadas para la incorporación del PMo_{12} fueron una Ci de 1 mmol PMo_{12} /g de MWNT's durante un tiempo de reacción de 1440 min. a 25 °C.

La Figura 4.54A muestra los termogramas de los diferentes materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación del anión PMo_{12} en las diferentes matrices de MWNT's. A diferencia de los otros materiales discutidos hasta el momento, en los híbridos obtenidos a partir de los MWNT's no se evidencia una pronunciada pérdida de masa producto de la eliminación del agua, posiblemente esto es debido a que el último lavado durante el filtrado se realizó con etanol al 96 %. La primera pérdida de masa que se observa en todos los materiales híbridos presentados en la Figura 4.54A corresponde a la combustión de la materia orgánica, seguida por zona de estabilidad o meseta asociada a la cantidad de PMo_{12} incorporado. A partir de los 700 °C comienza la descomposición de la materia inorgánica. En el caso de los híbridos obtenidos a partir de MWNT's – MWNT's-I es más notorio la presencia de esta meseta que en los híbridos de MWNT's-II - MWNT's-III. Estos resultados se corresponden a los valores presentados en el Capítulo III Aparatado 3.2.1 Tabla 3.9 donde la Cf de PMo_{12} /g de MWNT's es de: 0,03 – 0,04 – 0,01 – 0,01 mmol PMo_{12} /g de MWNT's para las matrices MWNT'S – MWNT's-I – MWNT's-II y MWNT's-III, respectivamente.

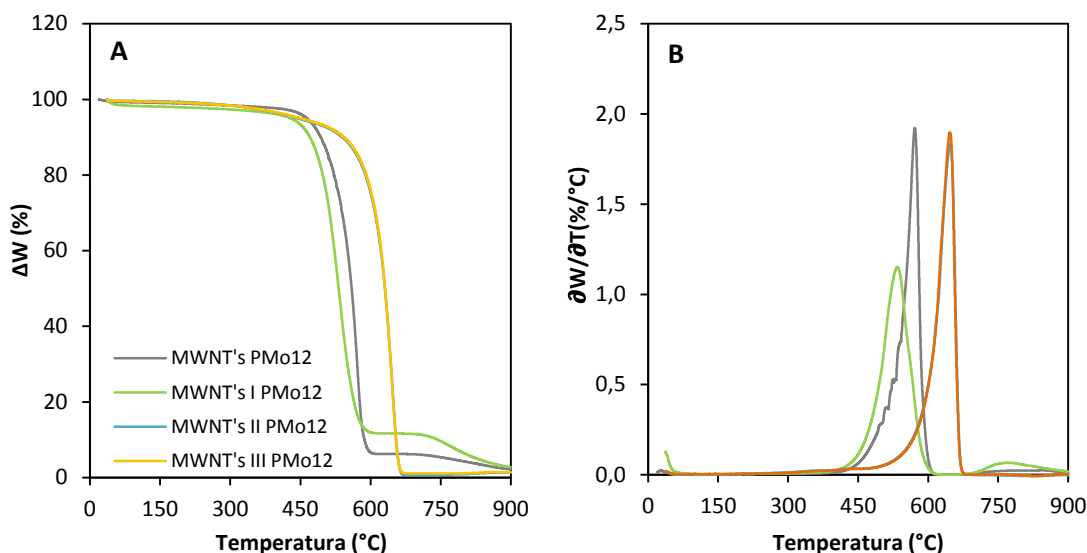


Figura 4.55 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de MWNT's PMo₁₂-1-1440-25 y MWNT's X-PMo₁₂-1-1440-25. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

En la Figura 4.54B, que corresponde a la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura, se observa que las $T_{m\acute{a}x}$ de descomposición de la materia orgánica de los híbridos obtenidos a partir de MWNT's – MWNT's-I es inferior a la de los híbridos sintetizados empleando los MWNT's-II – MWNT's-III. En el caso de estos últimos los termogramas y las correspondientes gráficas de derivada se encuentran superpuestos. Por otro lado, la descomposición de la materia orgánica ocurre en un único paso, lo cual difiere con los resultados obtenidos del estudio de los materiales híbridos ACPMo₁₂. Esto sugiere que la formación de nuevos grupos funcionalizados está condicionada por la presencia de grupos ya existentes, en otras palabras, el PMo₁₂ oxida a determinados grupos funcionalizados. La Tabla 4.26 resume los valores de $T_{m\acute{a}x}$ y Cf para la serie de materiales híbridos sintetizados empleando los diferentes MWNT's y el PMo₁₂ como material inorgánico, adicionalmente se incluyen los valores de las $T_{m\acute{a}x}$ de los MWNT's de partida. Los datos de la Tabla sugieren, al igual que para la serie de materiales híbridos obtenidos con AC, que el valor de la $T_{m\acute{a}x}$ se relaciona con la cantidad de POM incorporado, ya que a mayor concentración de PMo₁₂ menor $T_{m\acute{a}x}$.

Tabla 4.26 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series MWNT's PMo₁₂-1-1440-25 y los diferentes MWNT's de partida.

MATERIAL	Cf (mmol PMo ₁₂ /g AC)	T _{máx} (°C)
MWNT's – MWNT's-I	-	670
MWNT's-II	-	651
MWNT's III	-	658

MWNT's PMo ₁₂ -1-1440-25	0,0303	579
MWNT's-I PMo ₁₂ -1-1440-25	0,0413	528
MWNT's-II PMo ₁₂ -1-1440-25	0,0108	644
MWNT's-III PMo ₁₂ -1-1440-25	0,0135	644

A partir de los termogramas de la Figura 4.54 se determinó que el híbrido de la matriz MWNT's-I es capaz de incorporar un mayor cantidad de PMo₁₂, por lo que se eligió dicha matriz para la incorporación de los aniones PW₁₂ y SiW₁₂. En la Figura 4.55A y 4.55B se presentan los termogramas y la derivada del peso con respecto a la temperatura para los materiales híbridos MWNT's-I PW₁₂-1-1440-25 y MWNT's-I SiW₁₂-1-1440-25, respectivamente. En ambas Figuras se observa un único proceso de pérdida de masa con un máximo alrededor de los 660 °C correspondiente a la combustión de la materia orgánica, un valor muy cercano al encontrado para MWNT's-I (670 °C).

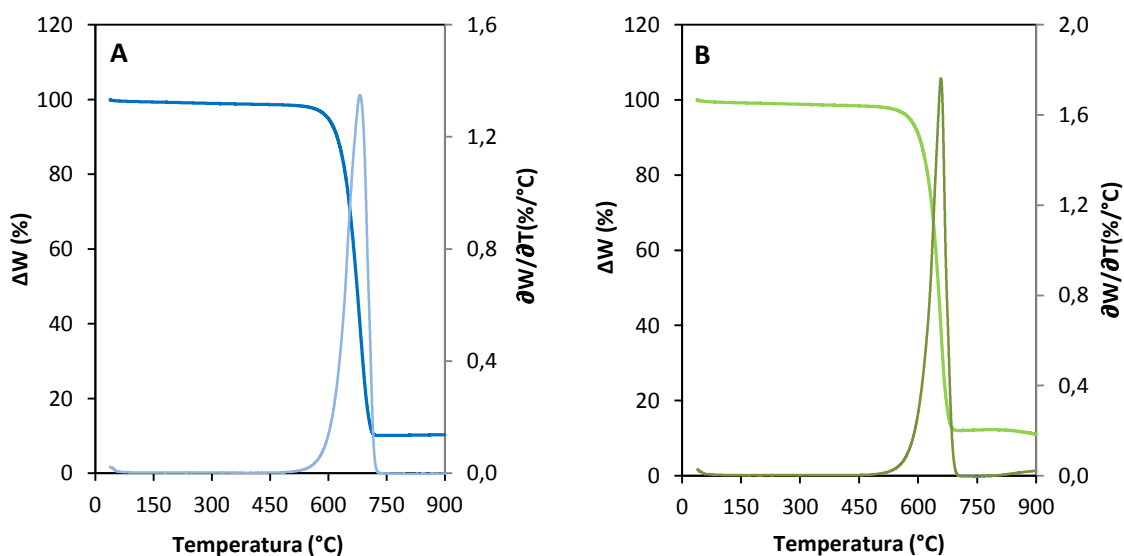


Figura 4.56 Termograma y derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de (A) MWNT's-I PW₁₂-1-1440-25 y (B) MWNT's-I SiW₁₂-1-1440-25. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Si se relaciona la T_{máx} de descomposición de la materia orgánica con la Cf de los tres POM's estudiados para la matriz MWNT's-I, Tabla 4.27, se observa que puede estar asociada con el mayor poder oxidante del heteropolianión de Mo con respecto a los de W. Este comportamiento ha sido previamente observado en los materiales híbridos de la serie ACPOM-1-1440-25 (Figura 4.9), donde la T_{máx} de descomposición del material híbrido con PMo₁₂ (400 °C) es mucho menor que la de los híbridos con PW₁₂ (583 °C) o SiW₁₂ (568 °C).

Tabla 4.27 Comparación de las temperaturas máximas de descomposición de los materiales híbridos de las series MWNT's-I POM-1-1440-25 y el material de partida MWNT's-I.

MATERIAL	Cf (mmol PMo ₁₂ /g AC)	T _{máx} (°C)
MWNT's-I	-	670
MWNT's-I PMo ₁₂ -1-1440-25	0,0413	528
MWNT's-I PW ₁₂ -1-1440-25	0,0461	660
MWNT's-I SiW ₁₂ -1-1440-25	0,0498	660

De los análisis de ATG se determinó que los diferentes tratamientos de purificación no producen grandes diferencias en la estabilidad térmica entre los MWNT's purificados y el MWNT's comercial. Por otro lado, estos tratamiento de purificación influyen en la cantidad de POM incorporado, siendo el tratamiento térmico en atmósfera oxidante (MWNT's-I) el que mejor resultados presenta. Por el contrario, los tratamientos con ácidos fuertes (MWNT's-II – MWNT's-III) son los que presentan la menor concentración de POM incorporado. Estas diferencias en la cantidad de POM incorporado pueden estar asociada al tipo de funcionalidades presentes en los distintos MWNT's empleados. Para determinar el tipo de funcionalidades con estos tratamientos de purificación se realizaron medidas de TPD para los MWNT's.

4.2.2. Desorción a Temperatura Programada

Los tratamientos realizados a los MWNT's dieron lugar a un aumento de la cantidad de oxígeno total determinado por análisis elemental, presentado en el Capítulo III Apartado 3.2, Tabla 3.8. Este aumento se debe a la creación de funcionalidades oxigenadas, las cuales son posibles de identificar y cuantificar mediante el análisis por TPD a través de la desorción de CO y CO₂.

En la Figura 4.56 se presentan los resultados experimentales obtenidos a partir de la desorción de (A) CO y (B) CO₂ para los distintos MWNT's. Se observan diferencias significativas para cada uno de los MWNT's purificados de manera que los MWNT's-I, tratados térmicamente en una atmósfera de aire, presentan en base a la desorción de CO una mayor concentración de grupos tipo fenoles (T: 600 – 700 °C, área azul) en comparación con los grupos tipos carbonilos/quinonas (T: 700 – 900 °C, área rosa). En cuanto a la desorción de CO₂, asociada a grupos ácidos, la concentración de grupos tipos anhídrido es mayor que la de grupos tipo ácidos carboxílicos (T: 100 – 400 °C, área naranja). Por su parte, los MWNT's-II tratados con HNO₃ presentan una concentración similar de grupos tipo fenol y de grupos tipo carbonilos/quinonas en comparación con los MWNT's-I a partir de la desorción de CO, mientras que presentan una gran concentración de grupos ácidos carbóxicos (Figura 4.53B).

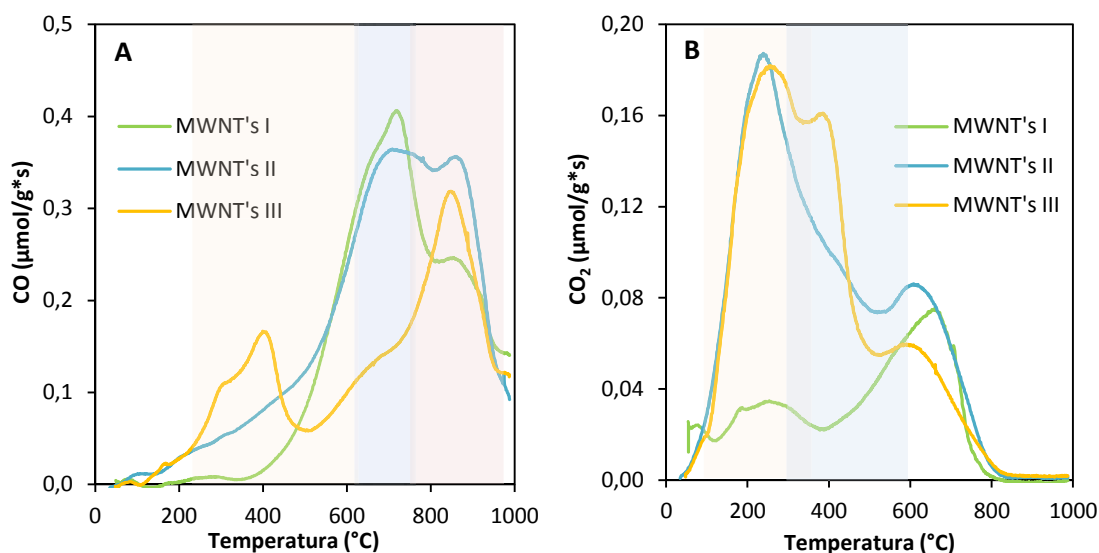


Figura. 4.57 Desorción térmica programada de (A) CO y (B) CO₂ para los materiales MWNT's-I, MWNT's-II, MWNT's-III.

Finalmente, la caracterización para los MWNT's-III (tratados con HCl) presenta un aumento de los grupos anhídridos (área naranja) observados en la desorción de CO y una disminución de los grupos fenoles (área azul), mientras que en la desorción de CO₂ hay un aumento de la concentración de grupos ácidos con respecto a los MWNT's-I. Con respecto a los MWNT's-II se observa disminución en la concentración de grupos fenoles en la desorción de CO y similar concentración de grupos tipo ácido carboxílicos (área naranja) correspondiente a la desorción por CO₂. En la Tabla 4.28 se muestran los resultados de las diferentes concentraciones de CO y CO₂ para cada uno de los MWNT's purificados, donde se observa un aumento del carácter básico de los MWNT's-II y MWNT's-III con respecto a los MWNT's-I. Se incluyen los valores de la concentración porcentual determinada por análisis elemental para los MWNT's purificados y el MWNT's comercial, se observa que con cada tratamiento la cantidad de oxígeno total aumenta, lo cual es confirmado por los resultados de TPD.

Tabla 4.28 Concentración total de oxígeno y concentración de CO y CO₂ para los MWNT's y MWNT's purificados.

MATERIAL	CANTIDAD DE O (%)	CO (mmol/g)	CO ₂ (mmol/g)
MWNT's	0,8	-	-
MWNT's-I	1,1	0,78	0,16
MWNT's-II	2,2	0,95	0,40
MWNT's-III	2,3	0,67	0,40

Al relacionar la concentración final de PMO₁₂ incorporado en los materiales híbridos en función de la concentración de CO y CO₂ (mmol/g MWNT's) de los tres MWNT's purificados,

Figura 4.57, se observa que la cantidad de PMo_{12} incorporado parece no verse afectada por la concentración de grupos que desorben en forma de CO (Figura 4.57A) mientras que en el caso de la concentración de CO_2 si que se observa una dependencia de la cantidad incorporada del POM con la concentración de grupos que desorben como CO_2 (Figura 4.57B) ya que un aumento de la concentración de CO_2 desorbida implica una disminución en la Cf. Estos resultados coinciden con los presentados para los materiales híbridos obtenidos a partir de ACOX (Figura 4.40) y ACKX (Figura 4.49) donde un aumento de las funcionalidades oxigenadas generaba una disminución de la cantidad de POM incorporado.

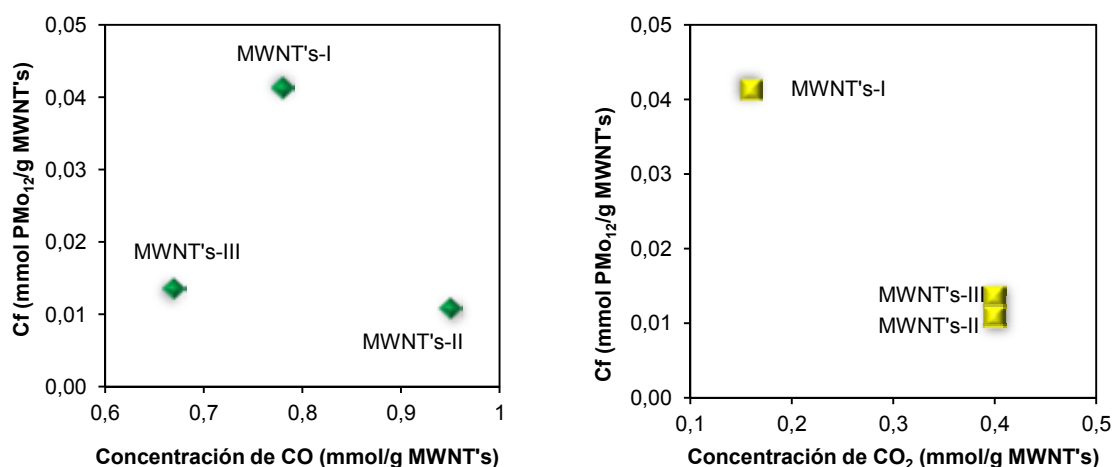


Figura 4.58 Relación de la concentración (mmol/g MWNT's) de (A) CO y (B) CO_2 determinado por TPD con la cantidad de PMo_{12} incorporado en los carbones MWNT's-I, MWNT's-II y MWNT's-III.

Estos resultados indican, como se ha presentado previamente, que la modificación química de los MWNT's producto del tratamiento de purificación genera una disminución de la concentración de POM incorporado, siendo más notorio en la formación de grupos del tipo ácido carboxílicos.

4.2.3. Valoraciones Potenciométricas.

La incorporación del anión PMo_{12} en la matriz de los MWNT's condujo a un cambio de coloración de amarillo a verde/azul del medio de reacción. Este cambio de coloración también fue observado durante la reacción de incorporación de dicho anión en la matriz del AC y como fue explicado en el Apartado 4.1.1.3 es debido a la formación de un complejo de valencia mixta Mo(VI)-Mo(V) . La determinación de la cantidad de Mo(V) reducido se realizó mediante una valoración potenciométrica en retroceso y la cantidad de Mo total en la disolución verde/azul se determinó por la técnica de ICP-OES.

Para el filtrado de reacción obtenido en la preparación del híbrido MWNT's I PMo_{12} -1-1440-25 el valor experimental obtenido para la cantidad de Mo(V) es de un $15 \pm 2 \%$; la

cantidad observada para los híbridos ACPMo₁₂ fue alrededor de los 20 ± 2 % determinada por esta misma técnica. A pesar de que la cantidad de Mo(V) es menor que la obtenida en los híbridos con carbón activado, este valor es elevado si consideramos la cantidad de PMo₁₂ incorporado y las diferencias estructurales de ambas matrices de carbono. En un principio se pensó que la cantidad de Mo que se reducía estaba relacionado con las características de la matriz de carbono empleada y la cantidad de anión incorporado. Estos resultados, en combinación con los presentados anteriormente para los híbridos con AC, indican que la reducción del Mo es independiente de la cantidad de heteropolianión incorporado al híbrido. La cantidad de PMo₁₂ reducido durante el tratamiento con los distintos carbones debe venir dada por tanto por la cantidad de sitios, defectos o grupos funcionales de cada carbón susceptible de ser oxidados por el PMo₁₂.

4.2.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.

Se realizaron medidas de XPS con la finalidad de estudiar los cambios estructurales en los MWNT's-I derivados de la incorporación de los aniones de POM's. Al igual que en los materiales de carbón activado, las medidas de XPS se realizaron en electrodo del material estudiado. Las señales que se analizaron fueron C-1s, Mo-3d y W-4f dependiendo del material en estudio.

Las señales obtenidas para el C-1s del material de partida MWNT's-I y los correspondientes materiales híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25 se presentan en la Figura 4.55. La deconvolución de las señal de cada uno de los materiales indica que esta conforma por cuatro contribuciones que corresponden a los siguiente tipos de C: cadenas alifáticas (C-C) a una energía de enlace de 284,8 eV, grupos C-O a 285,6 eV, grupos C-O-C a 286,4 eV y grupos carbonilos a 287,3 eV.

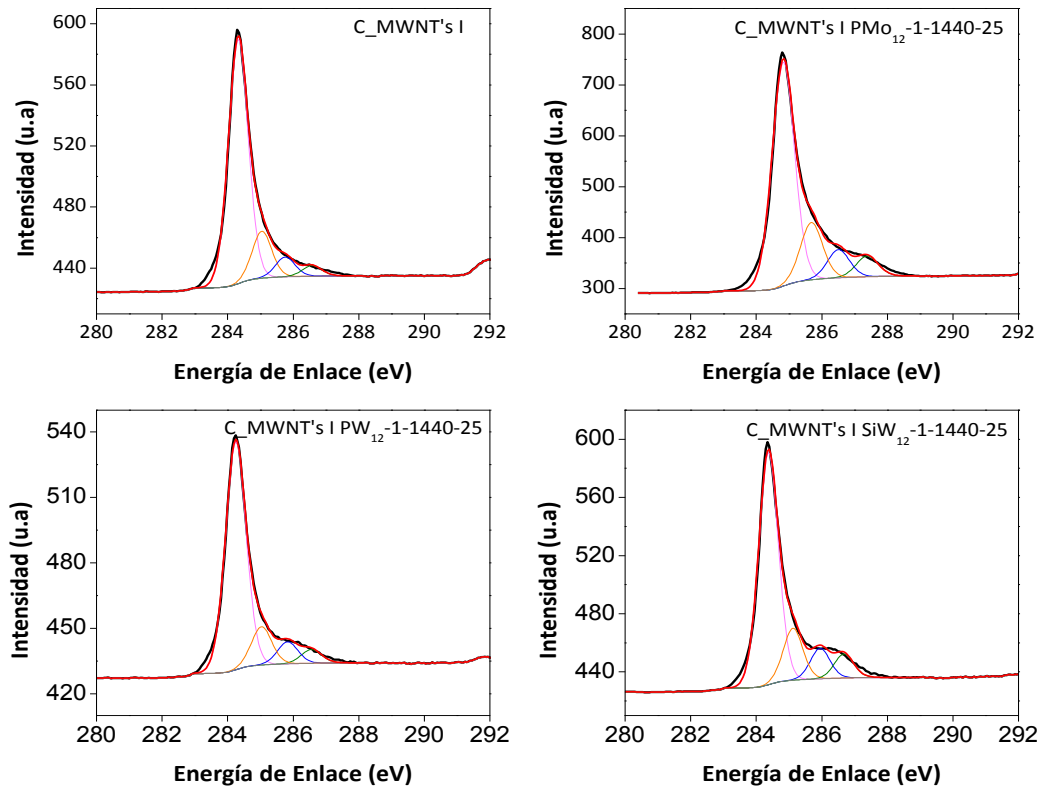


Figura 4.59 Espectro de XPS C-1s para de los materiales: MWNT's-I y los híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25, donde POM: PMO_{12} – PW_{12} – SiW_{12} .

En la Tabla 4.29 se recopilan los valores obtenidos para cada una de las contribuciones de las diferentes señales obtenidas por el análisis de C-1s por XPS. En ella se puede comprobar que las diferencias entre las abundancias relativas de cada tipo de carbón son mínimas cuando se comparan los resultados del MWNT's-I y sus híbridos. En todo caso, no se aprecia un aumento significativo del porcentaje de carbón oxidado en los híbridos. Incluso para el híbrido con PMO_{12} ese posible aumento es mínimo. Debemos concluir por tanto que la posible oxidación de átomos de C en los nanotubos de los híbridos se puede haber reducido a un mínimo, difícilmente detectable dentro del error experimental de estos análisis y ajustes. En principio se podría pensar en correlacionar este bajo nivel de oxidación con los bajos contenidos de POMs en los híbridos. Sin embargo, de acuerdo con las evidencias experimentales acumuladas y presentadas hasta aquí, sabemos que la cantidad de POM incorporada a un híbrido no es función de su grado de reacción con el carbono en el que se integra. Por ello parece más razonable concluir que los nanotubos de carbono tienen un número (o fracción) de átomos de carbono susceptibles de ser oxidados por los polioxometalatos muy inferior al de los AC. Dada las estructuras tan diferentes de ambos carbonos, la gran heterogeneidad del AC frente a la estructura homogénea, aromática y ordenada de los CNTs esta hipótesis parece muy probable. La oxidación de átomos de C en AC podría tener lugar en una gran variedad y número de sitios mientras que en CNTs podría verse limitada a los átomos de carbón de los extremos de los nanotubos.

Tabla 4.29 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal C-1s en los materiales MWNT's-I y los híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25.

SEÑAL	MWNT's-I		MWNT's-I P _{Mo} ₁₂ *		MWNT's-I P _W ₁₂ *		MWNT's-I Si _W ₁₂ *	
	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)
C-C	284,8	69,1	284,8	67,9	284,8	75,5	284,8	68,6
C-O	285,6	16,9	285,7	17,3	285,5	12,7	285,5	15,4
C-O-C	286,4	7,6	286,5	8,5	286,4	7,3	286,4	9,0
C=O	287,3	6,3	287,3	6,3	286,9	4,5	287,1	7,1

- * Simplificación de la nomenclatura MWNT's-I POM-1-1440-25, donde POM: P_{Mo}₁₂ – P_W₁₂ – Si_W₁₂.

Durante la incorporación del anión P_{Mo}₁₂ se observó, tal y como ya se ha comentado, un cambio de coloración de la solución de reacción de amarillo a verde, producto de la reducción parcial del anión Mo(VI) a Mo(V). Se determinó por XPS la concentración del catión Mo(V) en la superficie del material híbrido, observando, al igual que en el caso de los materiales ACP_{Mo}₁₂, cuatro contribuciones en la señal del Mo-3d que corresponden a las señales de: Mo(V) 3d_{5/2}, Mo(V) 3d_{7/2}, Mo(VI) 3d_{5/2} y Mo(VI) 3d_{7/2}, Figura 4.56.

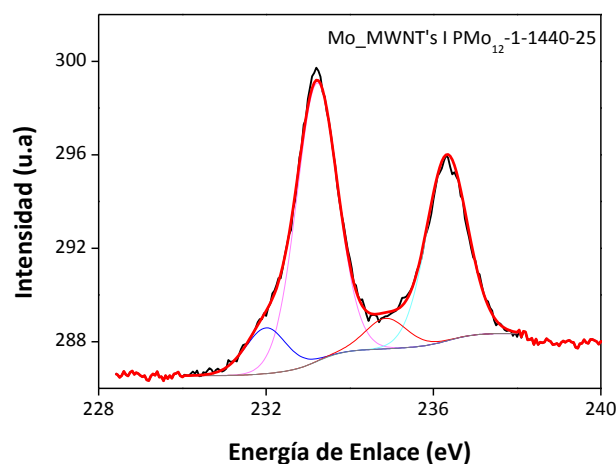


Figura 4.60 Espectro de XPS Mo-3d del material MWNT's-I P_{Mo}₁₂-1-1440-25.

En la Tabla 4.30 se resumen los valores de las energías de enlace asociadas a cada señal observada y la contribución de cada una de ellas en porcentaje obtenidas de la deconvolución de la señal de Mo-3d. Se observa que el valor porcentual de la concentración de Mo(V) es de $14,1 \pm 0,1$ %. Esto confirma los resultados discutidos en el apartado de valoración potenciométrica (Apartado 4.2.4), en el cual la reducción del Mo viene dada por la cantidad de

sitios, defectos o grupos funcionalizados de cada carbón y es independiente a la cantidad de PMo_{12} incorporado al híbrido.

Tabla 4.30 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal Mo-3d en el material híbrido MWNT's-I PMo_{12} -1-1440-25.

Señal	MWNT's-I PMo_{12} -1-1440-25	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
Mo(V) $3d_{5/2}$	232,0	8,5
Mo(V) $3d_{3/2}$	234,8	5,6
Mo(VI) $3d_{5/2}$	233,0	51,7
Mo(VI) $3d_{3/2}$	236,2	34,3

Del mismo modo se analizó la señal de W-4f obtenida para los materiales híbridos de MWNT's-I PW_{12} -1-1440-25 y MWNT's-I SiW_{12} -1-1440-25. La deconvolución de estas señales confirman que todo el W presente en los materiales híbridos se encuentra en estado de oxidación W(VI) Figura 4.57. Las concentraciones y energías de enlace asociadas a cada una de las señales observadas se presentan en la Tabla 4.31.

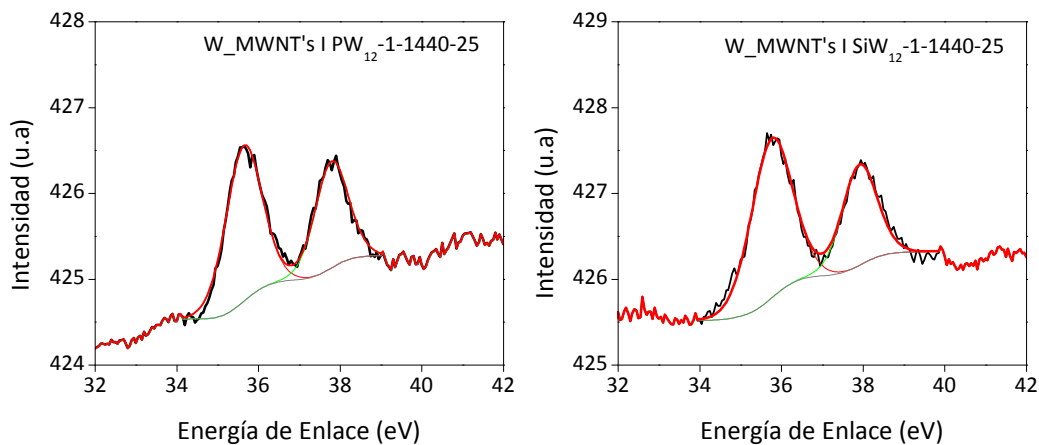


Figura 4.61 Espectro de XPS W-4f del material MWNT's I PW_{12} -1-1440-25 y MWNT's I SiW_{12} -1-1440-25.

Tabla 4.31 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal W-4f en las muestras de MWNT's-I PW_{12} -1-1440-25 y MWNT's-I SiW_{12} -1-1440-25.

Señal	MWNT's-I PW_{12} -1-1440-25		MWNT's-I SiW_{12} -1-1440-25	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
W(VI) $4f_{5/2}$	38,1	61,4	38,2	65,2

W(VI) 4f ^{7/2}	35,9	38,6	36,0	34,8
-------------------------	------	------	------	------

Los resultados obtenidos por XPS para los MWNT's-I y sus materiales híbridos señalan que la incorporación de los heteropolianiones no generan cambios químicos en la matriz de los MWNT's tras su incorporación, dado que las diferencias entre la concentración porcentual de cada tipo de carbón en la señal C-1s son mínimas, a diferencia de lo observado en los materiales híbridos obtenidos a partir del AC. Del mismo modo se confirma que la oxidación del Mo es independiente de la cantidad que se incorpora en el material híbrido.

4.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

El estudio de la morfología de los MWNT's-I y los materiales híbridos obtenidos a partir de ellos se realizó mediante de la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Asimismo, pudimos llevar a cabo la identificación cualitativa de los elementos que componen el material gracias a las medidas con un Espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X acoplado al HR-TEM.

A continuación se presentan las imágenes de HR-TEM para el material de partida (Figura 4.58A) y los híbridos obtenidos a partir de los tres polioxometalatos estudiados: MWNT's- I PMo₁₂-1-1440-25, MWNT's- I PW₁₂-1-1440-25 y MWNT's-I SiW₁₂-1-1440-25 (Figuras 4.58B, C y D, respectivamente). Se aprecia cómo los heteropolianiones (señalados en colores) están distribuidos de forma homogénea en la matriz de los MWNT's, tal y como se indica en las correspondientes Figuras.

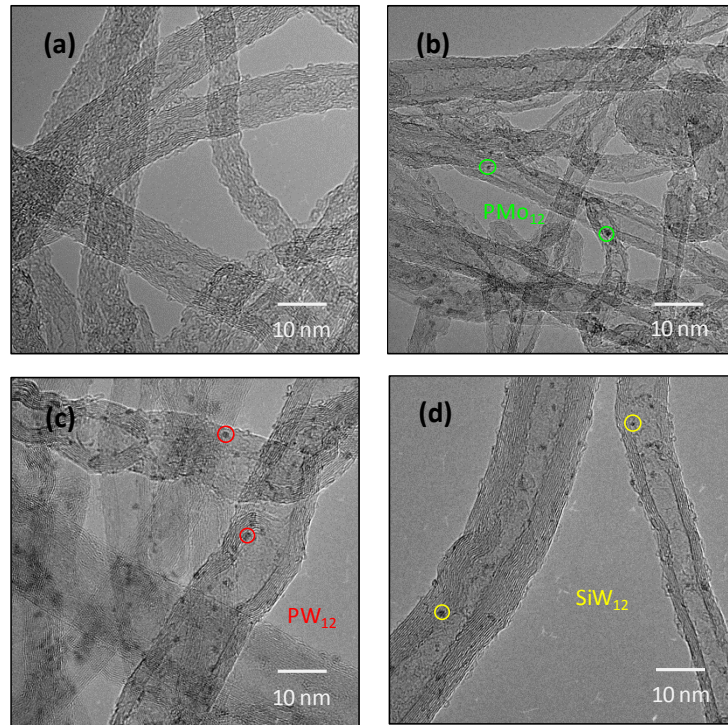


Figura 4.62 Imágenes de HR-TEM de los materiales: (A) MWNT's-I, (B) MWNT's-I PMO₁₂-1-1440-25, (C) MWNT's-I PW₁₂-1-1440-25 y (D) MWNT's-I SiW₁₂-1-1440-25.

La naturaleza química de estos nanoclusters se confirmó mediante medidas de microanálisis empleando un Espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) acoplado al HR-TEM. La Figura 4.59 muestra el espectro obtenido para cada uno de los materiales híbridos estudiados; en ellos se puede observar la señal correspondiente al Mo y W, según sea el caso, así como también señales de los elementos Cu, O y C en mayor proporción procedentes de la rejilla utilizada y de los MWNT's, respectivamente. La intensidad del Mo y W es muy relativamente pequeña con respecto a los otros elementos presentes debido a la baja concentración de los POM's en el material, pero en combinación con las imágenes de HR-TEM estos análisis confirman positivamente la incorporación de los POM's en los híbridos con MWNT's.

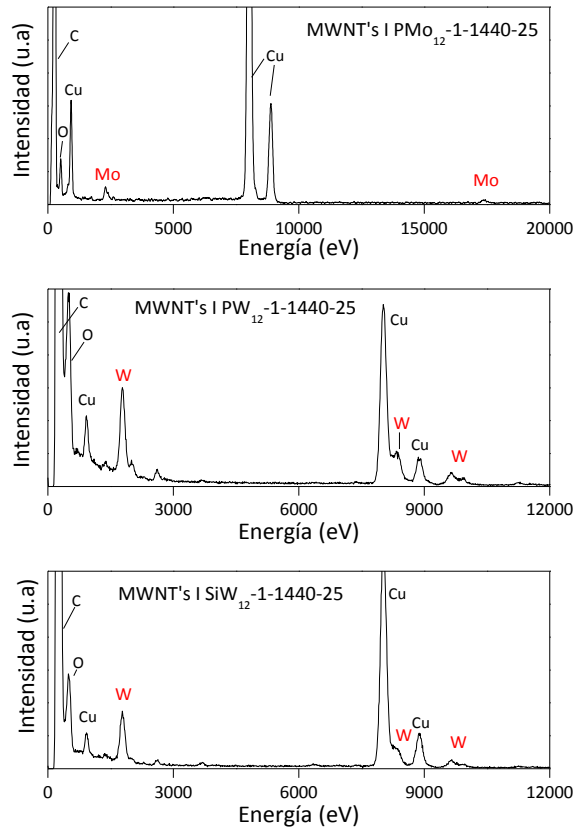


Figura 4.63 Espectros de las medidas de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX) por HR-TEM para los materiales híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25, donde POM: PMo₁₂ – PW₁₂ – SiW₁₂.

A pesar de las impresionantes imágenes de HR-TEM que muestran clústeres de POM's de aproximadamente 1nm distribuidos de forma homogénea por la superficie de los nanotubos, en principio no podríamos descartar la posible presencia de aglomerados de dichos polioxometalatos. Para descartar o confirmar la presencia de agregados cristalinos se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos-X sobre polvo, que se presentan a continuación.

4.2.6. Difracción de Rayos X

Se realizaron medidas de Difracción de Rayos X (DRX) en el material híbrido MWNT's-I PMo₁₂-1-1440-25 entre los ángulos 2θ 5-70° con la finalidad de determinar si la distribución del heteropolianión es homogénea y dispersa a nivel molecular o si se da formación de aglomerados. Como referencia también se registraron los difractogramas de DRX de los materiales de partida MWNT's I y PMo₁₂.

En la Figura 4.60 se muestran los difractogramas para los materiales: MWNT's I, PMo₁₂ y MWNT's I PMo₁₂-1-1440-25. El difractograma que corresponde al material híbrido muestra el mismo tipo de dispersión difusa de los Rayos-X que se da en el material de partida de nanotubos. No hay rastro de picos estrechos y bien definidos típicos de las muestras policristalinas de PMo₁₂, lo cual permite descartar la existencia de cristalización significativa de los POMs en los híbridos

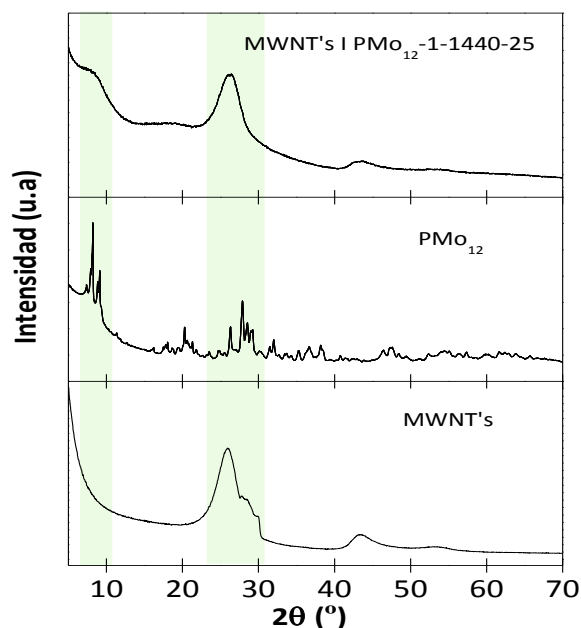


Figura 4.64 Difractograma de los materiales: MWNT's-I, PMo_{12} y MWNT's-I PMo_{12} -1-1440-25.

Los difractogramas correspondientes a los híbridos con PW_{12} y SiW_{12} no se incluyen en este apartado ya que muestran el mismo comportamiento que el presentado en la Figura 4.60, y permiten por tanto extraer las mismas conclusiones: los heteropolivoframatos tampoco forman microcristales y tal y como se vio en las imágenes de TEM se distribuyen individualmente, a nivel molecular a lo largo de toda la estructura de los MWNT's.

La presencia de los POM's en los híbridos de nanotubos de carbono, aunque en pequeña proporción, ha sido comprobada por diferentes técnicas de caracterización complementarias, así como su distribución homogénea a nivel molecular. Por otra parte, para evaluar su posible aplicación como electrodos en supercondensadores electroquímicos es necesario el conocimiento de las propiedades texturales, ya que éstas condicionan marcadamente su buen funcionamiento en este tipo de dispositivos. A continuación se describen los resultados obtenidos de la caracterización de las propiedades texturales por la técnica de adsorción de gases.

4.2.7. Adsorción Física de Gases

Las propiedades texturales del MWNT's-I y los híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25 se determinaron mediante las medidas de adsorción física de gases N_2 (-196 °C) y CO_2 (25 °C). Asimismo, se aplicaron los modelos matemáticos de BET y DR para el cálculo de los diferentes parámetros texturales. La Figura 4.65A corresponde a la isoterma de adsorción de N_2 para el MWNT's-I y los respectivos materiales híbridos. En general, se observa que los materiales con

MWNT's-I presentan una baja microporosidad, por otro lado, el rápido incremento de volumen de gas adsorbido a presiones relativas por encima de 0,8 indica la presencia de mesoporosidad, atribuida posiblemente al espacio intersticial entre los nanotubos. En el caso de los materiales híbridos se observa una disminución de la cantidad de gas adsorbido con respecto al material de partida (zona ampliada dentro la Figura 4.65A) en el orden POM: $\text{PMo}_{12} < \text{SiW}_{12} < \text{PW}_{12}$. Por su parte, las isothermas de adsorción de CO_2 (Figura 4.65B) señalan un aumento de la cantidad de gas adsorbido en los materiales híbridos con respecto al material de partida MWNT's-I en el orden POM: $\text{SiW}_{12} < \text{PMo}_{12} < \text{PW}_{12}$. Si bien se observa una modificación en la cantidad de gas adsorbido para todos los materiales híbridos con respecto al material de partida, la explicación debida a la cantidad de POM incorporado sólo es válida si se analizan los materiales híbridos por separado, es decir, los híbridos obtenidos a partir de los heterovolframatos y el híbrido obtenido del heteromolibdato.

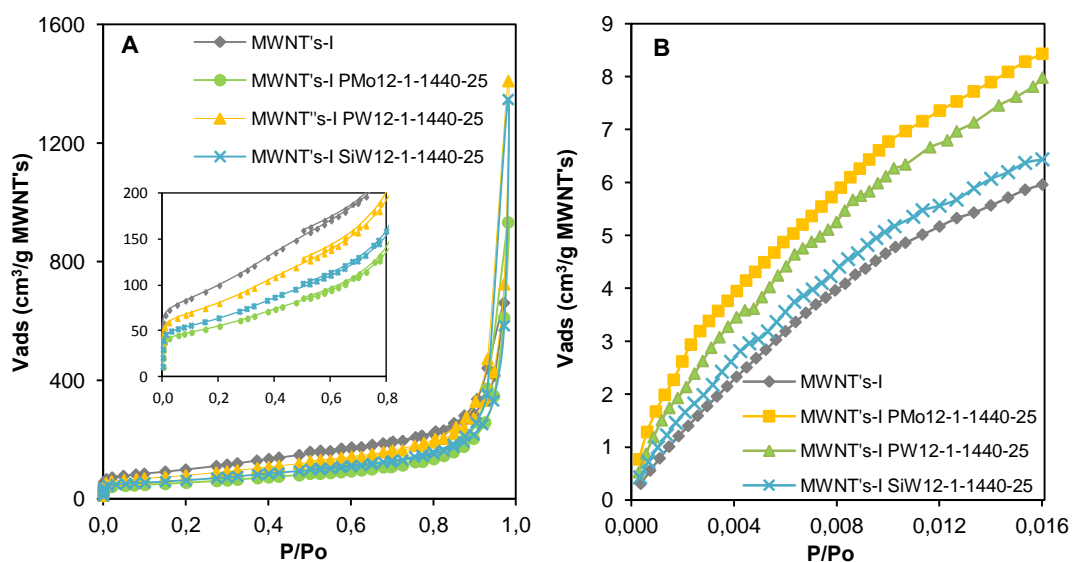


Figura 4.65 Isothermas de adsorción de gases: (A) N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y (B) CO_2 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) de los materiales: MWNT's-I y los materiales híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} .

En la Tabla 4.32 se resumen las propiedades texturales para la serie de materiales de base MWNT's-I. Se observa una disminución de la S_{BET} y la $S_{\text{micro-N}_2}$ con respecto al material de partida, producto de la disminución del volumen de microporos $V_{0-\text{N}_2}$ debido a la incorporación de los clústeres de POM en la matriz de los MWNT's-I. siendo más notoria en el caso del híbrido con MWNT's-I PMo_{12} (Cf: $0,0413\text{ mmol PMo}_{12}/\text{g MWNT's}$), seguido de los híbridos MWNT's-I SiW_{12} (Cf: $0,0498\text{ mmol SiW}_{12}/\text{g MWNT's}$) y MWNT's-I PW_{12} (Cf: $0,0461\text{ mmol PW}_{12}/\text{g MWNT's}$). Si bien la tendencia no es po

Tabla 4.32 Resumen de las características texturales de los MWNT's-I y los diferentes materiales híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} .

HÍBRIDO	N_2	CO_2
---------	--------------	---------------

	S_{BET} (m ² /g)	$S_{MICRO-N_2}$ (m ² /g)	V_{TOTAL} (cm ³ /g)	V_{MESO} (cm ³ /g)	V_{0-N_2} (cm ³ /g)	$S_{MICRO-CO_2}$ (m ² /g)	V_{0-CO_2} (cm ³ /g)	L_0 (nm)	$V_{N_2-CO_2}$ (cm ³ /g)
MWNT's-I	356	196	1,02	0,88	0,15	85	0,05	1,27	0,10
MWNT's-I PMO ₁₂	203	121	1,00	0,91	0,09	110	0,06	1,02	0,03
MWNT's-I PW ₁₂	282	158	1,09	0,96	0,13	106	0,06	1,14	0,07
MWNT's-I SiW ₁₂	255	143	1,04	0,93	0,11	91	0,06	1,25	0,05

La Figura 4.66 muestra la relación de las diferentes características texturales de los materiales híbridos MWNT's-I POM en función de la cantidad de POM incorporado.

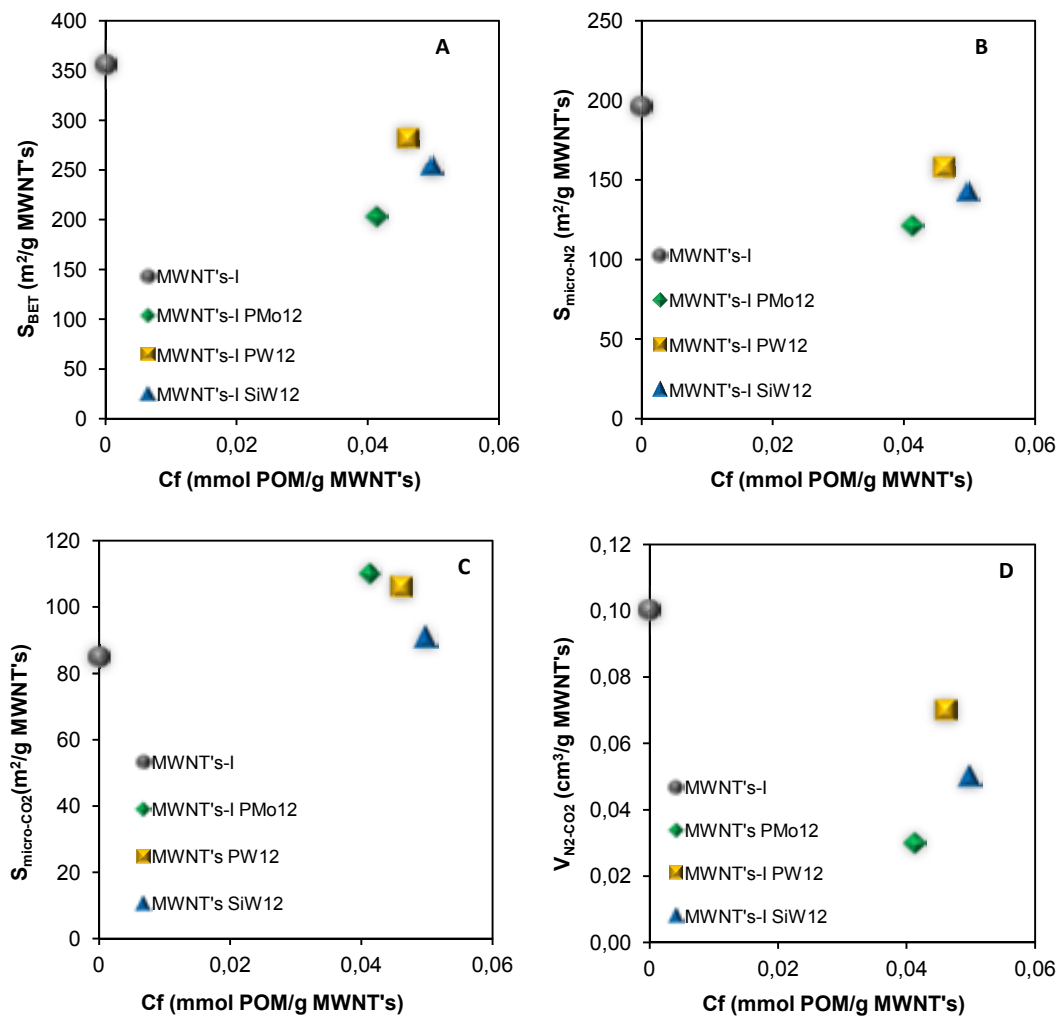


Figura 4.66 Relación de las propiedades texturales: (A) S_{BET} (B) $S_{micro-N_2}$ (C) $S_{micro-CO_2}$ (D) $V_{N_2-CO_2}$ de los materiales: MWNT's-I y los híbridos MWNT's-I POM-1-1440-25, donde POM: PMO₁₂ – PW₁₂ – SiW₁₂.

4.3. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO - POLIOXOMETALATOS.

En esta sección se describe la caracterización básica y las características químicas de los materiales híbridos obtenidos usando el óxido de grafeno (GO) como matriz. La primera fase de esta investigación fue la síntesis y reducción del GO. La reducción se llevó a cabo ensayando dos procesos diferentes: química e hidrotérmal, tal y como se describió detalladamente en el Capítulo II Síntesis de Materiales Híbridos. En la primera parte de esta sección nos centraremos en la caracterización del GO y GO reducido a partir de las dos vías antes mencionadas. Seguidamente se presentará la caracterización de los materiales híbridos obtenidos.

4.3.1. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.

La reducción del GO se realizó empleando dos vías: (i) reducción química mediante el uso de hidracina (N_2H_4) como agente reductor en diferentes concentraciones 10, 30 y 50 % v/v , la nomenclatura empleada para estos materiales es CRGOXX, donde XX corresponde a las diferentes concentraciones de N_2H_4 empleada, y (ii) reducción hidrotérmal (HT-RGO) en donde la suspensión de GO fue sometida a un calentamiento hidrotérmal a 120 °C durante 24h en un frasco Pyrex, según la metodología descrita en el Capítulo II, Apartado 2.1.3.3.

La caracterización del GO reducido con N_2H_4 y de los materiales híbridos obtenidos a partir del empleo de esta matriz de carbón se centra en el obtenido a partir de una concentración del 10 % de N_2H_4 , CRGO10. El motivo de esta elección es que de los resultados presentados en el Capítulo III Apartado 3.3.2 Tabla 3.14, la cantidad de POM incorporado es la misma en los tres GO reducidos con N_2H_4 (0,20 mmol PMo_{12}/g CRGO); por otro lado, para la obtención de este material (CRGO10) se emplea la menor concentración de N_2H_4 lo que implica una disminución de los residuos contaminantes producidos.

4.3.1.1. Análisis Termogravimétrico.

La estabilidad térmica de los materiales de grafeno se determinó mediante ATG en una atmósfera oxidante hasta una temperatura máxima de 900 °C. En la Figura 4.63A se comparan los termogramas del GO y los GO reducidos por las dos vías propuestas, denominados CRGO10 y HT-RGO. El comportamiento térmico del GO se caracteriza por tres pasos de pérdida de peso: el primero que tiene lugar alrededor de los 100 °C correspondiente a un 18 % de la masa total por pérdida de H_2O ; un segundo paso alrededor de los 214 °C atribuido a la descomposición de los grupos oxigenados más lábiles [28], [29] (28 % de la masa total de GO) y finalmente, un paso con pérdida de masa máxima a aproximadamente 530 °C (48 % de la masa total de GO), atribuida a la combustión de la materia orgánica restante.

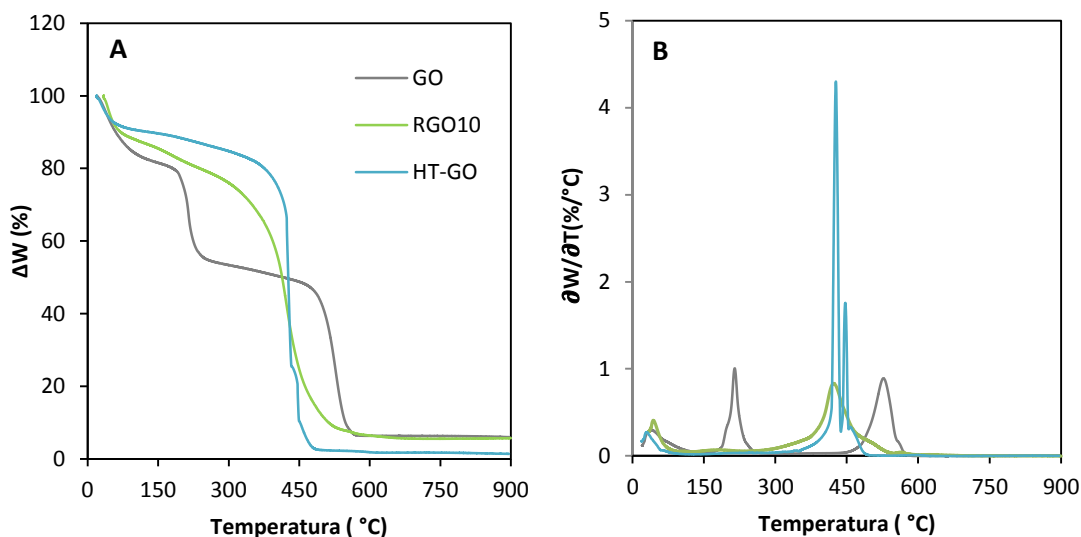


Figura 4.67 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales: GO, CRGO10 y HT-RGO. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Después de la reducción del GO, e independientemente de la vía de reducción utilizada se observa que la zona de pérdida de masa en torno a los 214 °C ha desaparecido, por lo que el tratamiento ha reducido la totalidad de los grupos termolábiles. Por otro lado, la $T_{m\acute{a}x}$ de descomposición de la materia orgánica (punto máximo de inflexión en la Figura 4.63B) toma lugar a temperaturas más bajas para los GO reducidos, 423 °C (CRGO10) y 426 °C (HT-RGO), con respecto al material de partida GO. Finalizado el proceso de combustión de la materia orgánica se observa un residuo de aproximadamente un 5,6 % en los materiales GO y CRGO10, mientras que para el HT-RGO este valor es de un 1,7 %. En los GO reducidos, este residuo es atribuido a la presencia de grupos oxigenados funcionalizados que no han sido reducidos. [30]

4.3.1.2. Desorción Térmica Programada

Del Capítulo III Apartado 3.3.2 Tabla 3.13 y 3.14 se conoce que la concentración porcentual de oxígeno en los GO reducidos es de 22,9 % y 23,5 % para el CRGO10 y HT-RGO, respectivamente. La composición de estas funcionalidades oxigenadas en estos materiales se presenta en la Figura 4.64A y B donde se observan las cantidades desorbidas de CO y CO₂. Lo primero que se observa es el carácter básico de la muestra de HT-RGO con respecto al CRGO10, atribuido a la mayor concentración de grupos tipos fenoles (área sombreada azul) y carbonilos/quinonas (área sombreada rosa). Por otra parte, la Figura 4.64B correspondiente a la desorción de grupos en forma de CO₂, que está relacionada con la presencia de grupos ácidos (zona naranja), presentan una diferencia menos marcada.

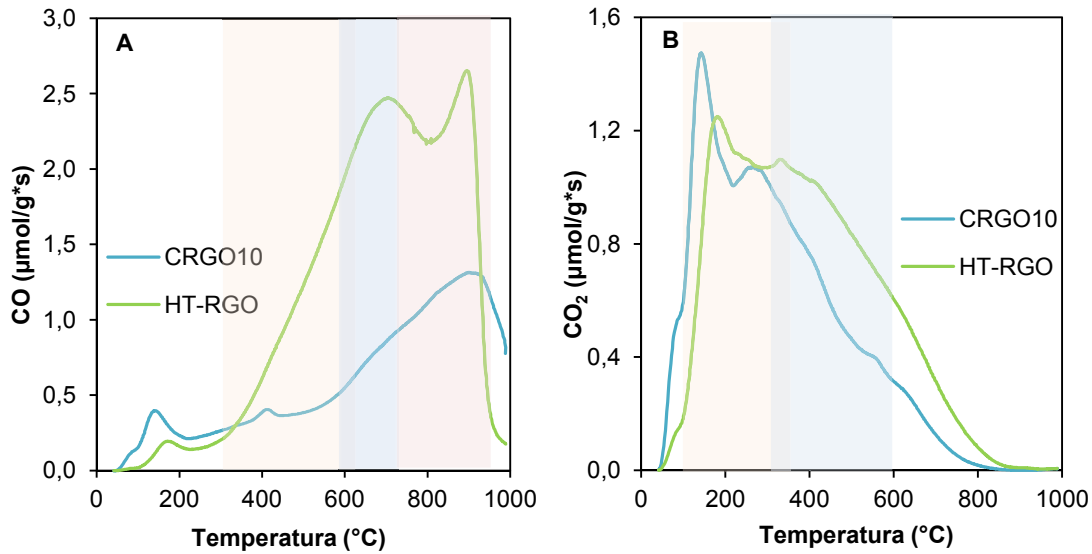


Figura 4.68 Desorción térmica programada de (A) CO y (B) CO₂ de los materiales CRGO10 y HT-RGO.

En la Tabla 4.33 se resumen los valores extraídos de la integración de cada una de las señales obtenidas para la desorción de CO y CO₂ presentados en unidades de mmol/g, adicionalmente se incluyen los valores de concentración porcentual de oxígeno obtenidos por análisis elemental. Al analizar los datos de la concentración de grupos oxigenados que desorben como CO, el material tratado hidrotérmicamente es prácticamente el doble que el tratado con N₂H₄, mientras que la concentración de grupos que desorben como CO₂ es ligeramente mayor.

Tabla 4.33 Concentración de CO y CO₂ para los GO reducidos.

MATERIAL	Concentración de O (%)	CO (mmol/g)	CO ₂ (mmol/g)
CRGO10	22,9	3,5	2,8
HT-RGO	23,5	6,7	3,3

Es evidente que los procesos de reducción afectan a funcionalidades diferentes en la matriz del GO y dan lugar a GOs reducidos de diferente naturaleza química. Nuestro propósito es determinar si estas diferencias intervienen en el proceso de incorporación de los POM y cómo afectan a las propiedades electroquímicas para su uso como electrodos en supercondensadores.

4.3.1.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia de Raman es una técnica útil para estudiar las propiedades estructurales de los materiales gráfiticos. La variación de las intensidades relativas de las bandas en el espectro, así como su forma y posición, permiten identificar y determinar los cambios estructurales que ocurren tras el tratamiento de GO.

En el espectro de Raman de estos materiales se observan dos bandas denominadas D y G, la banda D es atribuida a los defectos y al carbón desordenado, por su parte la banda G corresponde a los átomos de carbono sp^2 con una estructura bien organizada. La relación de intensidades entre ambas bandas D/G se utiliza de forma convencional como una medida del grado de desorden. En el grafito es posible observar una débil banda D y un pico G intenso y bien definido que indica que el grafito posee una estructura en capas ordenadas. [31]

En la Figura 4.65 se presentan los espectros Raman para los materiales: GO, CRGO10 y HT-RGO. Se observa la presencia de las bandas D a 1349 cm^{-1} y G a los 1590 cm^{-1} en donde las intensidades relativas I_D/I_G aumentan en el siguiente orden: 0,97 para el material de partida GO; tras el proceso de reducción los valores aumentan a 1,01 para HT-RGO y 1,07 para CRGO10, lo que implica un cierto aumento de defectos y una disminución relativa de las regiones bien ordenadas con hibridación sp^2 como resultado del proceso de reducción del GO. Estos resultados están en buen acuerdo con los publicados en la bibliografía. [32] Del análisis de los espectros Raman para los dos materiales GO reducidos, se observa que el obtenido a partir del empleo de N_2H_4 presenta un mayor grado de desorden que el obtenido por vía hidrotérmal, si bien las diferencias son relativamente pequeñas.

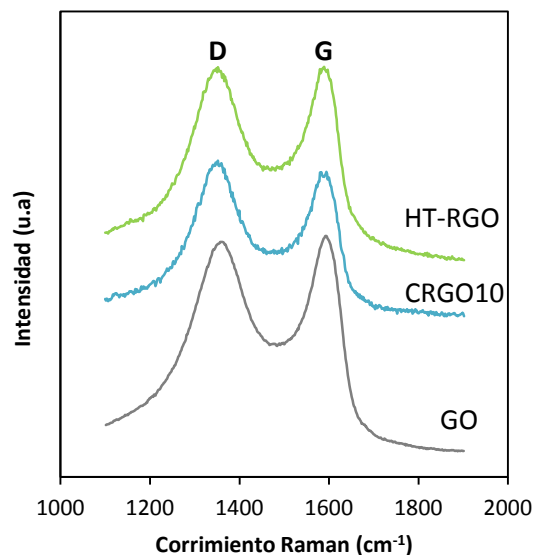


Figura 4.69 Espectros de Raman para los materiales: GO, CRGO y HT-RGO.

4.3.1.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

El estudio del entorno químico de los materiales de grafeno reducidos se realizó empleando la técnica de XPS en la superficie del material, al igual que en los materiales presentados previamente esta medida se realizó en la mezcla del electrodo. La Figura 4.66 presenta la señal de C-1s obtenida en la zona de los 284 – 293 eV para las muestras CRGO10 y HT-RGO. En líneas generales se observan cuatro contribuciones a la señal de C-1s después de realizar la deconvolución. Estas cuatro señales corresponden a los siguientes tipos de enlaces: enlaces alifáticos C-C; enlaces C-O fenoles; C=O correspondiente a enlaces tipos lactonas y/o anhídridos y enlaces O-C=O de ácidos carboxílicos.

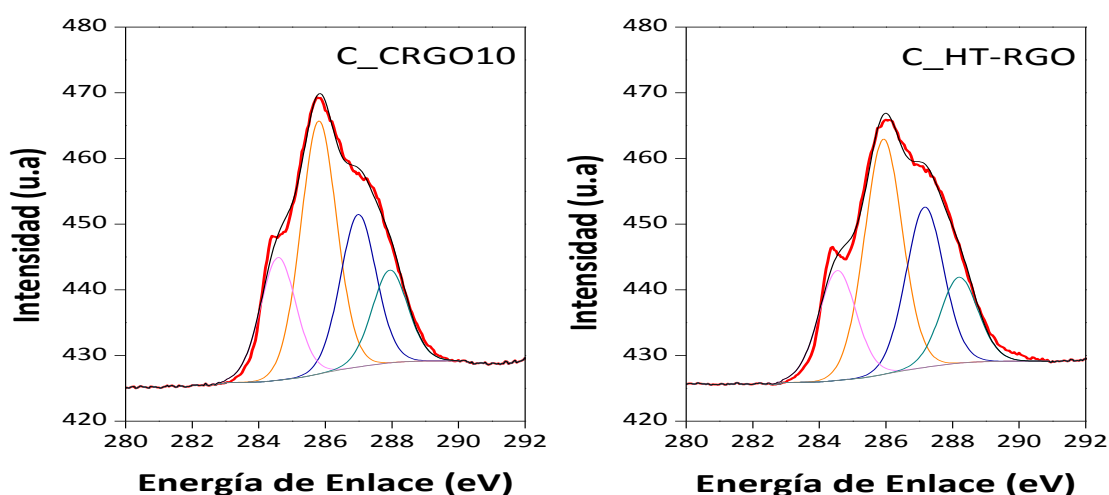


Figura 4.70 Espectro de XPS C-1s para los materiales CRGO10 y HT-RGO.

En la Tabla 4.34 se presentan los valores de concentración porcentual obtenidos en la deconvolución de la señal de C-1s de los materiales CRGO y HT-RGO para cada una de las señales observadas. Se observa que los valores de las diferentes contribuciones para la señal de C-1s en los GO reducidos por las dos técnicas empleadas difieren ligeramente, por lo que se confirma mediante la técnica de XPS que los procesos de reducción empleados generan dos materiales con características químicas similares.

Tabla 4.34 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal C-1s en las muestras de GO reducidas, CRGO10 y HT-RGO.

Señal	CRGO10		HT-RGO	
	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)
C-C	284,8	19,8	284,8	18,6
C-O	286,0	40,8	286,2	40,0
C=O	287,2	24,6	287,5	27,3
O-C=O	288,1	14,9	288,5	14,1

4.3.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido

El estudio de la morfología de los materiales de óxido grafeno reducidos se llevó a cabo empleando la microscopia electrónica de barrido (SEM). En la Figura 4.67 se presentan las imágenes de SEM para los materiales GO, CRGO10 y HT-RGO donde la morfología laminar prevalece en todas las muestras, lo que indica que ninguno de los dos procesos de reducción empleados modifica sustancialmente la morfología del material de partida GO.

Las imágenes A, B y C corresponden a la imagen tomada en campo oscuro mientras que las imágenes D, E y F corresponden a la imagen en campo claro, en donde se puede observar como el GO es mucho más transparente que el GO reducido química e hidrotérmicamente. Esta diferencia puede ser debida al grosor de las láminas que está relacionado con el número de capas presente en cada una de las muestras.

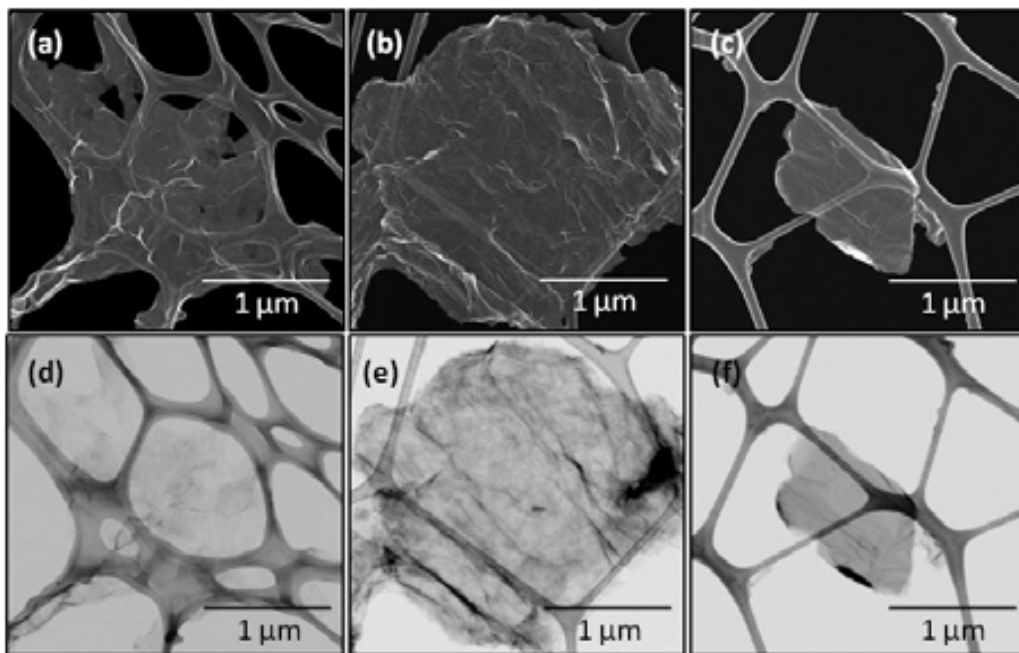


Figura 4.71 Micrografías SEM de: (A,D) GO; (B,E) CRGO10 y (C,F) HT-RGO.

4.3.1.5. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

Se registraron imágenes de HR-TEM para las muestras de GO reducido y fue posible determinar el patrón de difracción de electrones para estos materiales, Figura 4.68. Las Figuras 4.68A, B y C corresponde al GO reducido químicamente (CRGO10), en donde se puede observar la morfología laminar en la muestra. Al realizar la difracción de electrones producidos

por la película de CRGO se observa el patrón de difracción de una estructura con orientación preferencial y ordenada, ya que es posible distinguir los seis puntos que conforman la simetría hexagonal esperada en el óxido de grafeno reducido. Se observa una morfología similar para el GO reducido por vía hidrotérmal (HT-RGO), Figura 4.68D; sin embargo, la difracción de electrones (Figura 4.68E) presenta zonas de mayor intensidad dentro de un patrón en forma de anillo, característico de muestras policristalinas. [33] Este hecho sugiere que durante la reducción hidrotérmal la muestra no presenta una orientación preferencial cuando la película del HT-RGO se está formando, pudiendo afectar las propiedades de transporte eléctrico del mismo.

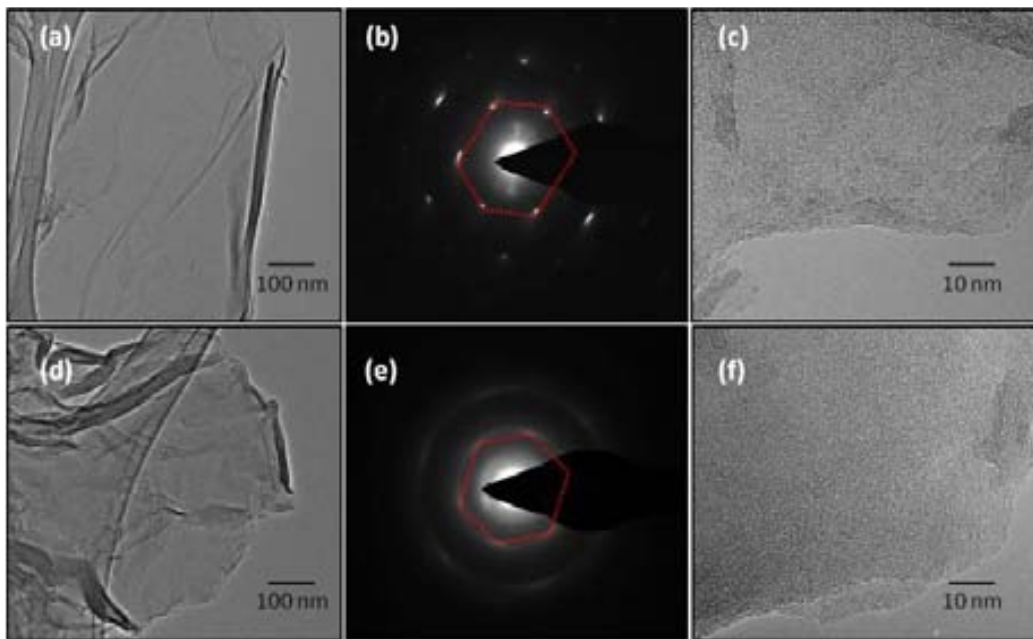


Figura 4.72 Micrografías HR-TEM y Difracción de electrones de: (A, B, C) CRGO10 y (D, E, F) HT-RGO.

A continuación, se detallan las características químicas de los híbridos obtenidos empleando como base de carbón el GO reducido.

4.4.2. Óxido de Grafeno Reducido – Polioxometalatos

La incorporación de los POM's se realizó siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II, donde se emplearon dos métodos de incorporación: i) condiciones normales, donde una vez reducido el GO por método químico se adicionó una disolución del correspondiente POM en agitación por diferentes períodos de tiempo (RGOPOM) y ii) condiciones hidrotérmicas para la incorporación y/o reducción simultánea, en donde se ensayó la síntesis de los materiales híbridos a partir de la reducción del GO en presencia de una disolución del POM (reducción e incorporación simultánea, nomenclatura: HT-CRGOPOM),

y por otro lado, un método “mixto” a partir de una mezcla de POM con un óxido de grafeno previamente reducido por vía química (nomenclatura: HT-CRGOXPOM). Los resultados obtenidos mostraron que el primer método no era factible para la incorporación del POM, puesto que la cantidad incorporada era muy baja 0,04 mmol PMo_{12} /g de CRGO (Capítulo III Apartado 3.3.1); sin embargo, la concentración de POM en los híbridos obtenidos de la incorporación hidrotérmica fueron muy positivos, tanto los materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación del POM en el GO previamente reducido por vía química (HT-CRGOXPOM) como el obtenido a partir de la reducción e incorporación simultánea (HT-RGOPOM) presentan una Cf cercana a 0,20 mmol POM/g de GO, resultados que fueron presentados en el Capítulo III. En el siguiente apartado se discuten las características químicas de estos materiales.

4.4.2.1. Análisis Termogravimétrico

La estabilidad térmica de los materiales híbridos sintetizados, así como el cálculo de la cantidad de POM incorporada en la matriz del GO, discutido en el Capítulo III, se determinaron a partir de las medidas de análisis termogravimétrico empleando una atmósfera oxidante y alcanzando una temperatura máxima de 900 °C.

La Figura 4.69A compara los termogramas para los materiales híbridos HT-CRGO10 PMo_{12} -1-1440-120 (método “mixto”) y HT-RGOP Mo_{12} -1-1440-120 (reducción e incorporación simultánea). En general, se observan tres procesos de pérdida de masa asociados respectivamente a la pérdida de agua adsorbida que ocurre a temperaturas inferiores a los 150 °C, la descomposición de la materia orgánica entre los 300 – 700 °C y finalmente la descomposición del PMo_{12} a temperaturas superiores de los 750 °C. En la zona de los 700 – 750 °C se observa una zona de estabilidad asociada a la cantidad de PMo_{12} incorporado, para estos materiales híbridos la Cf es de 0,20 mmol PMo_{12} /g GO (HT-CRGO10- PMo_{12} -1-1440-120) y de 0,20 mmol PMo_{12} /g GO (HT-RGOP Mo_{12} -1-1440-120). Por su parte, la Figura 4.69B, que corresponde a la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura, muestra que el proceso de descomposición de la materia orgánica del híbrido HT-CRGO10 PMo_{12} -1-1440-120 difiere del observado para el material de partida (Figura 4.63) ya que presentan una señal ancha conformada por una banda estrecha y dos bandas de menor intensidad, a diferencia de una única señal observada en el material de partida (RGO10), lo cual es debido a la formación de nuevos grupos oxigenados en el material de carbón producto de la incorporación del POM, como ha sido previamente discutido para los materiales híbridos con AC (Figura 4.2 y 4.3). Adicionalmente, para este mismo material híbrido se observa un desplazamiento de la $T_{\text{máx}}$ de descomposición (469 °C) hacia temperaturas más elevadas con respecto al material de partida (423 °C). Del mismo modo el híbrido HT-RGOP Mo_{12} -1-1440-120 presenta un $T_{\text{máx}}$ de 593 °C, un valor superior al observado para el material de partida GO (530 °C) y el HT-RGO (426 °C). El material HT-RGO corresponde a una muestra de control de GO reducido bajo condiciones hidrotermales sin POM.

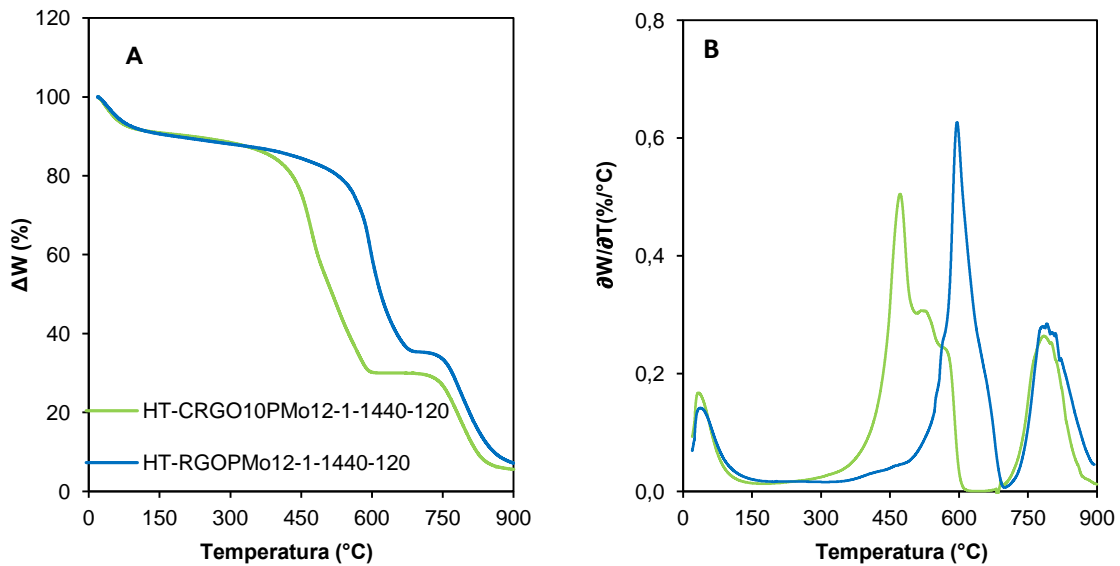


Figura 4.73 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos: HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120 y HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

El análisis termogravimétrico también se realizó para los materiales híbridos obtenidos a partir de la síntesis hidrotérmica de la suspensión de GO y los heterovolframatos, PW₁₂ y SiW₁₂, Figura 4.70. El termograma de estos materiales híbridos (Figura 4.70A) muestra tres zonas de pérdida de masa, las cuales corresponden a la pérdida de agua (< 150 °C), un segundo paso alrededor de los 190 - 220 °C atribuido a la descomposición parcial de la materia orgánica asociado a grupos oxigenados más lábiles y finalmente la descomposición total de la materia orgánica. A partir de los 700 °C se observa una zona estable que corresponde a la cantidad de heteropolianión incorporado, para estos materiales híbridos HT-RGOPW₁₂-1-1440-120 y HT-RGOSiW₁₂-1-1440-120 la Cf es de 0,16 mmol PW₁₂/g GO y 0,12 mmol SiW₁₂/g, respectivamente.

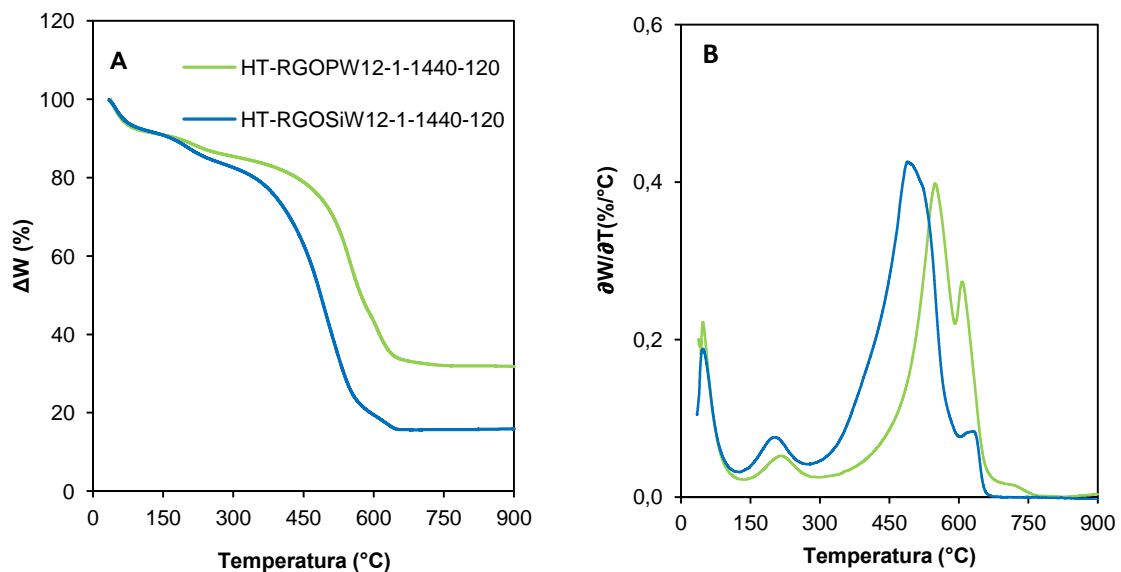


Figura 4.74 (A) Termograma y (B) derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de los materiales híbridos HT-RGOPOM-1-1440-25, donde POM: $PW_{12} - SiW_{12}$. Flujo de aire: 25 mL/min. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

Esta diferencia en cuanto a las temperaturas de descomposición y a la presencia de la pérdida de masa en torno a los 200 °C puede ser explicada una vez más por el elevado poder oxidante del anión PMo_{12} en comparación con los otros heteropolianiones estudiados, donde a pesar que el proceso de reducción/incorporación ocurre de manera satisfactoria se observa la presencia una mayor concentración de grupos oxigenados, la estimación de esta concentración de grupos oxigenados se realizó mediante medidas de XPS.

4.4.2.2. Espectroscopia Raman

Una forma de conocer los cambios estructurales de los materiales de carbono es la espectroscopia Raman, la cual es ampliamente utilizada en el estudio de las propiedades del grafeno. En la Figura 4.71 se comparan los espectros Raman de los materiales híbridos HT-CRGO10 PMo_{12} -1-1440-120 y HT-RGOP Mo_{12} -1-1440-120 en donde se puede apreciar la presencia de dos picos correspondientes a las bandas D (1353 cm^{-1}) y G (1590 cm^{-1}). Esta última está asociada modos vibracionales de los átomos de carbono sp^2 con una estructura ordenada, mientras que la banda D está asociadas a los extremos de las láminas de grafeno, a los defectos y al carbón desordenado. La proporción de las intensidades de ambas bandas está asociada al grado de desorden de la estructura de los materiales de carbono.

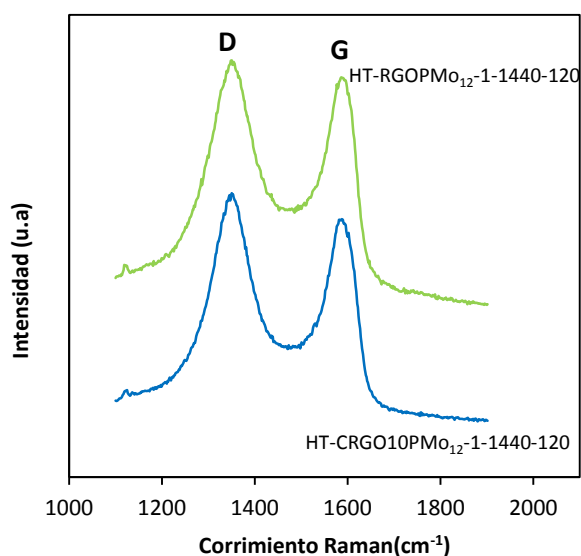


Figura 4.75 Espectros de Raman de los materiales híbridos: HT-CRGO10 PMo_{12} -1-1440-120 y HT-RGOP Mo_{12} -1-1440-25.

Las intensidades relativas (I_D/I_G) para los materiales obtenidos tras el tratamiento hidrotérmal para la incorporación del anión PMo_{12} son de: 1,07 para HT-RGO10 PMo_{12} -1-1440-120 y 1,10 para el híbrido HT-RGO10 PMo_{12} -1-1440-120, valores superiores a los obtenidos para los materiales de partida (Apartado 4.1.1.3). Este aumento de las intensidades relativas en la relación de las bandas D/G sugiere un aumento del tamaño promedio de las regiones con hibridación sp^3 en ambos materiales híbridos.

4.4.2.3. Valoraciones Potenciométricas

Durante el proceso de incorporación de los aniones POM en los diferentes sustratos de GO y RGO las disoluciones de los materiales con PMo_{12} presentaban una coloración azul/verde, mientras que en el caso de los materiales con SiW_{12} o PW_{12} no se observó cambio de coloración. Este cambio de coloración se debe a la reducción parcial del Mo(VI) a Mo(V) en el PMo_{12} y se ha observado en todos los híbridos obtenidos a partir de este heteropolianión, tal y como se ha discutido previamente en los Apartados 4.1.1.3 (AC PMo_{12}) y 4.2.4 (MWNT's-I PMo_{12}). Mediante valoraciones potenciométricas y medidas de IPC-OES se calculó el porcentaje de Mo(V) en las disoluciones de HT-CRGO10 PMo_{12} -1-1440-120: $16 \pm 2 \%$ y HT-RGOP PMo_{12} -1-1440-120: $18 \pm 2 \%$. Estos valores coinciden con los calculados para los otros materiales híbridos de AC ($18 \pm 2 \%$ Mo(V)) y MWNT's ($15 \pm 2 \%$ Mo(V)). Con este resultado, se termina de confirmar que la reducción del PMo_{12} durante su proceso de incorporación a los diferentes carbones es sólo parcial. Esto apunta a que la causa de esta reducción sea la reacción del PMo_{12} con defectos, sitios o grupos funcionales disponibles y fácilmente oxidables presentes en cada carbón y que son claramente minoritarios en comparación con las concentraciones de PMo_{12} empleadas. De hecho, el uso aparente de un exceso de PMo_{12} en comparación con los grupos oxidables de los carbones nos brinda la oportunidad de determinar la concentración de este tipo de grupos oxidables para cada carbón y permite proponer un método complementario de análisis para la caracterización de carbones, si bien éste no es uno de los objetivos de esta Tesis.

4.4.2.4. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X

El entorno químico de los materiales híbridos sintetizados se estudió a partir de las medidas de XPS, analizando los elementos carbono, molibdeno y wolframio. Las medidas de XPS se realizaron en la superficie del disco del electrodo de cada uno de los materiales.

En la Figura 4.72 se presenta el espectro de XPS para los híbridos HT-CRGO10 PMo_{12} -1-1440-120 y HT-RGOP PMo_{12} -1-1440-120 en la región de la señal de C-1s. Los espectros están conformados con la contribución de cuatro señales relacionadas con diferentes tipos de enlace C-C o C-O. Se observa claramente que las intensidades relativas son diferentes en las dos muestras.

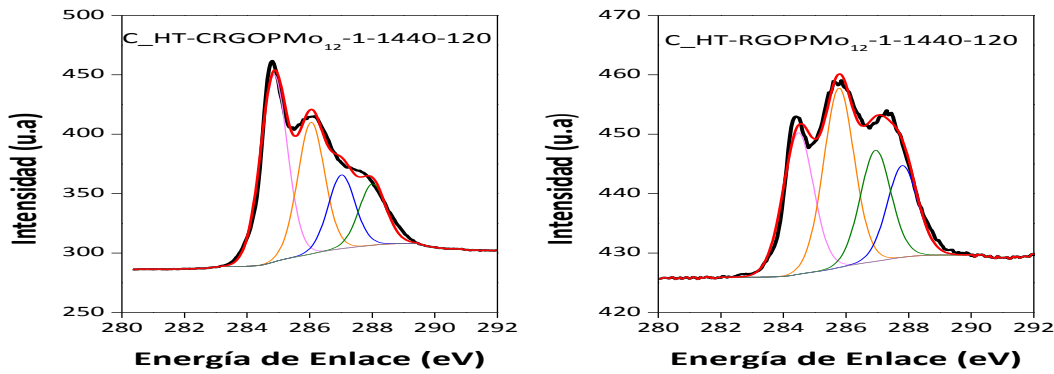


Figura 4.76 Espectro de XPS C-1s para los materiales HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120 y HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120.

En la Tabla 4.35 se resumen las diferentes concentraciones para la señal de C-1s de las medidas de XPS para cada uno de los materiales híbridos. Al comparar los datos experimentales de los materiales híbridos con los obtenidos para el material de partida (CRGO10) y la muestra control (HT-RGO), Tabla 4.34, se observa una disminución de la concentración porcentual en todos los enlaces carbono-oxígeno. Esta disminución de la concentración de los enlaces relacionados con grupos oxigenados indica que durante el proceso de incorporación ocurre una reducción del material de carbón debida a la presencia del heteropolianión, siendo más notoria en el caso del material HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120 que en el material HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120, lo cual es de esperar ya que en el primero hemos realizado una reducción previa del GO mientras que en el segundo se parte del GO con una elevada concentración de oxígeno (42,6 % O para el GO y 22,9 % O para el CRGO10, determinado por análisis elemental).

Tabla 4.35 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal C-1s en los materiales híbridos HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120 y HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120.

Señal	HT-CRGO10PMo ₁₂ -1-1440-120		HT-RGOPMo ₁₂ -1-1440-120	
	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)
C-C	284,8	40,9	284,8	27,0
C-O	285,9	29,4	286,1	34,2
C=O	287,0	16,5	287,2	21,1
O-C=O	288,0	13,2	288,1	17,7

Del mismo modo se analizó la señal de Mo en los materiales híbridos obtenidos con la finalidad de cuantificar la cantidad de Mo reducido durante el proceso de incorporación y confirmar los resultados presentados a partir de las valoraciones potenciométricas. En la

Figura 4.73 se presentan los espectros obtenidos de la medida de la señal de Mo por XPS, en ellos se observan la contribución de cuatro señales provenientes del Mo(VI) y Mo(V).

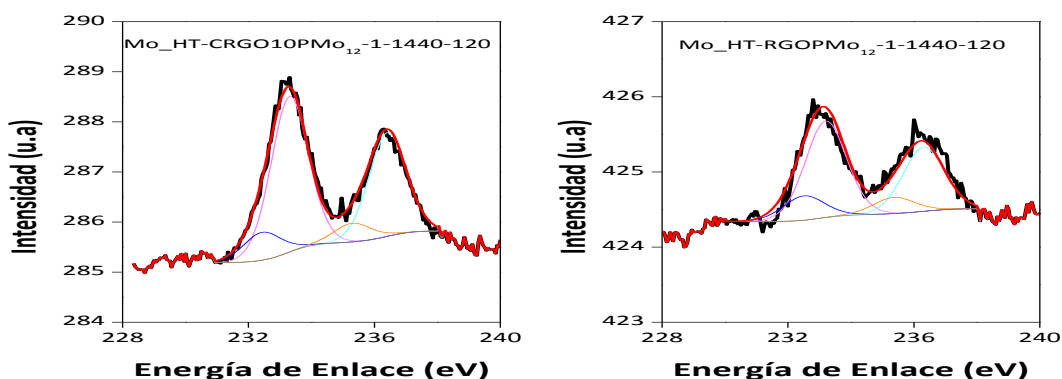


Figura 4.77 Espectro de XPS Mo-3d para los materiales HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120 y HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120.

En la Tabla 4.36 se muestran los valores de las concentraciones de cada una de las contribuciones a la señal del Mo-3d para cada material híbrido así como la energía de enlace asociada a dicha contribución. Para el híbrido HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120 el porcentaje de Mo(VI) es de 15,2 % mientras que para el híbrido HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120 es de 20,2 %, una diferencia muy pequeña si se tiene en cuenta las diferencias en los materiales de carbono de partida.

Tabla 4.36 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal Mo-3d en el material híbrido HT-RGO10PMo₁₂-1-1440-120 y HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120.

Señal	HT-RGO10PMo ₁₂ -1-1440		HT-GOPMo ₁₂ -1-1440	
	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)
Mo(V) 3d _{5/2}	232,3	9,1	232,5	12,1
Mo(V) 3d _{3/2}	235,2	6,1	235,7	8,1
Mo(VI) 3d _{5/2}	233,2	50,9	233,2	47,9
Mo(VI) 3d _{3/2}	236,3	33,9	236,3	31,9

Estos valores coinciden con los encontrados a partir de las valoraciones potenciométricas. Si se consideran todos los materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación del PMo₁₂ las diferencias entre los porcentajes de Mo(V) son muy pequeñas a pesar de ser materiales provenientes de la reacción con diferentes tipos de materiales de carbono, lo que indica que la oxidación del Mo es independiente del proceso de incorporación.

Por otro lado, se realizaron las medidas de XPS para los materiales híbridos de los polioxometalatos PW_{12} y SiW_{12} obtenidos a partir de la técnica hidrotérmal con GO, Figura 4.78. Al realizar la deconvolución de la señal C-1s para estos materiales, se observa que las contribuciones de los diferentes enlaces de Carbono son diferentes que las obtenidas para el material híbrido sintetizado bajo las mismas condiciones pero empleando PMo_{12} . La señal que se ve modificada es la correspondiente a los enlaces O-C=O de ácidos carboxílicos por la señal C-O-C de enlaces tipo carbonilos/quinonas.

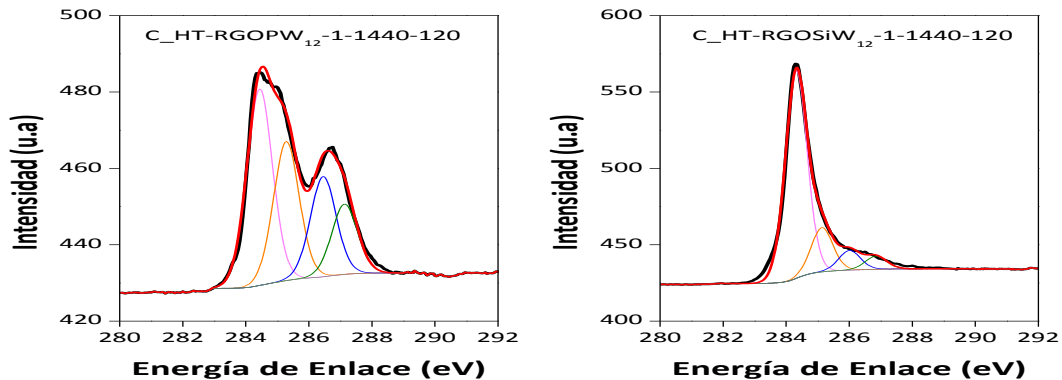


Figura 4.78 Espectro de XPS C-1s para los materiales HT-RGOPW₁₂-1-1440-120 y HT-RGOSiW₁₂-1-1440-120.

La Tabla 4.37 resume las concentraciones porcentuales de cada una de las contribuciones a la señal C-1s de los materiales híbridos HT-RGOPW₁₂ y HT-RGOSiW₁₂. Se observa un aumento de la concentración de enlaces C-C y por consiguiente una disminución en todos los enlaces del tipo C-O, en comparación con el material de partida HT-RGO (Tabla 4.34) y el híbrido HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120 (Tabla 4.35); lo que parece indicar que el proceso de reducción del óxido de grafeno que tiene lugar de forma simultánea a la incorporación de los POM's es más efectivo empleando los heteropolivoframatos y especialmente el SiW_{12} .

Tabla 4.37 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal C-1s en los materiales híbridos HT-RGOPW₁₂-1-1440-120 y HT-RGOSiW₁₂-1-1440-120.

Señal	HT-RGOPW ₁₂ -1-1440-120		HT-RGOSiW ₁₂ -1-1440-120	
	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)	Energía de enlace (eV)	Conc. (%)
C-C	284,8	38,8	284,8	72,9
C-O	285,6	27,5	285,6	15,6
C-O-C	286,9	19,7	286,5	6,9
C=O	287,5	14,0	287,5	4,6

Se analizó la señal de W-4f en los híbridos obtenidos a partir del PW_{12} y SiW_{12} para comprobar el estado de oxidación del metal. En la Tabla 4.38 se muestran los valores de la señal W-4f, la cual está conformada por dos bandas asociadas al estado de oxidación +6. Este comportamiento se corresponde con lo observado en todos los materiales híbridos de los aniones PW_{12} y SiW_{12} con los sustratos AC (Tabla 4.8 y 4.10) o MWNT's-I (Tabla 4.31).

Tabla 4.38 Energías de enlace y concentraciones de las contribuciones a la señal W-4f en las muestras de HT-GOXW₁₂-1-1440.

Señal	HT-GOPW ₁₂ -1-1440		HT-GOSiW ₁₂ -1-1440	
	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)	Energía de enlace (eV)	Concentración (%)
W ⁺⁶ 4f ^{5/2}	38,2	45,6	37,9	44,9
W ⁺⁶ 4f ^{7/2}	36,0	54,4	35,8	55,1

donde X es P o Si.

De los resultados obtenidos a partir de las medidas de XPS se concluye que reducción y simultánea incorporación de los aniones POM es tan efectiva como la vía de reducción previa y posterior incorporación, puesto que las concentraciones de los enlaces del tipo C-O son muy parecidas. Por otro lado, los resultados indican que el empleo de los aniones PW_{12} y SiW_{12} favorecen el aumento de la concentración de enlaces C-C lo que se relaciona con una disminución de los grupos funcionalizados presentes en la matriz del GO reducido, sería necesario un estudio más detallado para llegar a conclusiones más precisas sobre este tema.

4.4.2.5. Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución.

La morfología de los materiales híbridos obtenidos se estudio empleando técnicas de microscopía electrónica. El uso de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución permitió observar la distribución de los heteropilaniones en la matriz del GO reducido, el tamaño de estos nanoclusters es alrededor de 0,8 nm.

La Figura 4.79 corresponde a las micrografías de los materiales híbridos: (A) HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120, (B) HT-RGOPMo₁₂-1-1440-120, (C) HT-RGOPW₁₂-1-1440-120 y (D) HT-RGOSiW₁₂-1-1440-120. En las diferentes micrografías se observa una distribución homogénea y la ausencia de aglomerados de los nanoclusters de POM, señalados en colores, dentro de la matriz del óxido de grafeno reducido.

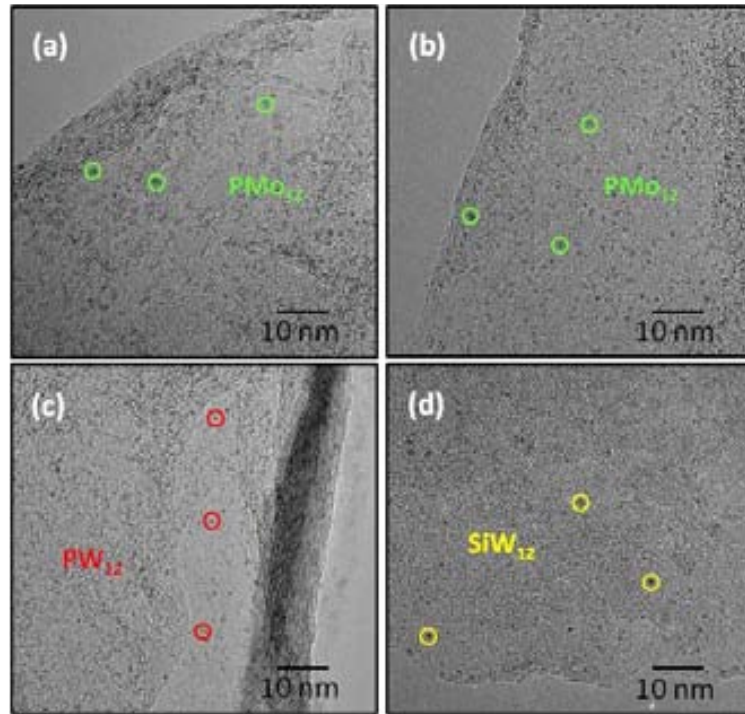


Figura 4.79 Imágenes HR-TEM de los materiales híbridos: (A) HT-CRGO10PMo₁₂-1-1440-120; (B) HT-RGPMo₁₂-1-440-120; (c) HT-RGOPW₁₂-1-1440-120 y (d) HT-RGOSiW₁₂-1-1440-120.

Mediante el uso de un espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) acoplado al HR-TEM se comprobó que las nanopartículas observadas corresponden al POM incorporado. En la Figura 4.80 se presentan los espectros obtenidos para cada una de las micrografías presentadas en la Figura 4.79. La señales de los metales Mo y W son representados en rojo, las otras señales observadas corresponden a los elementos C,O y Cu del GO reducido y la rejilla empleada, respectivamente.

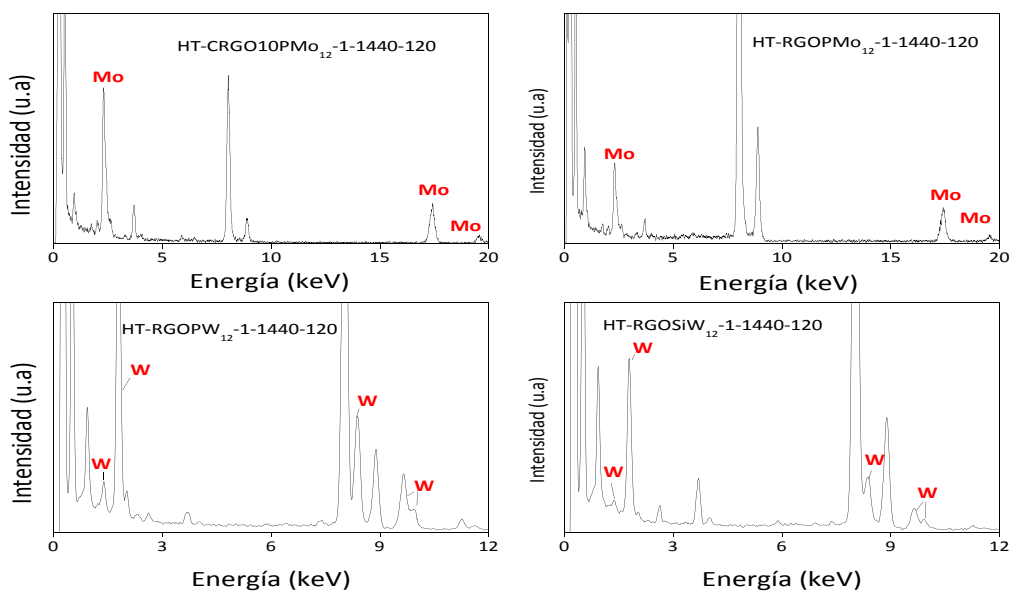


Figura 4.80 Espectro de EDX de los materiales híbridos HT-CRGO10PMO₁₂-1-1440-120 y HT-RGOPOM-1-1440-120, donde POM: PMO₁₂ – PW₁₂ – SiW₁₂.

La observación por HR-TEM y el análisis por EDX muestran que los nanoclusters de POM se distribuyen de manera uniforme en la matriz del GO durante el proceso de incorporación hidrotérmica.

4.4.2.6. Difracción de Rayos X

En la Figura 4.77 se presentan los difractogramas de los materiales (A) CRGO10, PMO₁₂ y del híbrido HT-CRGO10PMO₁₂-1-1440-120; (B) GO, HT-RGO, PMO₁₂ y el híbrido HT-RGOPMO₁₂-1-1440-120. El difractograma correspondiente al CRGO10 y al HT-RGO son típicos de materiales de carbono de estructura desordenada, con picos extremadamente anchos característicos de dispersión difusa de los rayos X. Esta estructura se mantiene tras de la incorporación del PMO₁₂ como muestra los difractogramas correspondientes a sus respectivos materiales híbridos, en donde no hay rastro de picos bien definidos (ni siquiera anchos) correspondientes a una fase microcristalina como la del PMO₁₂ puro (centro). En los difractogramas de los híbridos también se puede adivinar un pico extremadamente ancho en torno a los 9 ° (ángulo 2θ), ausente en el difractograma del CRGO10 y HT-RGO original, que coinciden con la señal más intensa del difractograma del PMO₁₂ (área sombreada). Dicho pico podría ser el resultado de dispersión difusa por parte del PMO₁₂ o incluso estar asociado a algún cambio de estructura u orden local de los RGOs tras la incorporación del PMO₁₂. En todo caso, como una curiosidad, en caso de tratarse de una señal del PMO₁₂ hemos calculado cuál sería el tamaño de cristalita de la fase difractante mediante la conocida fórmula de Scherrer (Ecuación XX, Capítulo II), donde valores de: λ= 1,5418 Å; β_{1/2}= 4° (0,6 radianes) y 2θ: 7° dan lugar a un valor de D_p de 2,3 nm. Es decir, un pico de tal anchura indicaría la “cristalización” del polioxometalato en grupos de dos o tres aniones como máximo. Este tipo de aglomeración mínima de los heteropolianiones no se puede descartar con las imágenes de TEM que hemos podido registrar. Sin embargo, tanto la microscopía electrónica como la difracción de rayos X descartan por completo que se de cristalización o segregación de la fase inorgánica en el híbrido.

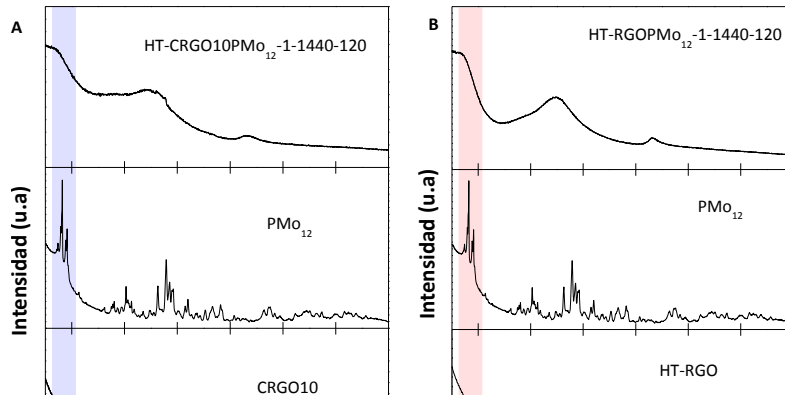


Figura 4.81 Difractograma de los materiales: (A) CRGO10, PMo_{12} , HT-CRGO10 PMo_{12} -1-1440-120 y (B) HT-RGO, PMo_{12} , HT-RGOP Mo_{12} -1-1440-120.

4.4.2.7. Adsorción Física de Gases

Finalmente, se estudiaron las propiedades texturales de los materiales híbridos obtenidos de la reducción e incorporación simultánea de los HT-RGOPOM-1-1440-120 y del HT-GO (para comparación) empleando la técnica de adsorción de gases N_2 (-196 °C) y CO_2 (25 °C).

En la Figura 4.82A se presentan las isothermas de adsorción de N_2 del HT-GO y los respectivos materiales híbridos HT-RGOPOM-1-1440-120, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} . Se observa que el incremento del volumen adsorbido a bajas presiones relativas no es muy marcado, lo cual indica que el material no posee una elevada estructura porosa; por otro lado, al ir aumentando la presión relativa aumenta el volumen adsorbido lo cual puede estar asociado a que el material en estudio tiene elevada meso y macroporosidad. Por su parte, el ciclo de histéresis es característico de poros formados por dos placas paralelas.

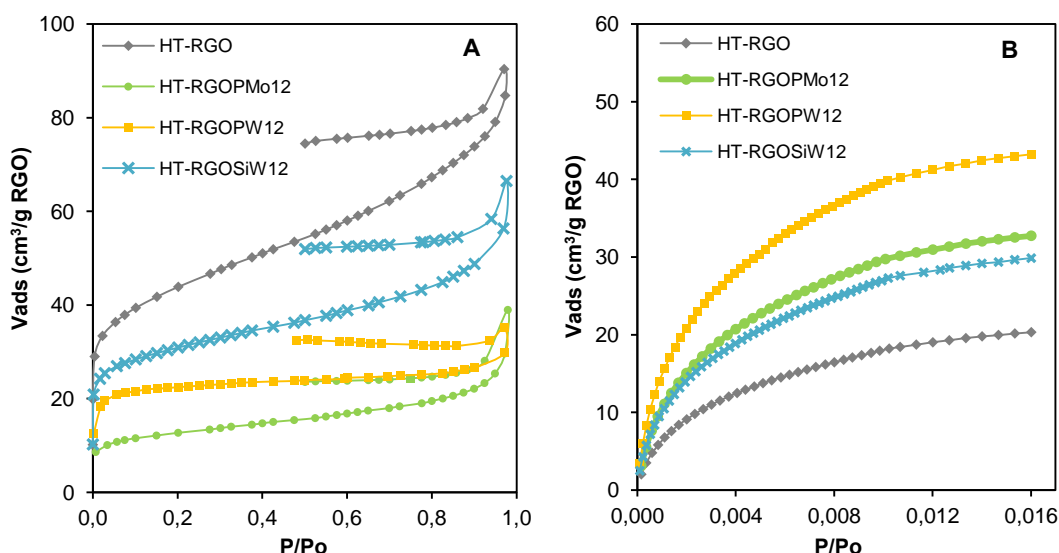


Figura 4.82 Isothermas de adsorción de (a) N_2 y (b) CO_2 para el material HT-GO.

En la Tabla 4.39 se resumen las propiedades texturales obtenidas de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 mediante la aplicación de los modelos matemáticos de BET y DR. Se observa que todos los materiales de la serie HT-GO presentan unos valores bajos en las propiedades texturales determinados a partir de la isoterma de N_2 . Sin embargo, la presencia de los aniones POM's disminuye mucho más estos valores en comparación con el material sin POM. Esta tendencia ha sido la observada en los otros materiales de carbono presentados en este trabajo.

Tabla 4.39 Resumen de las características texturales de los materiales: HT-RGO y HT-RGOPOM-1-1440-120, donde POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12} .

HÍBRIDO	N_2					CO_2			
	S_{BET} (m^2/g)	$S_{MICRO-N_2}$ (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)	V_{0-N_2} (cm^3/g)	$S_{MICRO-CO_2}$ (m^2/g)	V_{0-CO_2} (cm^3/g)	L_0 (nm)	$V_{N_2-CO_2}$ (cm^3/g)
HT-RGO	154	99	0,13	0,07	0,06	288	0,11	0,80	-0,05
HT-RGOPMo ₁₂ -1-1440-120	72	43	0,10	0,07	0,03	475	0,19	0,80	-0,16
HT-RGOPW ₁₂ -1-1440-120	120	73	0,07	0,01	0,06	639	0,24	0,76	-0,18
HT-RGOSiW ₁₂ -1-1440-120	129	92	0,13	0,07	0,06	443	0,16	0,76	-0,10

Al observar los resultados presentados a partir de la isoterma de CO_2 , las propiedades texturales son mucho mayor. Al igual que en los otros casos estudiados de los diferentes materiales de carbono, la presencia de los aniones POM aumentan el valor del área $S_{MICRO-DR}$ y V_{CO_2} lo cual es explicado a que estos nanoclusters ocupan poros más anchos, dejando espacios que pueden ser ocupados por la molécula de CO_2 .

La Figura 4.83 muestra la relación de las diferentes propiedades texturales de los materiales híbridos de la serie HT-RGOPOM-1-1440-120 en función de la concentración final de POM incorporado. En líneas generales, los resultados obtenidos coinciden con los presentados previamente para los materiales híbridos de la serie con AC y MWNT's donde la incorporación del POM disminuye las áreas superficiales SBET y Smicro-N2. Del mismo modo el área Smicro-CO2 aumenta con la incorporación de los aniones de POM.

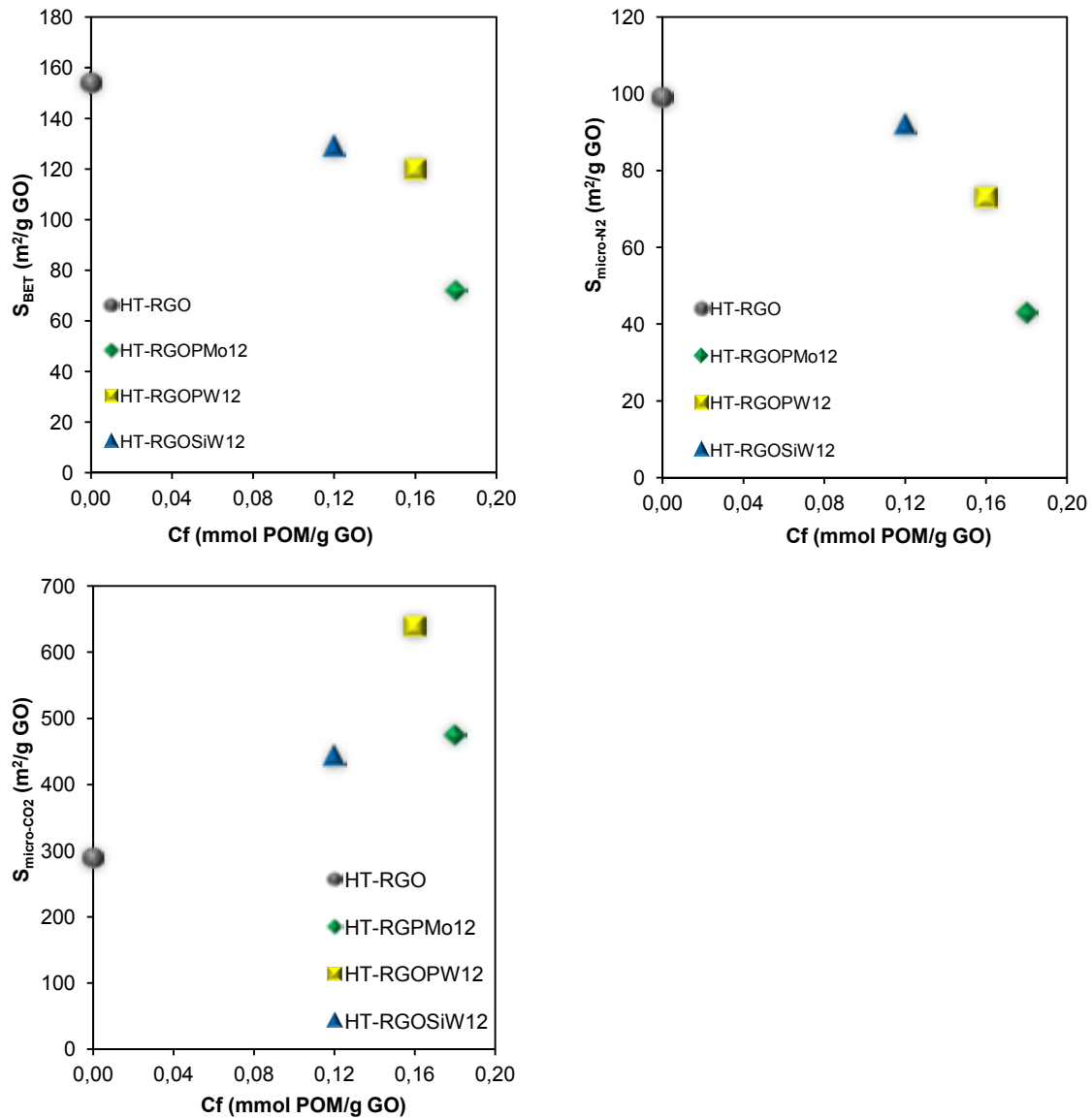


Figura 4.83 Relación de las propiedades texturales del HT-RGO y los materiales híbridos HT-RGOPOM-1-1440-120 en función de la concentración final de POM incorporado (mmol POM/g GO), donde POM: PMo₁₂ – PW₁₂ – SiW₁₂.

4.4. Conclusiones

De los resultados experimentales obtenidos en este Capítulo se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- El análisis termogravimétrico indica que la incorporación de los POM desplaza hacia temperaturas inferiores el proceso de combustión de la materia orgánica, siendo este efecto más notorio en los híbridos con PMo_{12} . Por otro lado, este proceso de descomposición ocurre de forma escalonada lo que indica la presencia de grupos diferentes grupos funcionalizados en la matriz de los materiales de carbono producto de la incorporación de los POM's.
- Los espectros de Infrarrojo corroboran la presencia de los POM's en la estructura de los materiales de carbono debido a las señales entre $1200 - 650 \text{ cm}^{-1}$ asociadas a las estructuras de Keggin. Asimismo, se observó la formación de enlaces C-O después de la incorporación de los POM's debido a la oxidación del AC por la presencia del POM.
- El estudio de la superficie de los materiales híbridos por XPS indican un aumento de enlaces tipo C-O en la región de C-1s confirmando lo observado por FT-IR. De la misma manera se estudió la señal del enlace Mo-3d en donde se confirma la presencia de Mo^{+5} y Mo^{+6} , siendo las concentraciones de estos elementos iguales para materiales híbridos obtenidos a diferentes tiempos de reacción. Del estudio de la señal W-4f solo se evidencia la presencia del estado de oxidación +6.
- Las valoraciones potenciométricas empleadas para la determinación de la cantidad de Mo reducido indican que alrededor de un $20 \pm 2 \%$ es la cantidad presente de Mo^{+5} en las disoluciones remanentes del proceso de incorporación en todas las matrices de carbón empleado.
- Los POM se distribuyen homogéneamente en la estructura del AC, observado a partir de los resultados por SEM-EDX y XRD.
- La incorporación de los POM se ve limitada por la presencia de grupos funcionalizados oxigenados, especialmente del tipo ácidos carboxílicos. Por otro lado, la presencia de grupos básicos no favorecen la incorporación del anión de POM en la matriz del AC.
- La incorporación de los POM toma lugar en la zona de los supermicroporos del AC. Los resultados del análisis de adsorción de gases indican que a medida que aumenta la concentración de POM disminuyen los valores de las propiedades texturales del AC, a excepción de los valores que corresponden al área de ultramicroporosidad determinada por la isoterma de CO_2 en donde los valores del área microporosa aumenta cuando la cantidad incorporada de POM se incrementa, debido a que los POM se localizan en las zonas de microporosidad ancha aumentando así los valores de microporosidad estrecha.
- La reducción del óxido de grafeno a partir del tratamiento con hidracina presenta un mayor ordenamiento de las capas de grafeno que el obtenido a partir de la técnica hidrotermal, sin embargo los resultados obtenidos por ambas técnicas son comparables en cuanto a la composición estructural.

APÉNDICE I. CARACTERIZACIÓN DEL GO.

El material de partida para la serie de óxido de grafeno reducido – polioxometalatos fue el óxido de grafeno (GO) sintetizado mediante el método de Hummers modificado descrito en el Capítulo II, obteniéndose una suspensión marrón de densidad aproximada de 10 mg de GO/mL de suspensión, Figura S1a.

En la figura S1b se presenta una imagen de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) del GO sintetizado (dilución 1:10 empleando como sustrato mica), en ella se puede observar que el material presenta una morfología laminar de diferentes tamaños, el perfil de altura de la imagen mostro que el grosor promedio de las láminas de óxido de grafeno fue cerca de 2,3 nm. En la literatura se ha reportado que el valor aproximado para una lámina de óxido de grafeno hidratada es de 1,0 – 1,3 nm [34], [35] y que a medida que aumenta el número de capas este valor de incrementa linealmente [36], lo que implica que el óxido de grafeno que empleamos como material de partida está formado por dos capas aproximadamente.

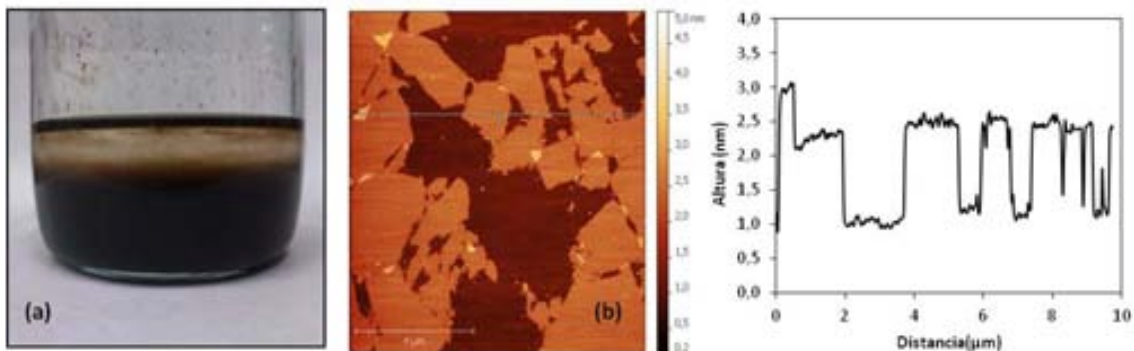


Figura S1 (a) Imagen suspensión de GO sintetizado (10 mg/mL susp.); (b) Imagen de AFM de suspensión de GO (1mg/mL susp.) depositada sobre un sustrato de mica y el correspondiente perfil de altura (derecha).

Referencias.

- [1] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M. M. Bettahar, S. Launay, and M. Fournier, "Catalysis by 12-Molybdophosphates," *J. Catal.*, vol. 164, pp. 16–27, 1996.
- [2] I. V. Kozhevnikov, "Advances in Catalysis by Heteropolyacids," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 56, no. 9, pp. 811–825, 1987.
- [3] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, and R. Thouvenot, "Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure," *Inorg. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 207–216, Jan. 1983.
- [4] K. Eguchi, Y. Toyozawa, K. Furuta, N. Yamazoe, and T. Seiyama, "AN INFRARED STUDY OF THE REDUCTION OF TRIPOTASSIUM DODECAMOLYBDOPHOSPHATE WITH HYDROGEN," *Chem. Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 1253–1256, 1981.
- [5] M. Akimoto and E. Echigoya, "IR AND X-RAY DIFFRACTION STUDIES ON AMMONIUM SALTS OBTAINED FROM ELECTROLYTICALLY REDUCED 12-HETEROPOLYMOLYBDATE ANIONS," *Chem. Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 1759–1762, 1981.
- [6] N. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, and M. Misono, "Catalysis by Heteropoly Compounds," *J. Catal.*, vol. 392, pp. 384–392, 1983.
- [7] M. Kozik, C. F. Hammer, and L. C. W. Baker, "Direct determination by tungsten-183 NMR of the locations of added electrons in ESR-silent heteropoly blues. Chemical shifts and relaxation times in polysite mixed-valence transition metal species," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 10, pp. 2748–2749, May 1986.
- [8] Y. Guo, Y. Wang, C. Hu, Y. Wang, and E. Wang, "Microporous Polyoxometalates POMs/SiO₂ : Synthesis and Photocatalytic Degradation of Aqueous Organochlorine Pesticides," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 16, pp. 3501–3508, 2000.
- [9] K. Checkiewicz, G. Zukowska, and W. Wieczorek, "Synthesis and Characterization of the Proton-Conducting Gels Based on PVdF and PMMA Matrixes Doped with Heteropolyacids," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 379–384, 2001.
- [10] J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, and R. Torregrosa, "Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons," *Langmuir*, vol. 3, no. 1, pp. 76–81, Jan. 1987.
- [11] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, and A. Linares-Solano, "Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption," *Langmuir*, vol. 12, no. 11, pp. 2820–2824, Jan. 1996.

- [12] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, and A. Linares-Solano, "CO₂ As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons," *Langmuir*, vol. 14, no. 16, pp. 4589–4596, Jul. 1998.
- [13] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, S. Parres-Esclapez, and J. a. Maciá-Agulló, "Influence of microporosity of activated carbons as a support of polyoxometalates," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, no. 3, pp. 440–446, Nov. 2008.
- [14] M. S. Kaba, I. K. Song, D. C. Duncan, C. L. Hill, and M. a. Barteau, "Molecular Shapes, Orientation, and Packing of Polyoxometalate Arrays Imaged by Scanning Tunneling Microscopy," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 3, pp. 398–406, Feb. 1998.
- [15] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, and J. Orfao, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 9, pp. 1379–1389, 1999.
- [16] J. L. Figueiredo and M. F. R. Pereira, "The role of surface chemistry in catalysis with carbons," *Catal. Today*, vol. 150, no. 1–2, pp. 2–7, Feb. 2010.
- [17] W. M. A. W. Daud and A. H. Houshamnd, "Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 267–279, May 2010.
- [18] J. Jaramillo, P. M. Álvarez, and V. Gómez-Serrano, "Oxidation of activated carbon by dry and wet methods," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1768–1775, Nov. 2010.
- [19] H. T. Gomes, S. M. Miranda, M. J. Sampaio, A. M. T. T. Silva, and J. L. Faria, "Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation," *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 153–158, Apr. 2010.
- [20] M. F. R. Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, "Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 4, pp. 811–821, 2003.
- [21] A.-N. A. El-Hendawy, "Influence of {HNO₃} oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 4, pp. 713–722, 2003.
- [22] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 11, pp. 1480 – 1482, 1997.
- [23] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin, "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 15, p. 2421, 2000.
- [24] E. Frackowiak and F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 6, pp. 937–950, 2001.
- [25] A. K. Cuentas-Gallegos, R. Martínez-Rosales, M. E. Rincón, G. A. Hirata, and G. Orozco, "Design of hybrid materials based on carbon nanotubes and polyoxometalates," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 29, no. 1, pp. 126–133, Oct. 2006.

- [26] A. K. Cuentas-Gallegos, R. Martínez-Rosales, M. Baibarac, P. Gómez-Romero, and M. E. Rincón, "Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 8, pp. 2088–2092, 2007.
- [27] T. Akter, K. Hu, and K. Lian, "Investigations of multilayer polyoxometalates-modified carbon nanotubes for electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 14, pp. 4966–4971, May 2011.
- [28] Z. Wang, D. Xu, Y. Huang, Z. Wu, L. Wang, and X. Zhang, "Facile, mild and fast thermal-decomposition reduction of graphene oxide in air and its application in high-performance lithium batteries," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 7, pp. 976–978, Jan. 2012.
- [29] S. Stankovich, D. a. Dikin, R. D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, Jun. 2007.
- [30] M. Wojtoniszak, X. Chen, R. J. Kalenczuk, A. Wajda, J. Łapczuk, M. Kurzewski, M. Drozdziak, P. K. Chu, and E. Borowiak-Palen, "Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide.," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 89, no. 2012, pp. 79–85, Jan. 2012.
- [31] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, Jul. 2007.
- [32] J. Shen, M. Shi, B. Yan, H. Ma, N. Li, and M. Ye, "One-pot hydrothermal synthesis of Ag-reduced graphene oxide composite with ionic liquid," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 21, pp. 7795–7801, 2011.
- [33] N. R. Wilson, P. A. Pandey, R. Beanland, R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, Z. Liu, K. Suenaga, J. P. Rourke, S. J. York, and J. Sloan, "Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy," *ACS Nano*, vol. 3, no. 9, pp. 2547–2556, 2009.
- [34] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 15, pp. 3342–3347, Dec. 2006.
- [35] Y. Liu, C. Liu, and Y. Liu, "Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and graphene," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 13, pp. 5513–5518, 2011.
- [36] H. Yang, H. Hu, Y. Wang, and T. Yu, "Rapid and non-destructive identification of graphene oxide thickness using white light contrast spectroscopy," *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 528–534, Feb. 2013.

