



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



CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES

Este Capítulo está dedicado al estudio del comportamiento electroquímico de los materiales híbridos sintetizados en esta Tesis Doctoral para su aplicación como electrodos en supercondensadores con doble mecanismo de almacenamiento de carga: capacitivo por parte del material de carbono producto de la formación de la doble capa eléctrica (EDLC) y faradaico debido a procesos de óxido – reducción en los polioxometalatos (POM's).

Se llevó a cabo una primera evaluación de los materiales de partida y materiales híbridos mediante voltamperometría cíclica (CV) empleando una configuración de tres electrodos, donde el material en estudio es el electrodo de trabajo, un hilo de platino es el contra-electrodo y un electrodo de Ag|AgCl (1M KCl) es el electrodo referencia. Una vez caracterizados los materiales en la configuración de tres electrodos se ensamblaron celdas simétricas en configuración "T" para evaluar su comportamiento en un sistema real como electrodos en supercondensadores. Todos los ensayos fueron realizados empleando como electrolito ácido sulfúrico, H₂SO₄, en concentración 1M. Para la preparación de los electrodos se sigue la metodología explicada en el Capítulo III de Métodos Experimentales.

Los resultados se presentan atendiendo a la matriz de carbono empleada en la preparación del material híbrido: carbón activado (AC), nanotubos de carbono multipared (MWNT's) y óxido de grafeno reducido (CRGO y HT-RGO). Cada una de estas matrices da lugar, como ya hemos visto en capítulos anteriores, a materiales híbridos con características específicas en cada caso. Las propiedades electroquímicas no son una excepción y cada tipo de híbrido presenta aspectos específicos que hemos querido destacar. De este modo, en cada sección haremos énfasis en el análisis de aspectos específicos tales como el efecto del contenido de POM en el caso de los híbridos ACPMo₁₂ o el efecto del voltaje aplicado en el caso de los híbridos ACPW₁₂ y ACSiW₁₂, que sólo en estos últimos marcan una diferencia significativa. Asimismo, los estudios realizados sobre híbridos con nanotubos o grafeno se han limitado a presentar las propiedades electroquímicas de los materiales híbridos y su comparación con los sustratos originales.

5.1. CARBÓN ACTIVADO – POLIOXOMETALATOS

La mayoría de los condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLCs) disponibles comercialmente utilizan como material del electrodo carbones activados. [1] Esto se debe fundamentalmente a que sus procesos de fabricación a gran escala son fáciles y ampliamente conocidos y, además, presentan un bajo coste. Sin embargo, los carbones activados presentan ciertas limitaciones debido precisamente a su mecanismo electrostático de almacenamiento de carga superficial. Dicho mecanismo, puramente electrofísico les confiere una alta densidad de potencia (gracias a su rápida carga y descarga) pero baja densidad de energía, en contraposición a las baterías cuyos procesos faradaicos con difusión iónica permiten acumular mucha energía pero lentamente. Para compensar estas limitaciones, se han estudiado sistemas híbridos con materiales que proporcionen pseudocapacidad producto de procesos faradaicos superficiales (típicamente nanopartículas de óxidos electroactivos). En este sentido, los POM's representan el límite nanométrico de tamaño para una especie de tipo óxido. En particular los heteropolianiones empleados en este

trabajo contienen doce iones de Mo(VI) o W(VI) todos los cuales se encuentran en la superficie del clúster molecular, que presenta un diámetro de 1 nm. Estos POMs son verdaderos modelos cuánticos de los óxidos de Mo o W, tanto desde un punto de vista estructural como funcional y su química redox, caracterizada por sucesivos procesos de reducción y reoxidación reversibles, los convierte en una alternativa ideal a las nanopartículas de óxidos metálicos electroactivos. [2], [3] Como veremos a continuación, la combinación de POMs y nanocarbones es ideal para la creación de sinergias entre ambos y la obtención de propiedades mejoradas.

5.1.1. Carbón Activado

El carbón activado (AC) empleado en este trabajo se comercializa como material de electrodo para supercondensadores y posee las características texturales idóneas para su utilización como tal, en especial: una elevada área superficial BET ($1431 \text{ m}^2/\text{g}$) y un tamaño medio de poro de 1,2 nm que facilita la accesibilidad de los iones del electrolito a la superficie del material. A continuación se presenta la caracterización electroquímica de electrodos de AC como punto de partida en el estudio de los materiales híbridos con POM's.

5.1.1.1. Voltamperometría cíclica

El estudio electroquímico en configuración de tres electrodos permite determinar las propiedades electroquímicas del electrodo de trabajo. Para ello se utilizó como técnica de caracterización la voltamperometría cíclica en donde se registra la corriente obtenida entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo cuando se aplica una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. La Figura 5.1 presenta un voltamperograma cíclico (CV) para el AC obtenido a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potenciales entre -0,2 a +1,0 V. El CV presenta la forma aproximadamente rectangular típica de materiales capacitivos, donde el mecanismo de almacenamiento de carga es producto de la doble capa eléctrica. Por otra parte, se observa un par redox en forma de dos ondas anchas en torno a los +0,2 (máximo de corriente anódica) y + 0,4 V (máximo de corriente catódica) tanto en la oxidación como en la reducción atribuida a procesos pseudocapacitivos debidos a la presencia de grupos oxigenados en la superficie del material. Si bien la intensidad de estas bandas no es muy marcada.

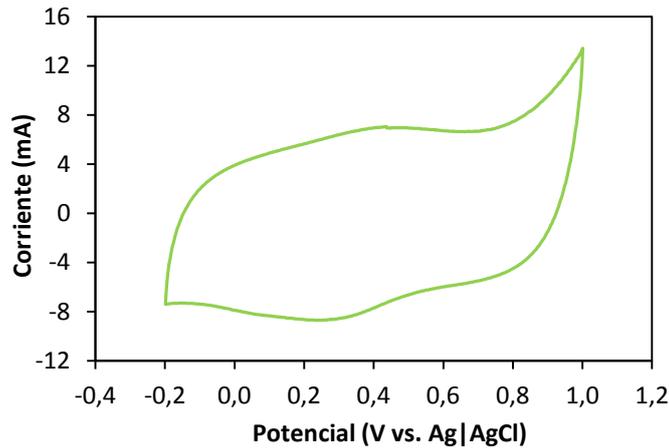


Figura 5.1 Voltamperograma cíclico para AC a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +1,0 V vs. Ag|AgCl.

La capacidad específica de este material es de 137 F/g, obtenida a partir de la integración de la zona de reducción del CV, tal y como se describe en el Capítulo II de Métodos Experimentales, Apartado 2.5.3.1, Ecuación 2.15.

5.1.1.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

La respuesta del AC como electrodo en supercondensadores se determinó a partir del ensamblaje de una celda simétrica de dos electrodos en configuración “T”. La configuración de la celda “T” permite la medida simultánea en dos y tres electrodos, para ello uno de los canales del equipo se conecta en la disposición de dos electrodos y se configura para realizar una cronopotenciometría galvanostática (Figura 5.2). Asimismo, de forma sincronizada se conecta otro canal en la disposición de tres electrodos y se opera en circuito abierto, lo que permite registrar las variaciones de potencial sufridas por los electrodos en cada momento, empleando como electrodo de referencia Ag|AgCl. En esta configuración se realizaron medidas galvanostáticas de carga – descarga a varias densidades de corriente (0,4 – 20,6 A/g). La Figura 5.2A representa un ciclo de carga – descarga de la celda a una densidad de corriente de 3,2 A/g y una ventana de potencial entre 0 – 1 V. Asimismo se representa el potencial de trabajo donde operan los electrodos positivo y negativo (curva gris, eje Y derecho en unidades de V vs Ag|AgCl). Para un sistema simétrico con electrodos de igual masa y donde sólo interviene la doble capa eléctrica el potencial total se divide igualmente en cada electrodo, tal y como es el caso del AC donde la ventana de potencial de cada electrodo es de +0,5 V indicando que la capacidad de almacenamiento de energía es la misma en cada electrodo.

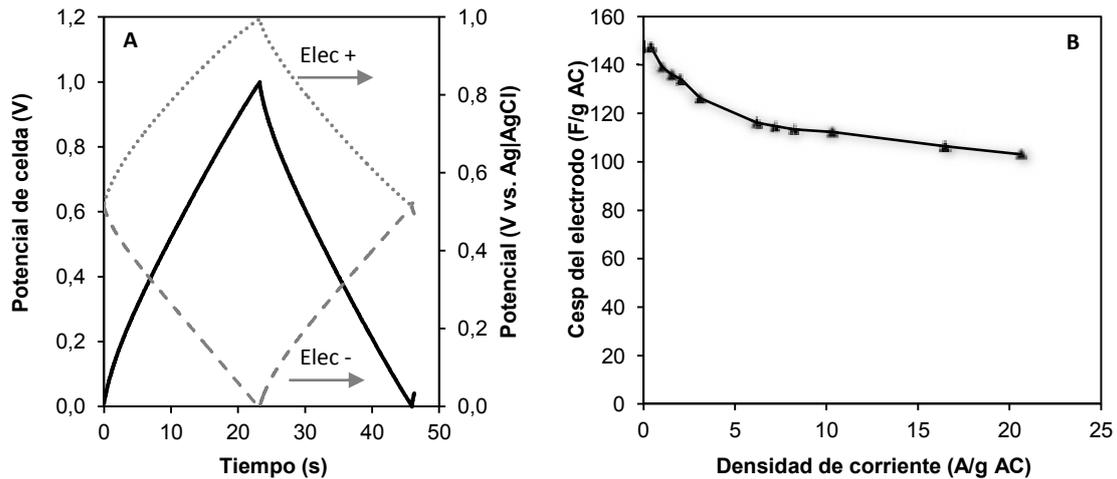


Figura 5.2 (A) Ciclo de carga – descarga para AC a una densidad de corriente de 3,2 A/g y respuesta de electrodo positivo y electrodo negativo; (B) Capacidad específica del electrodo del AC en función de la densidad de corriente.

A partir de los ciclos de carga- descarga se calcularon los valores de capacidad específica (Cesp) del electrodo (Capítulo II Apartado 2.5.3.2 Ecuación 2.16) en unidades de Faradios/g AC. La variación de la capacidad específica del electrodo en función de la densidad de corriente se muestra en la Figura 5.2B. Se observa como a densidades de corriente bajas (0,4 A/g AC) se alcanzan 148 F/g AC. Sin embargo, a medida que aumenta la densidad de corriente los valores de capacidad decrecen hasta 103 F/g AC para 20,4 A/g AC. Este comportamiento, generalmente encontrado en supercondensadores, [4] se debe a que a altas densidades de corriente los iones del electrolito no pueden acceder eficientemente a parte de los poros del material. Los valores experimentales obtenidos de la caracterización del AC coinciden con muchos de los publicados en la bibliografía, donde la capacidad específica para los carbones activados oscila típicamente entre los 40 – 140 F/g [5] si bien existen publicaciones aisladas con valores superiores. La Tabla 5.1 resume los valores experimentales obtenidos a partir del estudio de carga – descarga.

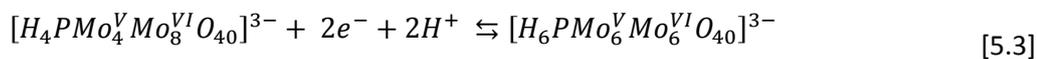
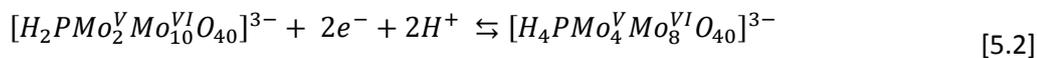
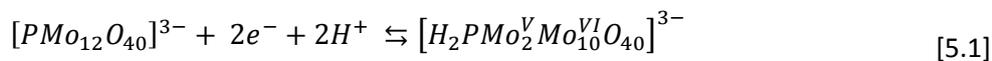
Tabla 5.1 Parámetros electroquímicos para una celda simétrica de AC

Densidad de corriente (A/g AC)	Capacidad específica del electrodo (F/g AC)	Capacidad de la celda (F/g AC)	Eficiencia (%)
0,4	148	37	83
1,0	139	36	95
1,6	136	34	97
3,2	128	32	98
6,0	116	29	99
8,3	113	28	98
10,3	112	28	99
16,5	106	27	99
20,6	103	26	99

Conocidos los parámetros electroquímicos del AC de partida, nos centraremos en la discusión de la caracterización electroquímica de los materiales híbridos obtenidos.

5.1.2. Carbón Activado – Ácido Fosfomolibdico

El comportamiento electroquímico del anión fosfomolibdato $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ha sido bien estudiado por otros autores. [6], [7] Involucra tres procesos reversibles sucesivos de $2e^-$ con protonación simultánea a la reducción según las siguientes ecuaciones:



La realidad puede ser más compleja dependiendo del disolvente y dar lugar a especies reducidas con $6e^-$ con $3x$ Mo(IV). En todo caso, el empleo de electrolitos ácidos favorece por tanto la protonación durante la reducción, lo que hace que haya una química redox rápida y reversible.

5.1.2.1. Voltamperometría cíclica

La Figura 5.3 compara el voltamperograma cíclico obtenido para AC y para el híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +1,0 V vs. Ag|AgCl. En ambas curvas voltamperométricas se observa una componente capacitiva (asociada al trazo rectangular típico del almacenamiento de carga debido a la formación de la doble capa eléctrica en materiales de carbono). Pero además, en el material híbrido se aprecia que sumados a dicha componente capacitiva se dan tres procesos redox reversibles (O₃/R₃, O₂/R₂ y O₁/R₁) producto de la contribución de los procesos faradaicos del PMo₁₂ indicados más arriba. Los potenciales de los procesos de oxidación son: +0,02 V, +0,26 V y +0,40 V para O₃, O₂ y O₁, respectivamente; mientras que los potenciales para los procesos de reducción son: -0,07 V, +0,15 V y +0,31 V para R₃, R₂ y R₁.

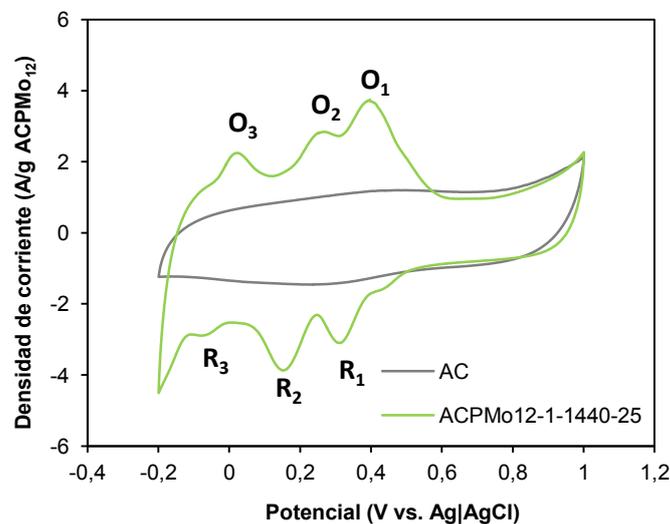


Figura 5.3 Voltamperograma cíclico para AC y para el material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +1,0 V.

Las capacidades específicas obtenidas a partir de la integración del área de reducción de los materiales presentados es de: 137 F/g AC para el AC y 211 F/g ACPMo₁₂ para el material híbrido en el rango de potencial de -0,2 a +1,0 V, lo que se traduce en un aumento del 54 % de la capacidad específica en el material híbrido con respecto al AC. En el caso del material híbrido, considerando que contiene un 38 % de PMo₁₂ (Capítulo III, Apartado 3.1.1.2 Tabla 3.1) podemos calcular la contribución asignable al PMo₁₂ a partir de los valores anteriores de capacidades específicas ($[(211 - 137 \cdot (1 - 0.38)) / 0.38]$), que resulta ser de 366 F/g PMo₁₂.

La Figura 5.4A y 5.4B recogen voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido entre 1 a 100 mV/s. Se puede apreciar que a medida que se incrementan las velocidades de barrido los picos catódicos se desplazan hacia valores más negativos, mientras que los picos anódicos se desplazan hacia valores más positivos. Por otro lado, al aumentar la velocidad de barrido los picos redox se ensanchan debido a las limitaciones cinéticas que

tienen las especies electroactivas para completar la reacción de óxido – reducción correspondiente a cada pico.

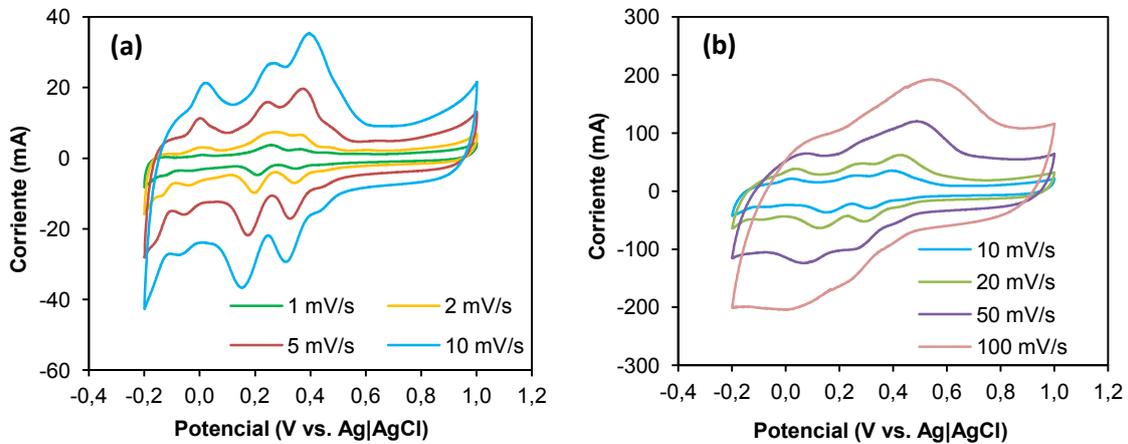


Figura 5.4 Voltamperogramas cíclicos para ACPMo₁₂-1-1440-25 a diferentes velocidades de barrido (a) 1, 2, 5 y 10 mV/s y (b) 10, 20, 50 y 100 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +1,0 V.

En la Tabla 5.2 se puede observar como aumenta la separación pico a pico ($\Delta V_p = V_{pa} - V_{pc}$) a medida que aumenta la velocidad de barrido:

Tabla 5.2 Evolución del ΔV_p en función de la velocidad de barrido.

Velocidad de Barrido (mV/s)	ΔV_p (mV)		
	O ₁ -R ₁	O ₂ -R ₂	O ₃ -R ₃
1	16	48	38
2	31	68	51
5	49	69	59
10	83	106	93
20	133	147	120

La Figura 5.5 presenta la variación de la corriente de pico (I_p) en función de la velocidad de barrido para el par redox O₃-R₃, a modo de ejemplo. Se observa una buena relación lineal para la corriente anódica y catódica. Este comportamiento también es observado para los pares redox O₁-R₁ y O₂-R₂, no representados. Esta dependencia indica que el PMo₁₂ se encuentra confinado en la matriz del AC [8]; en contraste con la difusión de especies libres en disolución, donde la I_p es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

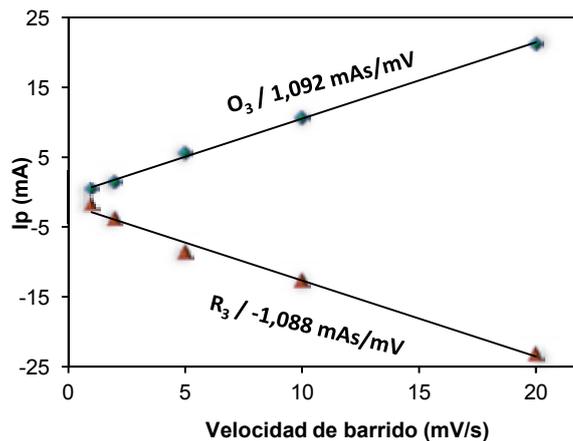


Figura 5.5 Relación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido para el par redox O_3/R_3 para el material $ACPMo_{12}$ -1-1440-25.

Este resultado indica que la corriente de pico sigue la relación:

$$I_p = (n^2 F^2 \Gamma A \nu) / 4RT \quad [5.4]$$

Donde I_p es la corriente del pico, ν la velocidad de barrido, n el número de electrones involucrados en el proceso, F : Constante de Faraday; Γ : superficie cubierta (mol/cm^2); A : área superficial BET (cm^2/g); R : constante de los gases ideales y T : temperatura (K).

A partir de la ecuación 5.4 se estimó el valor de Γ : $7,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/\text{cm}^2$, siendo el valor teórico de cobertura máxima de $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$. Este último supondría una cobertura total en superficies planas accesibles como por ejemplo grafito [9], [10]. La diferencia encontrada entre el valor teórico y experimental parece razonable ya que los POM's sólo se incorporan en la zona de supermicroporos del AC, como se determinó en el Capítulo IV Apartado 4.1.1.7.

La incorporación de PMo_{12} en la matriz del AC produce un aumento de la corriente debido a la presencia de procesos faradaicos que se suman a los procesos capacitivos por parte del AC. Esta mejora puede estar influenciada con la cantidad de PMo_{12} incorporada en la matriz del AC, para comprobar esta hipótesis se realizó el estudio electroquímico para la serie de materiales híbridos $ACPMo_{12}$ -1-t-25 y $ACPMo_{12}$ -C-1440-25, donde t: 0,5 – 300 – 1440-10080 min y C: 0,25 – 1 – 5 mmol PMo_{12} /g AC, en los cuales la cantidad de PMo_{12} está relacionada con el tiempo de reacción como se discutió en el Capítulo III.

Para la caracterización electroquímica de los materiales híbridos se empleó la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 10 mV/s y se comparó el ciclo número 20 para cada uno de los híbridos de la serie $ACPMo_{12}$ -1-t-1440 y el AC (Figura 5.6), tal y como se describió en el Capítulo II de Métodos Experimentales. Lo primero que se observa es que el material obtenido con un tiempo de reacción de 0,5 min presenta picos anchos y poco definidos y una corriente cercana a la del AC de partida, a pesar de contar con una concentración C_f de 0,19 mmol PMo_{12} /g AC. Ello se debe a la débil retención del PMo_{12} en este

material en particular. Así, en el primer ciclo de este material se observaron los tres picos redox del PMo_{12} y con la acumulación de ciclos la intensidad de estos picos fue disminuyendo hasta alcanzar una señal constante y débil. Este hecho indica que parte del PMo_{12} pudo difundir hacia el electrolito (que de hecho cambiaba ligeramente de color, de amarillo pálido a verde azulado pálido) de manera que la incorporación bajo estas condiciones no es lo suficientemente estable en términos electroquímicos, probablemente debido al corto tiempo de reacción.

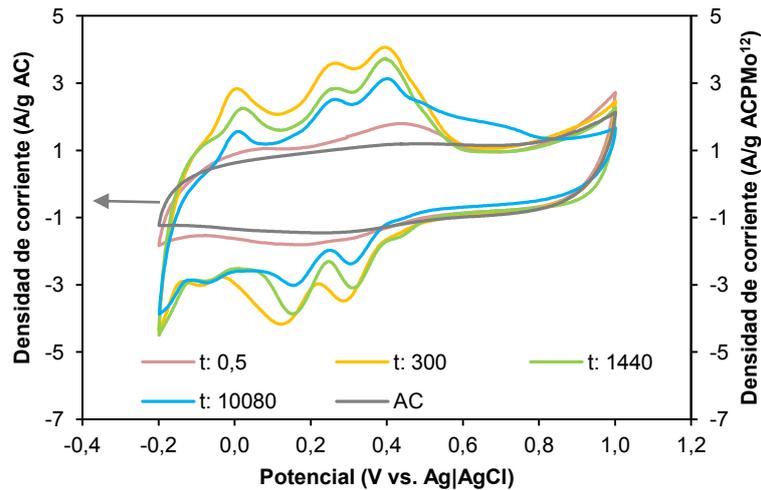


Figura 5.6 Voltamperogramas cíclicos para los híbridos $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-t-25}$ obtenidos a partir de una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial entre -0,2 y +1,0 V, donde t: 0,5 – 300 – 1440 – 10080 min.

En general, al ir aumentando la concentración final (C_f) de PMo_{12} la señal de los procesos redox del PMo_{12} se hace más intensa y definida hasta el material con t: 300 y luego disminuye de intensidad. En el voltamperograma que corresponde al híbrido $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-10080-25}$ se observa una banda entre +0,6 y +0,8 V que asignamos a la presencia de grupos oxigenados formados durante la incorporación del PMo_{12} en la matriz del AC. La caracterización estructural de este último material no fue realizada detenidamente, sin embargo, los resultados obtenidos para el híbrido $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ señalan la modificación de la química superficial del AC por lo que es lógico pensar que un mayor tiempo de reacción (t: 10080) podría propiciar un aumento de la cantidad de oxígeno en su estructura.

La Figura 5.7 muestra la relación entre la capacidad específica calculada a partir de la integración del área en la zona de reducción de las curvas mostradas en la Figura 5.6 en función de la concentración final mmol PMo_{12} incorporado por gramo de AC (Capítulo III Apartado 3.1.1.2). Como punto de referencia se introduce el valor obtenido para el AC. Al igual que en los CVs presentados previamente se observa que el material obtenido a un tiempo de reacción de 0,5 min presenta un ligero aumento de la capacidad con respecto al material de partida. Al ir aumentando la concentración final de PMo_{12} en el material híbrido se observa un aumento de la capacidad específica, encontrando un máximo para el híbrido obtenido a un

tiempo de reacción de 300 min (Cf 0,35 mmol PMo_{12}/g de AC) con un valor de 231 F/g ACPMo_{12} . A tiempos de reacción superiores, la capacidad específica desciende ligeramente conforme aumenta la concentración final de PMo_{12} 211 F/g ACPMo_{12} para el híbrido obtenido a 1440 minutos (0,38 mmol PMo_{12}/g AC) y 195 F/g ACPMo_{12} para el híbrido obtenido a 10080 minutos de tiempo de reacción (0,39 mmol PMo_{12}/g AC).

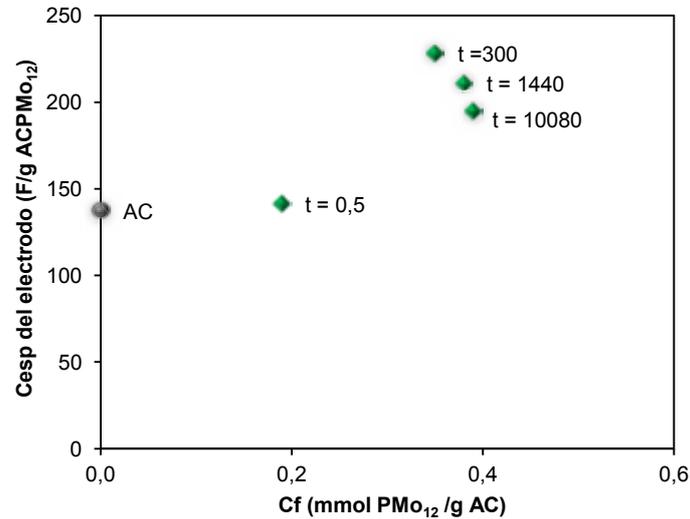


Figura 5.7 Relación de la capacidad específica del electrodo en función de la Cf de PMo_{12} incorporada para la serie de materiales híbridos ACPMo_{12} -t-25 obtenido a partir de voltamperometría cíclica a 10 mV/s en un rango de potencial entre -0,2 a +1,0 V, donde t: 0,5 – 300 – 1440 – 10080 min.

Si se evalúa el valor de la capacidad específica del electrodo en función de la velocidad de barrido para cada material híbrido (Figura 5.8) se observa que la capacidad decrece a medida que aumenta la velocidad de barrido, debido a que a altas velocidades de barrido la difusión de los iones se ve restringida resultando en una baja utilización electroquímica de los materiales.

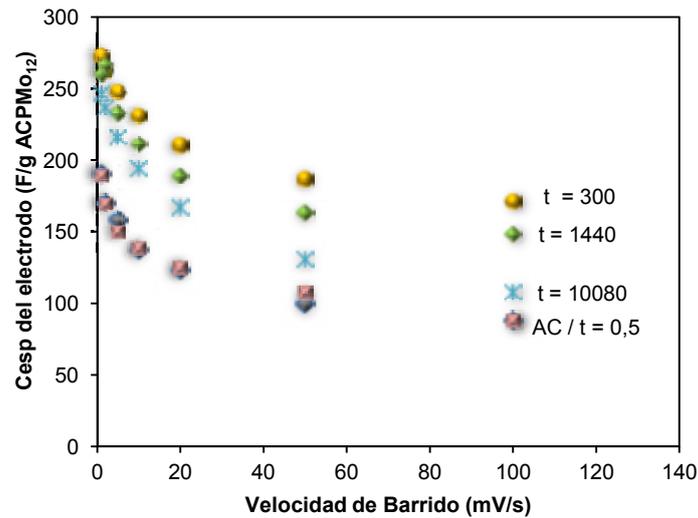


Figura 5.8 Dependencia de la capacidad específica del electrodo para los materiales AC y ACPMo₁₂-1-t-25 en función de la velocidad de barrido en un rango de potencial entre -0,2 y +1,0 V, donde t: 0,5 – 300 – 1440 – 10080 min.

Estos resultados indican que la incorporación del PMo₁₂ conduce a un aumento de la capacidad específica con respecto al material de partida de hasta un 66 % (a 10 mV/s), que llega hasta un 94% a velocidades de barrido altas (100mV/s), siendo el tiempo de reacción óptimo 300 min.

Del mismo modo, se realizaron medidas voltamperométricas para los materiales híbridos obtenidos a partir del estudio de la influencia de la concentración inicial (Ci) de PMo₁₂ en la mezcla de reacción, la cual influye en la cantidad de anión incorporado en la matriz del AC como se pudo deducir de los resultados presentados en los Capítulos III y IV. Este aumento alcanza un punto de saturación para la Ci de 3 mmol PMo₁₂/g AC de manera que a concentraciones superiores, no se incorpora más polioxometalato.

Los datos que se presentan corresponden a los voltamperogramas cíclicos número 20 de los materiales híbridos obtenidos a partir de las Ci: 0,25 – 1 – 5 mmol PMo₁₂/g de AC, obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s en una ventana de potencial de -0,2 a + 1,0 V. La Figura 5.9 muestra la respuesta electroquímica de estos tres materiales. Como cabe esperar existe cierta similitud con los resultados presentados previamente para la serie de materiales obtenidos a distintos tiempos de reacción. El primer material en estudio corresponde al híbrido obtenido a partir de la menor Ci (0,25 mmol PMo₁₂/g AC) muestra una curva voltamperométrica donde no se aprecian con claridad los tres pares redox del PMo₁₂, tal como ocurre en el híbrido obtenido a menor tiempo de reacción (t: 0,5 min). Del mismo modo, la intensidad en los primeros ciclos voltamperométricos era mayor que el presentado en la Figura 5.9. En estos materiales híbridos la cantidad de PMo₁₂ incorporado corresponde a 0,19 mmol PMo₁₂/g AC. Estos resultados hacen pensar que parte del anión PMo₁₂ difunde al electrolito siendo más evidente en los casos cuya concentración es más baja. El CV de los híbridos obtenidos a partir de Ci 1 y 5 mmol PMo₁₂/g AC muestra los tres pares redox característicos del PMo₁₂, sin embargo, los picos son más anchos y menos definidos para el

segundo que para el primero y presenta un aumento de la señal entre los +0,5 y +0,9 V en comparación con el material obtenido a partir de la Ci de 1 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$. La cantidad de PMo_{12} incorporado en estos materiales es de 0,38 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$ (1 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$) y 0,46 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$ (5 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$). Este comportamiento ha sido previamente observado en el material híbrido obtenido a partir de un tiempo de reacción de 10080 min, al tratarse de los dos materiales con una mayor exposición al anión PMo_{12} hace suponer que las modificaciones en la superficie del AC son mayores para estos materiales. Del Capítulo IV se sabe que la incorporación del PMo_{12} en la matriz del AC modifica las propiedades texturales de la matriz de carbón disminuyendo el área específica superficial de 1431 $\text{m}^2/\text{g AC}$ a 1129 $\text{m}^2/\text{g AC}$ para el híbrido $\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$ y 983 $\text{m}^2/\text{g AC}$ para el híbrido $\text{ACPMo}_{12}\text{-5-1440-25}$. Por otro lado hay un aumento de la concentración porcentual de grupos funcionalizados de tipo C-O, C-O-C y C=O conforme aumenta la exposición del AC a la solución de PMo_{12} .

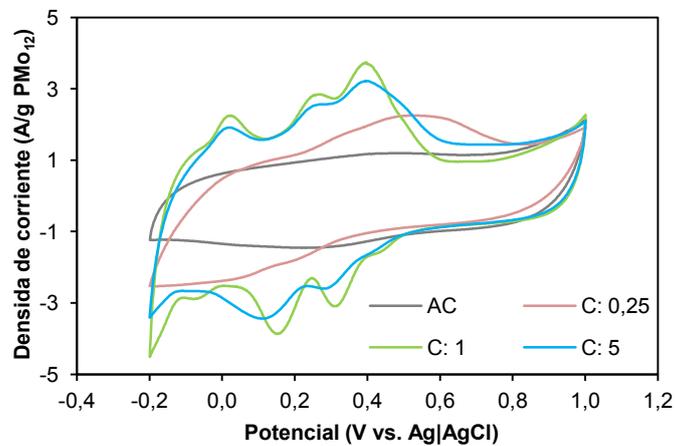


Figura 5.9 Voltamperogramas cíclicos de los híbridos de la serie $\text{ACPMo}_{12}\text{-C-1440-25}$ obtenidos a partir de una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial entre -0,2 y +1,0 V, donde C: 0,25 – 1 – 5 mmol $\text{PMo}_{12}/\text{g AC}$.

A partir de la integración de la zona de reducción de los CVs presentados en la Figura 5.9 se calcularon los valores de capacidad específica del electrodo de los materiales híbridos: 177 F/g ($\text{ACPMo}_{12}\text{-0,25-1440-25}$), 211 F/g ($\text{ACPMo}_{12}\text{-1-1440-25}$) y 201 F/g ($\text{ACPMo}_{12}\text{-5-1440-25}$).

Al relacionar los valores de las capacidades específicas con las propiedades texturales de los materiales híbridos como el área específica superficial y el tamaño medio de poro se observan las tendencias presentadas en las Figuras 5.10A y 5.10B, respectivamente. Por una parte, los valores de mayor capacidad específica obtenidos corresponden a los materiales con una menor área superficial BET. Es importante mencionar que la capacidad específica del AC no se ve afectada por la inclusión de los clústers de PMo_{12} , observación realizada a partir de la forma de los CVs del AC y los materiales híbridos, ya que al superponer ambos CVs se corresponden las zonas del AC en los dos voltamperogramas.

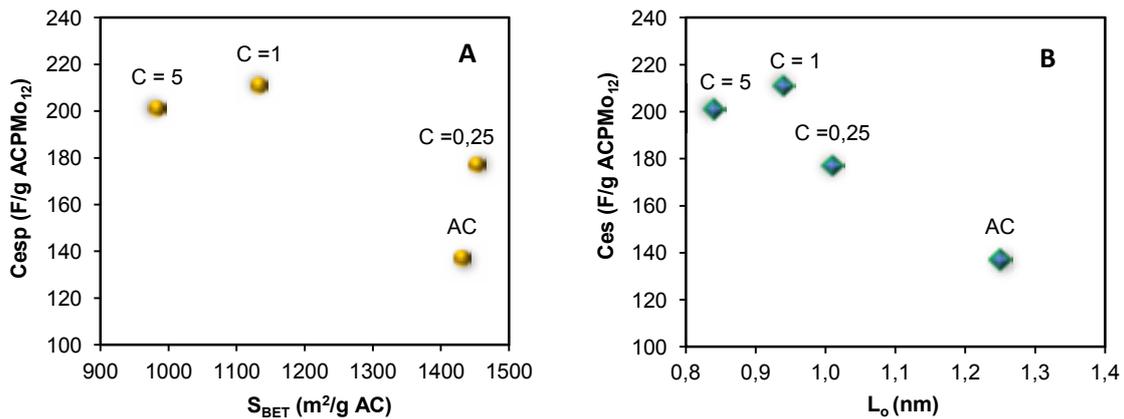


Figura 5.10 Relación de la capacidad específica obtenida del CV a 10 mV/s del AC y los híbridos ACPMo₁₂-C-1440-25 con (A) Área superficial BET y (B) L_o (CO₂).

Del Capítulo IV se conoce que la incorporación del PMo₁₂ modifica los parámetros texturales del AC, entre ellos disminuye el valor medio de tamaño de poro. Si observamos la Figura 5.10b que relaciona la capacidad específica en función del tamaño medio de poro (isoterma de CO₂) se observa que a medida que disminuye el tamaño de poro aumenta la capacidad específica, resultados que coinciden con los reportados por [11], [12]. Sin embargo, este hecho puede estar también favorecido porque la cantidad de PMo₁₂ es mayor.

Los resultados experimentales obtenidos de la caracterización electroquímica en tres electrodos de los materiales híbridos de la serie ACPMo₁₂-C-1440-25 indican que el aumento de la capacidad específica alcanza su máximo valor en la concentración inicial de 1 mmol PMo₁₂/g AC.

5.1.2.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

A partir de una celda simétrica de dos electrodos se realizaron los ensayos galvanostáticos de carga – descarga empleando la configuración tipo “T” descrita en el Capítulo III de Métodos Experimentales, Apartado 2.3.2.2 lo cual permite conectar la celda en la configuración de 2 o 3 electrodos según sea necesario.

En la Figura 5.11 se presenta, a modo comparativo, el ciclo de carga – descarga número 100 para cada uno de los materiales de la serie ACPMo₁₂-1-t-25, donde t: 0,5 – 300 – 1440 – 10080 min, y el AC obtenidos a una densidad de corriente de 1,6 A/g en una ventana de potencial de 1,0 V. Al comparar los diferentes ciclos, lo primero que se observa es cierta pérdida de linealidad con respecto al AC debido a la contribución de procesos faradaicos por parte del PMo₁₂. También se observa un aumento del tiempo necesario para terminar el ciclo conforme aumenta la cantidad de PMo₁₂ incorporado (hasta t = 1440), es decir una mayor capacidad de carga, a excepción del material híbrido ACPMo₁₂-1-10080-25 que se ubica entre los híbridos ACPMo₁₂-1-0,5-25 y ACPMo₁₂-1-300-25.

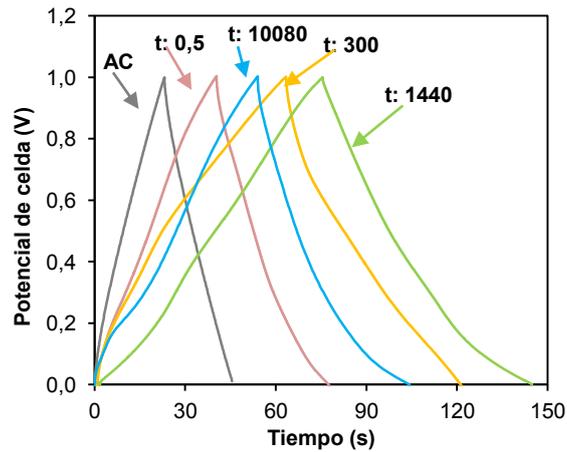


Figura 5.11 Ciclos de carga – descarga del AC y la serie de materiales ACPMo₁₂-1-t-25 a una densidad de corriente de 1,6 A/g.

La Figura 5.12 muestra las variaciones de potencial en el electrodo positivo y negativo registradas para los ciclos presentados en la Figura 5.11 para cada uno de los materiales preparados con distintos tiempos de reacción. En primer lugar, se observa que los potenciales de equilibrio (cuando la celda se encuentra descargada) disminuyen en los materiales híbridos con respecto a AC. También se observa la pérdida de linealidad en los tramos de carga – descarga.

Cabría señalar que la carga y descarga del electrodo negativo presenta un perfil menos lineal que el del positivo, y ello se debe al rango de potenciales alcanzados por cada uno durante la polarización de la celda. El negativo involucra los procesos redox del PMo₁₂ tal y como se ve en el CV (Figura 5.3), mientras que el positivo tiene una componente predominantemente capacitiva.

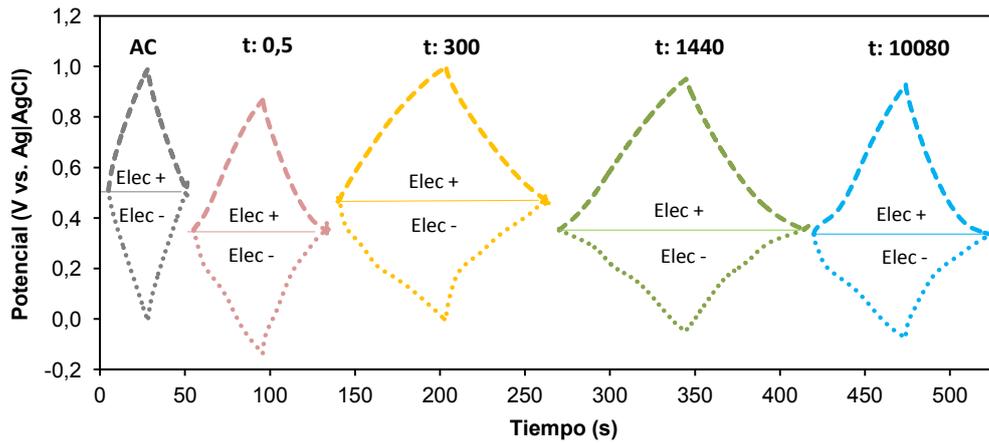


Figura 5.12 Potenciales de trabajo para los electrodos positivos y negativos de supercondensadores simétricos con electrodos de AC y con la serie $ACPMo_{12-1-t-25}$ a una densidad de corriente de 1,6 A/g.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores de los potenciales de equilibrio y de trabajo para cada uno de los electrodos en los diferentes materiales estudiados; en paréntesis se encuentra el porcentaje de potencial en donde opera cada uno de los electrodos con respecto a la ventana de potencial total.

Tabla 5.3 Potenciales de trabajo para el electrodo positivo y negativo para AC y la serie $ACPMo_{12-1-t-25}$, donde t: 0,5 – 300 – 1440 – 10080 min.

MATERIAL	Potencial Equilibrio (V vs. Ag AgCl)	Potencial máximo Electrodo positivo (V vs. Ag AgCl)	Potencial máximo Electrodo negativo (V vs. Ag AgCl)
AC	0,51	0,99 (48 %)	- 0,01 (52 %)
$ACPMo_{12-1-0,5-25}$	0,35	0,87 (52 %)	- 0,13 (48 %)
$ACPMo_{12-1-300-25}$	0,47	0,99 (52 %)	- 0,01 (48 %)
$ACPMo_{12-1-1440-25}$	0,35	0,95 (60 %)	- 0,05 (40 %)
$ACPMo_{12-1-10080-25}$	0,34	0,92 (58 %)	- 0,08 (42 %)

Se observa una redistribución de los potenciales de trabajo en los materiales híbridos con respecto al AC en donde aumenta la ventana de potencial del electrodo positivo mientras disminuye la ventana de potencial en el electrodo negativo. Esta disminución de la ventana de potencial del electrodo negativo es debido a la disminución de la capacidad específica del electrodo, tal y como se observó en la Figura 5.7.

En el sistema de dos electrodos en configuración “T” se realizaron medidas de voltamperometría cíclica con la intención de medir la respuesta del electrodo positivo y negativo en las condiciones de polarización de la celda, para ello cada electrodo se empleó como electrodo de trabajo y se midió dentro de la ventana de potencial de operación, determinada en los ciclos de carga-descarga y que se recogen en la Tabla 5.3. Es decir, en el caso del híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 (Figura 5.13) el CV del electrodo positivo (trabajo) se midió entre los potenciales +0,35 y +0,95 V siendo el contraelectrodo el electrodo negativo y la referencia Ag|AgCl. En el caso del electrodo negativo las medidas se realizaron entre los potenciales -0,05 y +0,35 V, usando como contraelectrodo el electrodo positivo de la celda simétrica frente a un electrodo de Ag|AgCl como referencia.

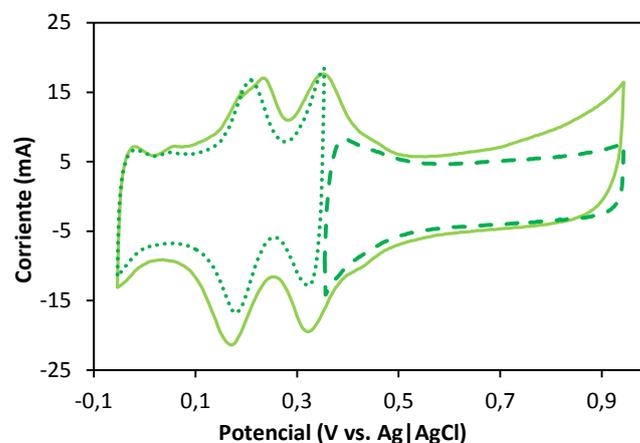


Figura 5.13 Voltamperograma cíclico del material ACPMo₁₂-1-1440-25 en una celda simétrica de dos electrodos. Los trazos discontinuos muestran la contribución del electrodo positivo y negativo. Velocidad de barrido 10 mV/s.

Estos resultados indican que la relación $1/C_{-} = 1/C_{+}$ no se cumple, ya que la capacidad proporcionada por parte de cada electrodo es de 160 F/g ACPMo₁₂ para el electrodo positivo y 187 F/g ACPMo₁₂ para el negativo, un 14 % por encima del valor del electrodo positivo. Esto conduce a que el cálculo de la capacidad total venga definido a partir de la ecuación 2.19 definida en el Capítulo II de Métodos experimentales. De esta forma se calcula un valor de capacidad total para la celda de los materiales híbridos, valores que se presentarán en la sección siguiente.

- *Material híbrido ACPMo₁₂-1-0,5-25*

La cantidad incorporada de PMo₁₂ en este híbrido corresponde a 0,19 mmol PMo₁₂/g AC obtenida a partir de 0,5 min de reacción entre los materiales de partida. La caracterización electroquímica de este material en una celda simétrica de dos electrodos a diferentes densidades de corriente permite calcular los resultados de capacidad y eficiencia de la celda

completa, presentados en la Tabla 5.4, donde los valores de capacidad total se presentan normalizados por gramos de material activo (AC+PMo₁₂) y gramos de AC. Las diferencias de los valores entre las capacidades presentadas son debidas al elevado peso molecular del PMo₁₂ de 1825,25 g/mol.

Tabla 5.4 Parámetros electroquímicos para la celda completa (2 electrodos) ACPMo₁₂-1-0,5-25

Densidad de corriente (A/g ACPMo ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g AC+PMo ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g AC)	Eficiencia (%)
1,6	30	40	87
3,2	27	36	92
6,0	23	30	96

Comparando los resultados obtenidos con los presentados para el AC (ver Tabla 5.1) se observa un aumento del 18 % a bajas densidades de corriente (1,6 A/g AC), si se considera la capacidad normalizada por masa de material de carbono. Al ir aumentando las densidades de corriente la capacidad del material disminuye llegando a alcanzar valores cercanos al material de partida. Esto concuerda con la lenta cinética de los procesos redox (componente faradaica) que es intrínsecamente más lenta que los rápidos procesos electrostáticos de polarización superficial de los materiales de carbón (componente capacitiva). En los híbridos, los procesos faradaicos no se aprovechan al 100 % a las velocidades de descarga más altas.

Para evaluar la estabilidad del material se realizaron 10.000 ciclos de carga – descarga a una densidad de corriente de 1,6 A/g. En la Figura 5.14a se presenta los ciclos de carga – descarga números 1 y 10.000, en donde se observa una disminución del tiempo para completar el ciclo que se corresponde con el descenso de la capacidad específica en un 25 % transcurrido los 10.000 ciclos, Figura 5.14B.

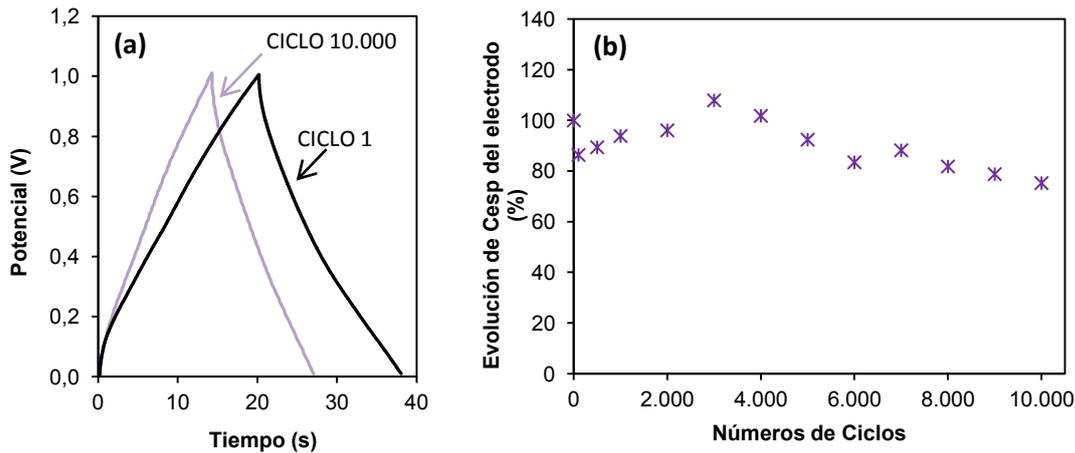


Figura 5.14 (a) Ciclo 1 y 10.000 del proceso de carga –descarga 1,6 A/g y (b) evolución de la capacidad específica del electrodo (F/g ACPMo₁₂) con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-0,5-25.

Por otro lado, durante los primeros 100 ciclos se observa un descenso del 13 % de la capacidad, lo cual coincide con la pérdida de señal de los procesos faradaicos observada durante la voltametría cíclica tal y como fue explicado en la Figura 5.6. Durante el acondicionamiento de la celda hay una difusión del anión PMo₁₂ al electrolito debido al corto tiempo de reacción entre AC y PMo₁₂. Entre el ciclo 100 al 2.000 se observa un aumento de la capacidad en un 8 % con respecto a AC, y después va decayendo con los sucesivos ciclos hasta llegar a una reducción final de capacidad de 87 F/g ACPMo₁₂. Dos posibles hipótesis para explicar este aumento serían la redistribución del PMo₁₂ en la estructura del AC o que mejore la accesibilidad del electrolito dentro de la matriz del AC.

Junto con los cálculos de la retención de la capacidad se determinó el valor de la resistencia en serie equivalente (ESR) y la eficiencia culómbica de la celda, Figuras 5.15A y 5.15B, respectivamente. El valor de la ESR con respecto al número de ciclos aumenta conforme avanza el proceso de ciclado, en este caso en particular el incremento de la ESR es debido a problemas relacionados con la celda de trabajo ya que durante largos periodos de ciclos ininterrumpidos se observó que parte del electrolito difundía a través de los colectores de corriente llegando a corroer los puntos de contacto entre la celda y el equipo. Este problema fue solucionado en las siguientes celdas cambiando cada cierto número de ciclos los conectores y limpiando la celda. En cuanto a la eficiencia del sistema, esta se mantuvo alrededor del 93 % aproximadamente durante todo el estudio de estabilidad.

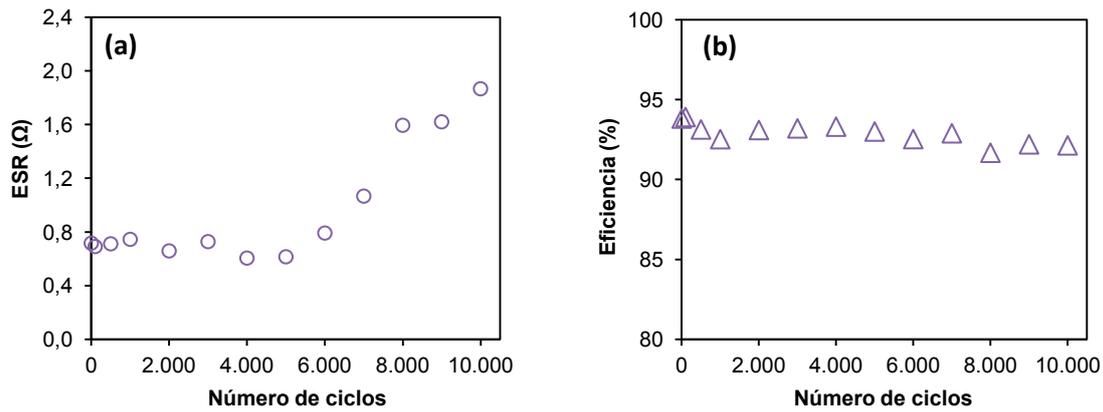


Figura 5.15 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-0,5-25.

El material híbrido preparado durante 0.5 min que acabamos de describir no es el mejor de entre todos los híbridos. Su capacidad determinada a partir de CVs es prácticamente idéntica a la del AC (Figura 5.8). Y nuestros estudios indican que al someter al material a procesos electroquímicos, parte del anión incorporado difunde al electrolito, lo que supone que la incorporación del PMo₁₂ bajo estas condiciones no es eficiente. A pesar de ello, el material se puede someter a 10,000 ciclos de carga y descarga llegando al final de los mismos a presentar una capacidad un 5% superior a la del AC.

- *Material híbrido ACPMo₁₂-1-300-25*

El material híbrido obtenido a partir de 300 min de reacción entre el AC y el PMo₁₂ conlleva una incorporación de 0,35 mmol de PMo₁₂ por gramo de AC, tal y como se explicó en el Capítulo III, Apartado 3.1.1.2. Este híbrido presenta la mayor capacidad específica determinada a partir de la integración del área de reducción en los CVs en tres electrodos (228 F/g ACPMo₁₂). La Tabla 5.5 recoge los valores de capacidad calculados a partir del ensayo galvanostático de carga – descarga a varias densidades de corriente para una celda simétrica formada por dos electrodos de este material. Para una densidad de corriente de 1,6 A/g la capacitancia de la celda es de 59 F/g AC, que supone un aumento de un 74 % con respecto al AC (34 F/g AC), normalizando por masa de carbono. Por otro lado, hay un aumento de la capacidad de la celda con respecto al material obtenido a partir de 0,5 min, al igual que fue observado en los CVs, Figura 5.6.

Tabla 5.5 Parámetros electroquímicos para la celda completa (2 electrodos) ACPMo₁₂-1-300-25

Densidad de corriente (A/g)	Capacidad de la celda (F/g AC+PMo ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g AC)	Eficiencia (%)
1,6	30	59	94
3,2	24	51	96
6,0	25	41	98

La buena estabilidad de este material se confirma con el estudio de ciclabilidad. En la Figura 5.16a se presentan gráficas que muestran dicha estabilidad, realizadas a una densidad de corriente de 1,6 A/g en un rango de potencial de 1,0 V. En la Figura 5.16 (a) se observa cómo la forma del ciclo 1 y del ciclo 10.000 permanecen prácticamente inalteradas, lo cual se confirma con el porcentaje de retención de la capacidad en función del número de ciclos presentadas en la Figura 5.16b en donde transcurridos 10.000 ciclos el valor de la capacidad solo es un 7 % inferior al valor inicial.

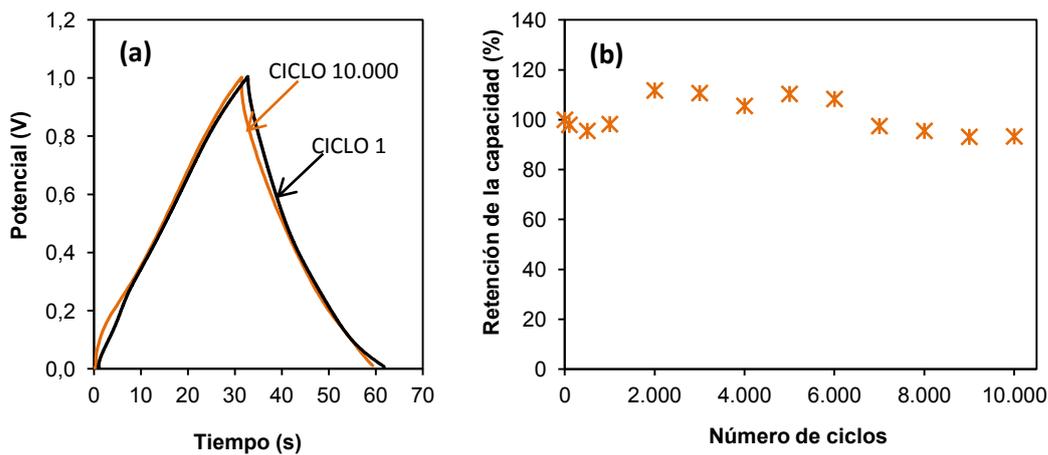


Figura 5.16 (a) Ciclo 1 y 10.000 del proceso de carga –descarga 1,6 A/g y **(b)** retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-300-25.

A diferencia del híbrido ACPMo₁₂-1-0,5-25 la pérdida de capacidad transcurridos los primeros 100 ciclos es muy pequeña, solo un 2 %, lo que indica que un mayor tiempo de reacción involucra una mejor incorporación del PMo₁₂ aumentando su estabilidad dentro de la matriz del AC. Por otro lado, al igual que el híbrido antes mencionado se observa en este material un aumento de la capacidad total durante los ciclos 2.000 – 6.000 de un 10 % aproximadamente (en el caso del ACPMo₁₂-1-0,5-25 es de un 8 %).

Respecto a la ESR durante el estudio de la estabilidad se observa en líneas generales un aumento de este valor conforme aumenta el número de ciclos, Figura 5.17. La fluctuación de los valores de ESR se atribuye a los cambios de los adaptadores entre los colectores de corriente y la conexión al potencióstato, sin embargo, el aumento de la ESR no es tan marcado

como en el caso previo. Referente a la eficiencia del sistema esta se mantuvo alrededor del 96 % durante todo el estudio de la estabilidad, Figura 5.17b.

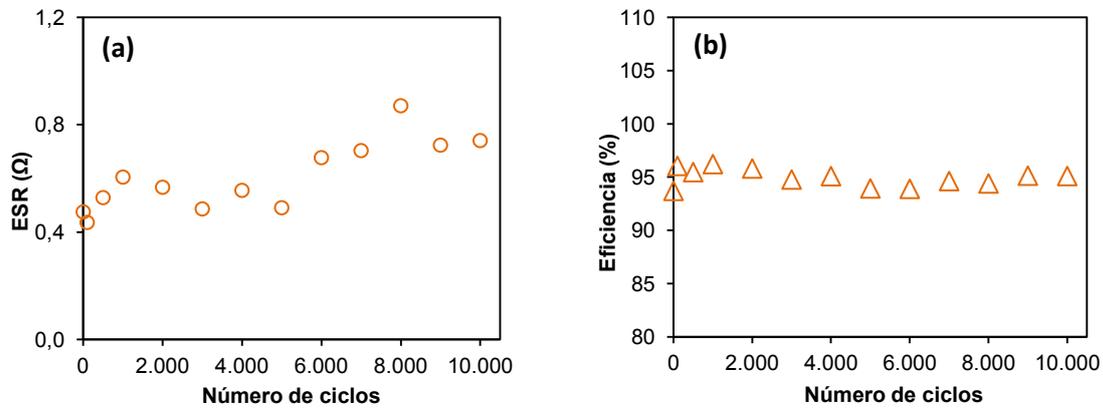


Figura 5.17 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-300-25.

El estudio electroquímico del híbrido ACPMo₁₂-1-300-25 permite concluir que la incorporación del PMo₁₂ tiene lugar de forma más definitiva que para tiempos de reacción cortos (0,5 min). Asimismo, el aumento de la concentración final de PMo₁₂ en la matriz del AC proporciona una mejora de la capacidad, logrando obtener un material con mejores prestaciones para el empleo como electrodo en supercondensadores. Por otro lado, un aumento del tiempo de reacción implica una mejor retención del heteropolianión en la matriz del AC lo que se traduce en una mayor estabilidad y retención de la capacidad total durante largos procesos de ciclado.

- *Material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25*

El material híbrido obtenido a 1440 minutos de reacción presentaba la mayor concentración final de polioxometalato (0,38 mmol PMo₁₂/g de AC) tal y como se presentó en el Capítulo III, Apartado 3.1.1.2. En la Tabla 5.6 se presentan los valores de capacidad de celda calculados para distintas densidades de corriente (1,6 – 3,2 – 6,0 A/g) así como la respectiva eficiencia del sistema. Los valores de capacidad de la celda se presentan en dos unidades, Faradios por gramo de carbón activado (F/g AC) y Faradios por gramo de material híbrido (F/g AC+PMo₁₂). De los valores de capacidad se observa que a 1,6 A/g los valores de capacidad son ligeramente inferiores a los mostrados para el material híbrido ACPMo₁₂-1-300-25, pasando de 59 F/g AC a 51 F/g AC. Estos resultados parecen indicar que, al igual que en el proceso de incorporación del anión, caracterizado en el capítulo IV, se da en las propiedades electroquímicas un punto máximo u óptimo para obtener el mayor beneficio de ambos procesos de almacenamiento de carga por parte del AC y del PMo₁₂.

Tabla 5.6 Parámetros electroquímicos para la celda completa (2 electrodos) ACPMo₁₂-1-1440-25

Densidad de corriente (A/g)	Capacidad de la celda (F/g AC+PMo ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g AC)	Eficiencia (%)
1,6	29	51	94
3,2	27	48	95
6,0	26	44	97

La estabilidad de este material fue evaluada ciclando la celda durante 10.000 ciclos de carga – descarga (Figura 5.18). Se observa una disminución del 11 % de la capacidad inicial entre el ciclo 1 y el 10.000.

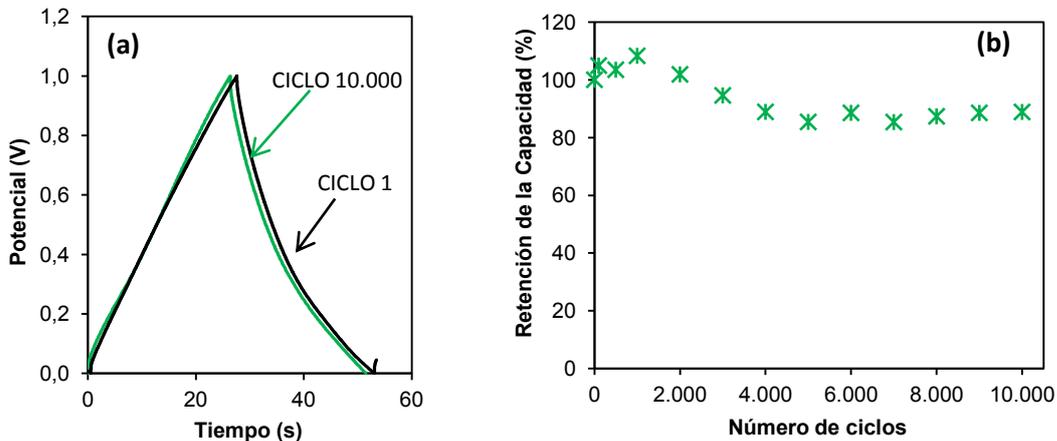


Figura 5.18 (a) Ciclo 1 y 10.000 del proceso de carga –descarga 1,6 A/g y (b) retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-1440-25.

Por su parte la Figura 5.18b presenta el porcentaje de retención de la capacidad en función del número de ciclos en donde se puede apreciar un aumento del 8 % en la capacidad durante los primeros 3.000 ciclos para luego estabilizarse en los ciclos sucesivos. A diferencia de los otros dos híbridos presentados previamente no se observa una disminución de la retención de la capacidad durante los primeros 100 ciclos. Estos resultados demuestran, al igual que para el híbrido ACPMo₁₂-1-300-25, que un tiempo de reacción mayor a 300 min favorece la estabilidad de la interacción entre el AC y el PMO₁₂.

Con respecto a la ESR y la eficiencia del sistema, Figura 5.19a y 5.19b respectivamente, la primera presenta un aumento a medida que se avanza en el número de ciclos, sin embargo, a pesar de que influye la difusión del electrolito a las conexiones entre el colector de corriente y el potencióstato, la ausencia de fluctuaciones parece indicar que el aumento de la ESR se corresponde con factores internos de la celda como puede ser degradación del material,

pérdida del contacto entre los electrodos y los colectores de corriente, entre otros. La eficiencia del sistema se mantuvo alrededor del 95 % durante todo el estudio de estabilidad.

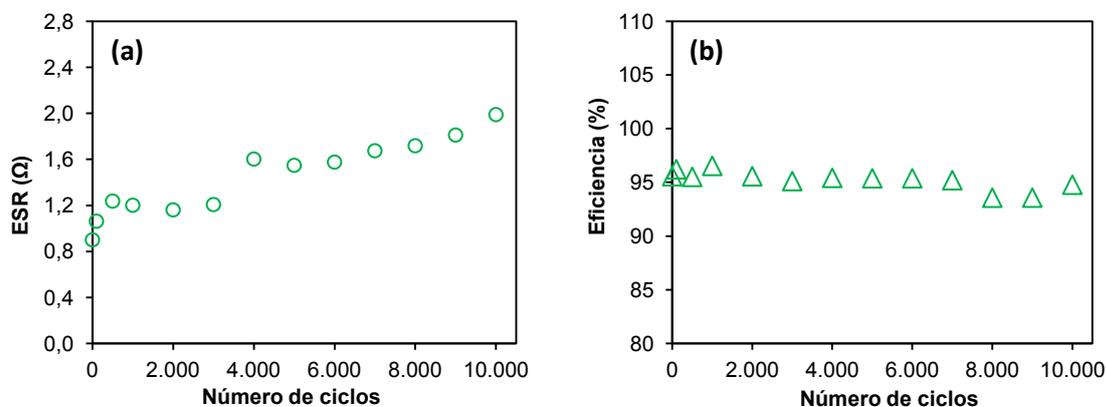


Figura 5.19 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-1440-25.

Del estudio electroquímico del híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 se puede concluir que un aumento del tiempo de reacción (de entre 300-1440 min) proporciona una mayor estabilidad del anión en la matriz del AC (respecto de tiempos cortos como 0.5 min), lo cual se ve reflejado en la ausencia de una pérdida de capacidad durante los primeros ciclos de carga – descarga.

- *Material híbrido ACPMo₁₂-10080-25*

Finalmente se presentan los resultados experimentales para el material híbrido obtenido durante 10080 minutos de reacción. En los CVs en tres electrodos se observó (Figura 5.6) que este material presentaba una menor corriente en el CV además de un pico ancho a potenciales por encima de los +0,6V. Estos hechos sugerían la hipótesis de que un mayor tiempo de reacción aumenta considerablemente el grado de modificación química en la superficie del AC ocasionando un empeoramiento de las propiedades electroquímicas del mismo.

La Tabla 5.7 presenta los resultados obtenidos para los cálculos de los diferentes parámetros electroquímicos de una celda simétrica del híbrido ACPMo₁₂-1-10080-25, ciclada a diferentes densidades de corriente. Los valores indican una disminución de las capacidades totales con respecto a los materiales híbridos presentados previamente y que presentan una Cf de PMo₁₂ similar (Cf de 0,35 para t: 300 0,38 para t: 1440 y 0,39 para T: 10080), los valores obtenidos son similares a los obtenidos para el material ACPMo₁₂-0,5-1-1440. Una explicación a este hecho es la ya propuesta durante el análisis de la caracterización en tres electrodos y al inicio de este apartado, en donde a elevadas concentraciones y tiempos de reacción la química superficial del AC se ve modificada influyendo también en sus propiedades texturales.

Tabla 5.7 Parámetros electroquímicos para la celda completa (2 electrodos) ACPMo₁₂-1-10080-25

Densidad de corriente (A/g)	Capacidad de la celda (F/g AC+PMo ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g AC)	Eficiencia (%)
1,6	23	41	92
3,2	16	37	96
6,5	13	26	97

En cuanto a la estabilidad de este material durante 10.000 ciclos de carga – descarga a 1,6 A/g es comparable con la obtenida para los otros materiales de esta serie. La Figura 5.20a corresponde al ciclo 1 y 10.000 de este material, mientras que la Figura 5.20b presenta los valores de retención de la capacidad a lo largo del número de ciclos. Al final del experimento hay una retención de un 90% de la capacidad inicial.

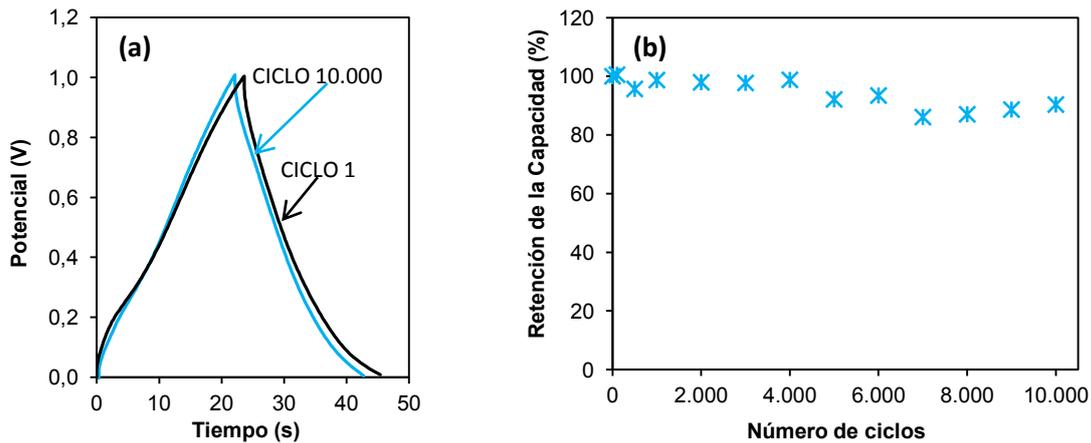


Figura 5.20 (a) Ciclo 1 y 10.000 del proceso de carga –descarga a 1,6 A/g y (b) retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-10080-25.

La ESR, Figura 5.21a, del sistema se mantuvo fluctuante durante todo el proceso de ciclado, posiblemente debido a los factores que ya han sido explicados. Por su parte, la eficiencia del sistema se mantuvo prácticamente inalterable durante los 10.000 ciclos, con un valor cercano al 96 %, Figura 5.21b.

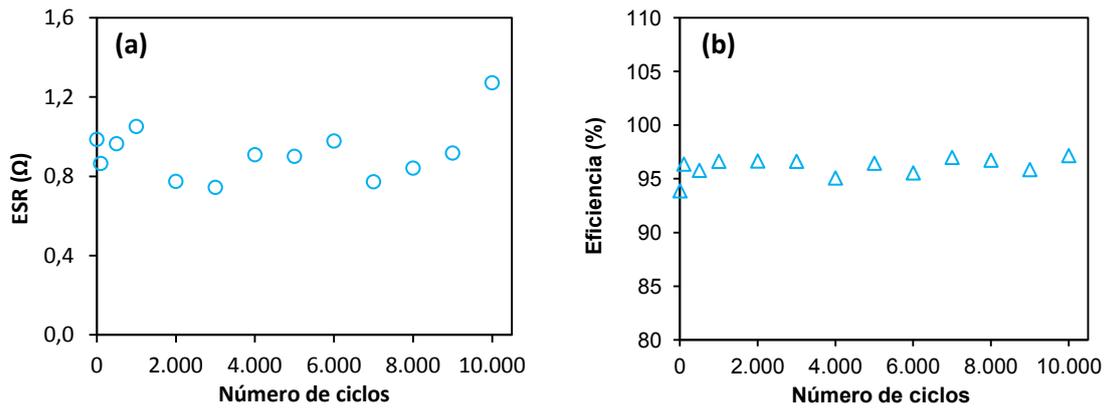


Figura 5.21 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el ACPMo₁₂-1-10080-25.

El estudio de las propiedades electroquímicas del material híbrido ACPMo₁₂-1-10080-25 nos llevan a concluir que a pesar de su menor capacidad con respecto a otros materiales híbridos (t: 300 – 1440) presenta una buena ciclabilidad.

Después de la descripción secuencial de las propiedades electroquímicas de los diferentes híbridos de AC-PMo₁₂ se pueden llevar a cabo diversos análisis comparativos. En primer lugar, el más evidente supone la comparación de capacidades entre los diversos híbridos. En este sentido, el estudio de materiales con concentraciones finales de PMo₁₂ diversas obtenidos a partir de diferentes tiempos de exposición refleja que las condiciones óptimas para lograr el máximo de provecho de ambos procesos (capacitivos y faradaicos) corresponden al material ACPMo₁₂-1-300-25.

En cuanto al análisis comparativo entre los híbridos y el AC de partida se puede llevar a cabo un análisis crítico ya que los resultados dependen del modo de normalización. Hasta ahora hemos hecho énfasis en la mejora que suponen los híbridos frente al AC cuando las capacidades se normalizan por gramo de AC. Esto que podría parecer una arbitrariedad en realidad no lo es porque los POMs son especies moleculares que se adsorben en el AC de forma totalmente dispersa, es decir, no forman fases separadas con el AC. Por otra parte es evidente que en aplicaciones específicas en las que la masa sea crítica, estos híbridos no supondrían una gran ventaja. Esa es la razón por la que, en todo momento, hemos presentado los resultados normalizados, tanto por masa de AC como por masa total de híbrido ACPOM.

A continuación presentamos un análisis comparativo de todos los híbridos y el AC inicial. La Figura 5.22 recoge los datos de capacidad de las diversas celdas estudiadas y descritas en esta sección en función de la densidad de corriente. Cuando se normaliza en función de la masa de AC (Figura 5.22A) todos los materiales híbridos muestran mayores valores de capacitancia que el AC de partida, gracias a la contribución faradaica del fosfomolibdato, si bien el híbrido formado durante 10080 minutos muestra un empeoramiento frente a los otros. Este empeoramiento tiene que ver con la saturación en la incorporación de PMo₁₂ que tiene lugar a aprox. 1440 minutos y que se discutió en el Capítulo III y coincide con los resultados de los voltamperogramas cíclicos.

Por otra parte, si la normalización se realiza por masa total (de AC+PMo12) la capacitancia específica de los híbridos estaría por debajo de la del AC, excepto para valores elevados de densidad de corriente (Figura 5.22b). Esto se debe, obviamente, al elevado peso molecular del PMo12 (1825,25 g/mol) como hemos mencionado en anteriores ocasiones.

Ante esta situación surge la cuestión de la estimación de la capacidad por unidad de volumen. Tomando como punto de partida la densidad del AC y asumiendo la simplificación de que la incorporación de POMs tiene lugar sin un cambio significativo de volumen (suposición razonable dado que se incorporan como moléculas en microporos y no como fases diferenciadas) se estimaron las densidades de los diversos materiales considerando que los distintos contenidos de PMo12 se incorporan a volumen constante (AC $d = 2.27$, t: 0.5 $d = 3.06$, t: 300 $d = 3.72$, t: 1440 $d = 3.84$, t: 10080 $d = 3.89$). Con estos valores llevamos a cabo la normalización por unidad de volumen que se muestra en la Figura 5.22c. Por unidad de volumen los híbridos vuelven a superar ampliamente al AC con incrementos de hasta el 100 % a altas densidades de corriente.

Estos resultados nos recuerdan que, dependiendo de la aplicación, un dispositivo puede necesitar una optimización de su capacidad, energía y potencia por unidad de masa o por unidad de volumen. El uso de polioxometalatos de alto peso molecular reduce su ventaja en capacidad específica másica, pero el hecho de que no forman una fase separada sino que se encuentran dispersos a nivel molecular en el AC les confiere una ventaja definitiva cuando se trata de almacenar capacidad o energía por unidad de volumen.

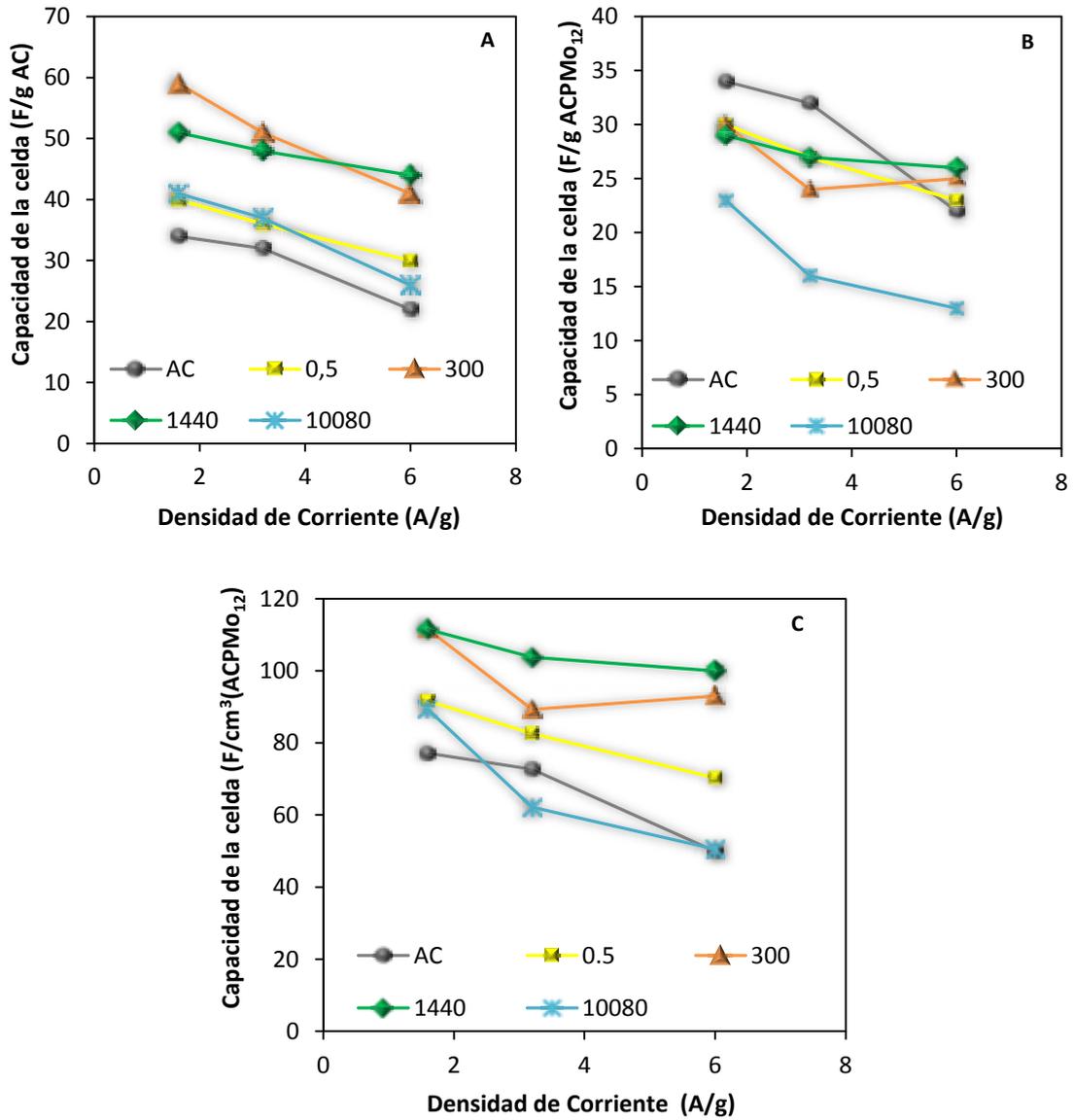
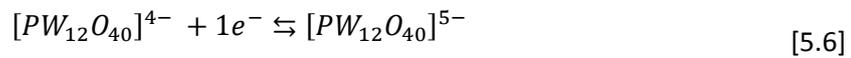
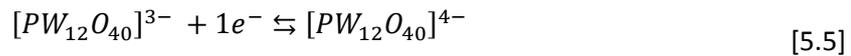


Figura 5.22 Relación de la capacidad de celda normalizada por (A) gramos de AC, (B) gramos del material híbrido (ACPMo₁₂-1-t-25) y (C) volumen (cm³) del material híbrido (ACPMo₁₂-1-t-25), donde t: 0,5 – 300 – 1440 – 10080 min.

5.1.3. Carbón Activado – Ácido Fosfolvolfrámico

El siguiente material estudiado corresponde al ácido fosfolvolfrámico $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW_{12}), el cual a pesar de poseer las mismas características estructurales que el PMo_{12} presenta una electroquímica diferente en donde intervienen tres procesos redox reversibles con una relación de electrones de 1:1:2, el último es dependiente del pH, expresado en la siguiente serie de ecuaciones [6]:



El estudio electroquímico de los materiales híbridos de la serie $ACPW_{12}$ es presentado a continuación.

5.1.3.1. Voltamperometría cíclica

La caracterización en configuración de tres electrodos se realizó para los materiales obtenidos en el estudio del tiempo de reacción (Capítulo III Apartado 3.1.2.2), $ACPW_{12-1-0,5-25}$ y $ACPW_{12-1-1440-25}$. Estos materiales corresponden a los híbridos con la mayor y menor cantidad de PW_{12} incorporado, con una concentración final de 0,15 mmol PW_{12}/g AC y 0,28 mmol PW_{12}/g AC, respectivamente.

La Figura 5.23 muestra el voltamperograma cíclico para $ACPW_{12-1-0,5-25}$ ciclado a diferentes ventanas de potencial a una velocidad de barrido de 10 mV/s. En un principio el material se evaluó dentro de la ventana de potencial entre -0,2 a +0,8 V vs. Ag|AgCl, tal y como se hizo para los materiales $ACPMo_{12}$. Se observa un aumento de la corriente con respecto al material de partida (AC) y la presencia de dos picos de oxidación a +0,33 y -0,15 V. No obstante, según la bibliografía estos dos picos serían sólo parte de los procesos redox característicos del PW_{12} descritos más arriba. Por tanto, a continuación, la ventana de potencial se fue aumentando hacia potenciales más negativo encontrando un límite a los -0,6 V. En este rango de potencial se logra apreciar la presencia de los tres pares redox esperados, con ondas de oxidación O_1 a +0,33; O_2 a -0,15 y O_3 a -0,40 V frente a Ag|AgCl, que corresponden a la transferencia electrónica de 1:1:2 electrones, respectivamente.

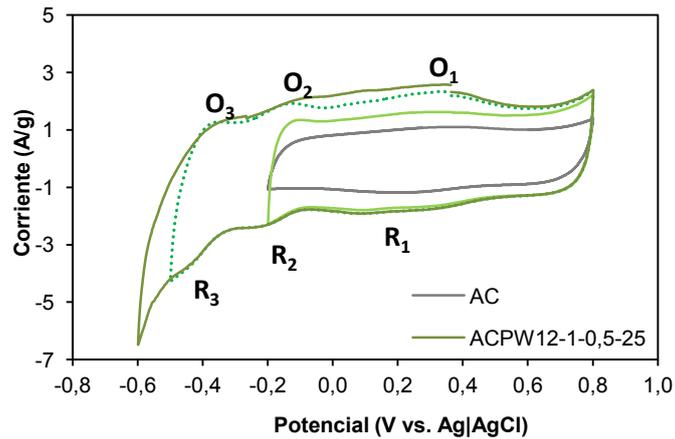


Figura 5.23 Voltamperograma cíclico del ACPW₁₂-1-0,5-25 a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,6 a +0,8 V.

Se realizó el mismo ensayo pero empleando como electrodo de trabajo el material obtenido a partir de un mayor tiempo de reacción; como cabría esperar, la presencia de los tres pares redox también se observa en el voltamperograma cíclico del híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 obtenido a una velocidad de barrido de 10 mV/s, Figura 5.24. En este material la intensidad de la señal de cada pico es mucho mayor que en el anterior, lo cual se correlaciona con la cantidad de PW₁₂ incorporado. Por otro lado, también se incluye el voltamperograma del AC en un rango de potencial de -0,4 a +1,0 V en donde se observa una caída intensa de la corriente de reducción después de sobrepasar el límite inferior de estabilidad termodinámica del H₂SO₄ 1M con este electrodo. Por lo tanto, la incorporación del PW₁₂ en la matriz del AC no sólo proporciona una contribución a la capacidad del material debido a los procesos faradaicos, sino también permite un sobrepotencial hacia la reducción de agua (cuyo límite es de -0,24 V vs. Ag|AgCl para la formación de H₂) aumentando la estabilidad con respecto al AC.

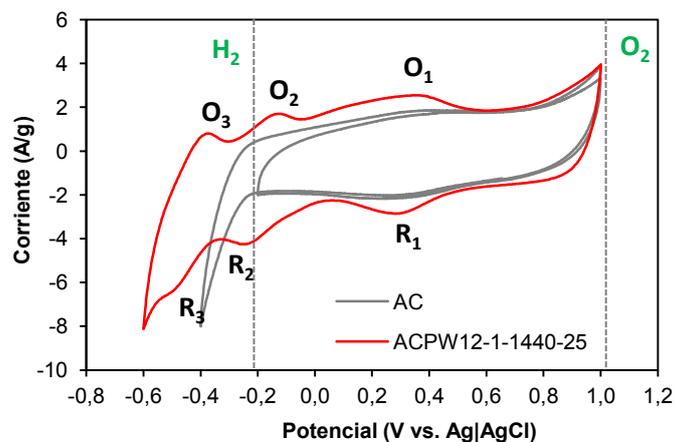


Figura 5.24 Voltamperograma cíclico del AC y del ACPW₁₂-1-1440-25 a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,6 a +1,0 V.

La capacidad específica obtenida para estos materiales híbridos es de 186 F/g ACPW₁₂ para el material ACPW₁₂-1-0,5-25 y 198 F/g ACPW₁₂ para el híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 frente a los 137 F/g obtenidos para el AC en la ventana de potencial de estabilidad termodinámica del electrolito. Estos valores confirman que una mayor cantidad de PW₁₂ incorporada en la matriz del AC genera un aumento de la capacidad específica del material híbrido, además del aumento de la capacidad con respecto al AC debido a la incorporación de procesos pseudocapacitivos. A partir de la masa del PW₁₂ en el electrodo, fue posible estimar la capacidad de este anión solo, la cual tiene un valor de 512 F/g PW₁₂.

La Figura 5.25a y 5.25b muestra los voltamperogramas cíclicos del material híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 a diferentes velocidades de barrido, en donde se puede observar la presencia de los tres pares redox asociados al anión PW₁₂ los cuales se van ensanchando conforme aumenta la velocidad de barrido debido a la dependencia cinética de los procesos faradaicos, como también fue observado en los materiales ACPMo₁₂.

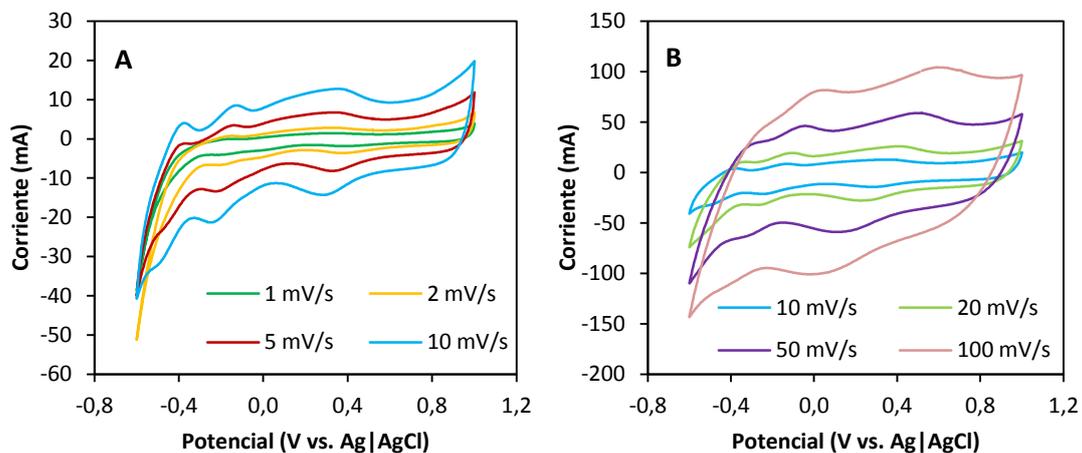


Figura 5.25 Voltamperograma cíclico del ACPW₁₂-1-1440-25 a diferentes velocidades de barrido (A) 1, 2, 5, 10 mV/s y (B) 10, 20, 50, 100 mV/s en un rango de potencial de -0,6 a +1,0 V.

A partir del par redox O₂/R₂ se evaluó la relación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido observando la relación lineal que se presenta en la Figura 5.26, la cual implica que los aniones de PW₁₂ se encuentran confinados dentro de la matriz del AC al igual que en el caso del material PMo₁₂. Por su parte, también se calculó el valor de la superficie cubierta para este anión obteniendo un valor de Γ : $1,4 \cdot 10^{-11}$ mol/cm², un valor por debajo del obtenido con PMo₁₂ lo cual coincide con el hecho de la menor cantidad de PW₁₂ incorporado.

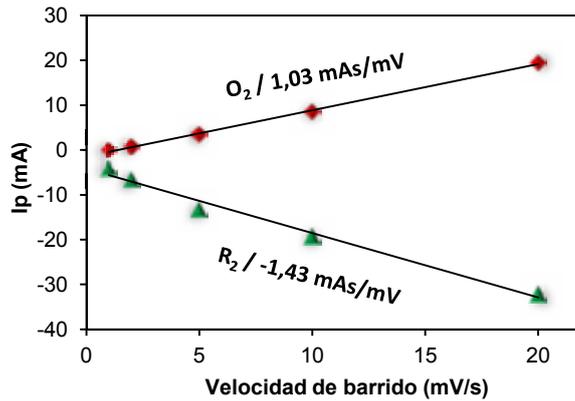


Figura 5.26 Relación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido para el par redox O_2/R_2 para el material ACPW₁₂-1-1440-25.

La caracterización electroquímica en tres electrodos confirma la presencia de los aniones PW₁₂ en la matriz del AC, debido a la presencia de tres pares redox observados entre el rango de potencial entre -0,6 a +1,0 V vs. Ag|AgC, incluso para el material híbrido obtenido a un menor tiempo de reacción con una concentración final de 0,15 mmol PW₁₂/g de AC. La presencia del anión PW₁₂ en la matriz del AC aporta estabilidad a potenciales negativos, superando el potencial límite inferior de la estabilidad del electrolito. A continuación se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de una celda simétrica de dos electrodos, con la finalidad de determinar cómo afecta este sobrepotencial en un sistema real.

5.1.3.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

El estudio de un sistema simétrico de dos electrodos del material ACPW₁₂-1-1440-25 se realizó empleando una densidad de corriente de 6,0 A/g a diferentes ventanas de potencial: 1 – 1,5 – 1,6 y 1,7 V, empleando una sistema simétrico de dos electrodos en un configuración tipo “T”. Este estudio en función del potencial respondía a la observación del sobrepotencial detectado en el estudio previo de voltametría cíclica y se llevó a cabo con la finalidad de evaluar la estabilidad y los parámetros electroquímicos en sucesivos ciclos de carga – descarga. En la Figura 5.27 se observa diferentes ciclos de carga – descarga del material híbrido ACPW₁₂-1-1449-35 a distintas ventanas de potencial empleando una densidad de corriente constante de 6 A/g. En líneas generales se observa cierta desviación de linealidad en cada uno de los ciclos, típico de materiales que combinan procesos capacitivos con faradaicos.

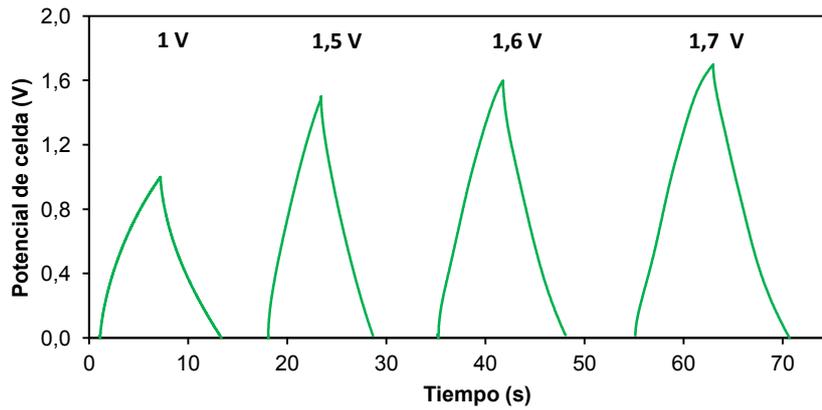


Figura 5.27 Ciclos de de carga –descarga para el material ACPW₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅ a diferentes ventanas de potencial.

Del mismo modo y al igual que en los materiales presentados previamente se realizó el seguimiento de la evolución del potencial en cada electrodo. La Figura 5.28 muestra el comportamiento de cada electrodo así como sus respectivos potenciales máximos.

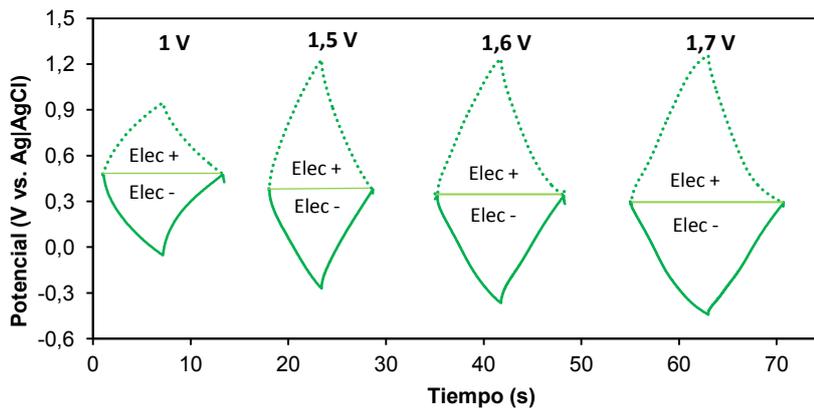


Figura 5.28 Respuesta del electrodo positivo y negativo para el material ACPW₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅ a diferentes ventanas de potencial.

La Tabla 5.8 resume los rangos de operación para cada uno de los electrodos en la celda, en paréntesis se encuentra el porcentaje del potencial total que contribuye cada electrodo. Se observa cómo al aumentar el potencial de celda, el potencial de equilibrio (cuando la celda esta descargada) va disminuyendo, mientras que los potenciales de ambos electrodos se desplazan hacia valores más positivos o negativos según sea el caso.

Tabla 5.8 Potenciales de trabajo para los electrodos positivos y negativos del ACPW₁₂-1-1440-25.

Potencial de celda (V)	Potencial Equilibrio (V vs. Ag AgCl)	Potencial máximo Electrodo positivo (V vs. Ag AgCl)	Potencial máximo Electrodo negativo (V vs. Ag AgCl)
1	0,47	0,94 (48 %)	0,05 (52 %)
1,5	0,38	1,23 (56 %)	-0,27 (43 %)
1,6	0,29	1,22 (58 %)	-0,37 (41 %)
1,7	0,28	1,25(57 %)	-0,44 (42 %)

Los valores de capacidad de celda para cada uno de los rangos de potencial, así como la eficiencia del sistema para una densidad de corriente de 6,0 A/g son presentados en la Tabla 5.9

Tabla 5.9 Parámetros electroquímicos para la celda ACPW₁₂-1-1440-25

Potencial de celda (V)	Capacidad de la celda (F/g AC+PW ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g AC)	Eficiencia (%)
1,0	8	16	99
1,5	11	23	96
1,6	14	29	98
1,7	13	27	98

La estabilidad del híbrido ACPW₁₂-1-1440-25 se estudió realizando ciclos de cronopotenciometría galvanostática de carga – descarga a una densidad de corriente de 6,0 A/g en las diferentes ventanas de potencial. La Figura 5.29 presenta el porcentaje de retención para las tres ventanas de potencial de 1,5 – 1,6 y 1,7 V en función del número de ciclos. Para la primera ventana de potencial de 1,5 V se observa un aumento del 4 % de la capacidad inicial tras 30.000 ciclos de carga – descarga, indicando la buena estabilidad de este material en este rango de potencial. Por su parte, la estabilidad observada durante el ciclado a 1,6 V presenta un descenso de la capacidad en un 7 % transcurrido los 10.000 ciclos de carga – descarga, siendo similar con los valores de descenso observados en los híbridos ACPMo₁₂, el cual se mantiene hasta los 30.000 ciclos. El ciclado a 1,7 V muestra la inestabilidad de este material a esta ventana de potencial, tan solo en los primeros 10.000 ciclos hay una caída de capacidad de un 28 %.

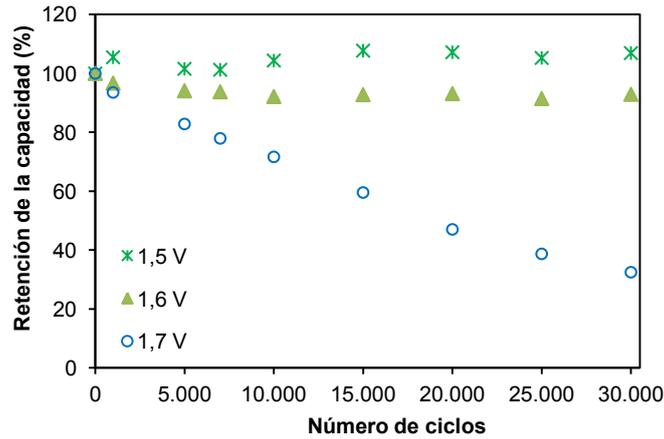


Figura 5.29 Retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el material ACPW₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅ a diferentes ventanas de potencial.

Además de las medidas de capacidad, se determinó la ESR y la eficiencia durante el ciclado del material ACPW₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅ a 1,5 V y 1,6 V. La Figura 5.30A muestra los valores obtenidos del cálculo de la ESR con respecto al número de ciclos para las dos ventanas de potencial, se puede observar cómo este valor se encuentra prácticamente constante alrededor de 0,5 Ω. Por su parte, la eficiencia de este material en los rangos de potencial en estudio, se mantiene alrededor del 97 %, Figura 5.30B.

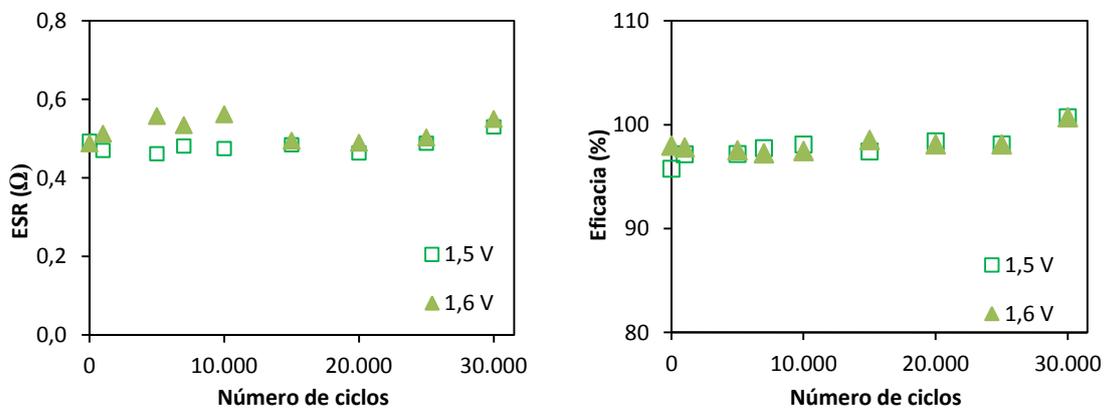


Figura 5.30 Variación de (A) ESR y (B) Eficiencia con el número de ciclos para el ACPW₁₂₋₁₋₁₄₄₀₋₂₅.

Como punto de comparación se realizaron las medidas de cronopotenciometría galvanostática de carga – descarga de una celda simétrica de AC en un rango de potencial de 1,5 V a una densidad de corriente de 6,0 A/g durante 10.000 ciclos. La Figura 5.31A muestra la respuesta del ciclo 1 y 10.000 en donde se observa una gran reducción del tiempo necesario para completar el ciclo, lo cual es debido a la degradación de los electrodos posiblemente por

la introducción de reacciones irreversibles como la degradación del electrolito o la oxidación irreversible del carbón. [13] La Figura 5.31B muestra la respuesta del electrodo positivo y negativo, en donde es posible apreciar cómo aumenta muy significativamente la caída óhmica en el electrodo negativo (de $0,2 \Omega$ a 18Ω) y el desplazamiento del potencial de trabajo del electrodo positivo de $0,78 \text{ V}$ en el ciclo 1 a $1,04 \text{ V}$ en el ciclo 10.000, un aumento significativo que puede ser asociado a oxidaciones irreversibles del material. Estos resultados manifiestan la inestabilidad del AC en un rango de potencial que supere la estabilidad termodinámica del electrolito ($1,23 \text{ V}$), tal y como ocurre habitualmente. En nuestro caso tras la adición de ACPW_{12} al carbón activado hemos conseguido un material híbrido de gran estabilidad.

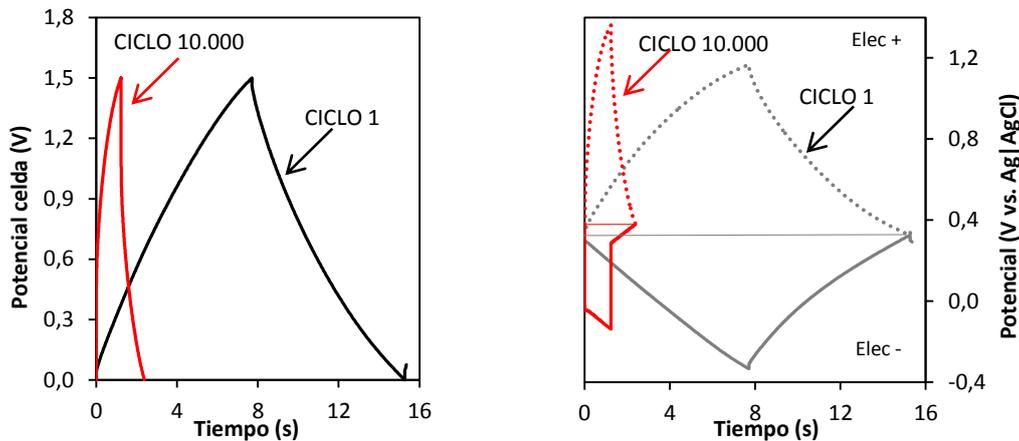
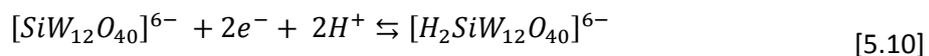
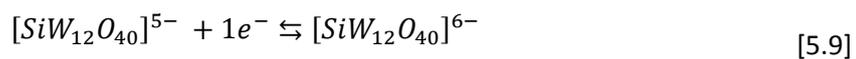
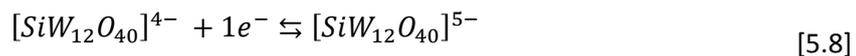


Figura 5.31 (a) Ciclo 1 y 10.000 de una celda simétrica de AC ciclada a una densidad de corriente de 6 A/g en una ventana de potencial de 1,5 V y (b) el respectivo comportamiento de cada electrodo.

5.1.4. Carbón Activado – Ácido Silicovolfrámico

El siguiente material híbrido a caracterizar corresponde al sintetizado a partir de la incorporación del anión silicovolfrámico (SiW_{12}). La electroquímica de este compuesto es muy similar a la vista en el PW_{12} en donde intervienen tres procesos de óxido-reducción reversibles que involucran 1:1:2 electrodos [6], según las siguientes ecuaciones:



Los resultados que se presentan a continuación corresponden al material híbrido obtenido a partir de 1440 min de tiempo de reacción, $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-1440-25}$. Este material se

eligió porque presenta la mayor concentración de POM incorporado para los materiales híbridos de esta serie, 0,21 mmol SiW_{12}/g de AC tal y como se mostró en Capítulo III.

5.1.4.1. Voltamperometría cíclica

El material híbrido $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-1440-25}$ fue caracterizado en configuración de tres electrodos. Debido a la gran estabilidad electroquímica del PW_{12} , demostrada en el apartado anterior, las medidas se realizaron en el rango de potencial de -0,6 a +1,0 V..

En la Figura 5.32 se comparan los voltamperogramas cíclicos del AC y del material híbrido en estudio a una velocidad de barrido de 10 mV/s. El voltamperograma correspondiente al material híbrido presenta dos picos de reducción bien definidos a: -0,11 y -0,47 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$, mientras que en la zona de oxidación se puede apreciar dos picos bien definidos a -0,43 y +0,08 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$, con respecto al tercer par redox ($\text{O}_1^*/\text{R}_1^*$), que hemos marcado con un asterisco porque se observa que entre la zona de +0,08 a +0,35 V hay un pico ancho que puede enmascarar este par redox con los procesos pseudocapacitivos propios del AC.

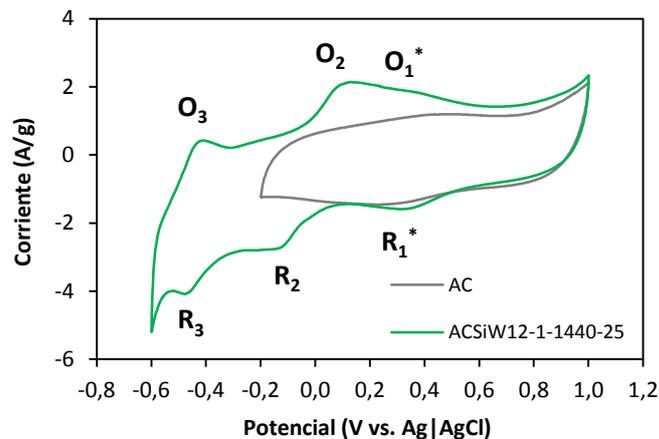


Figura 5.32 Voltamperograma cíclico del AC y del $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-1440-25}$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s en varios rangos de potencial.

La capacidad específica del material híbrido $\text{ACSiW}_{12}\text{-1-1440-35}$ es de 225 F/g ACSiW_{12} . A partir de los gramos de SiW_{12} se realizó el cálculo de la capacidad del SiW_{12} solo obteniendo un valor de 596 F/g SiW_{12} .

Se realizaron CVs a diferentes velocidades de barrido, Figura 5.33, en donde se puede observar el desplazamiento de los picos de oxidación y reducción hacia valores más positivos o negativos, respectivamente, producto de la dependencia cinética de los procesos faradaicos.

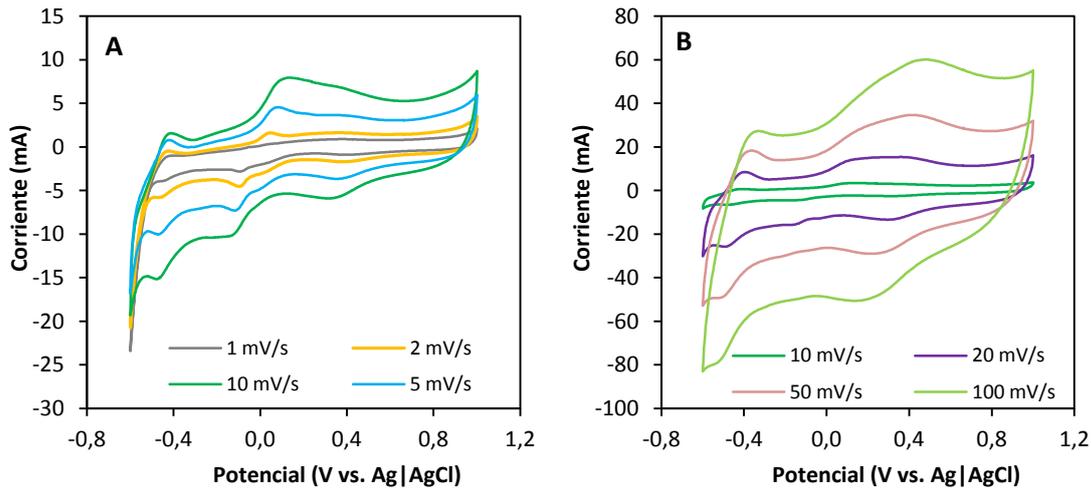


Figura 5.33 Voltamperograma cíclico del ACSiW₁₂-1-1440-25 a diferentes velocidades de barrido (a) 1, 2, 5, 10 mV/s y (b) 10, 20, 50, 100 mV/s en un rango de potencial de -0,6 a +1,0 V.

A partir del par redox O₂/R₂ se determinó la corriente de pico a diferentes velocidades de barrido, obteniendo una relación lineal entre ambos parámetros que se representa en la Figura 5.34. Se observa una relación lineal entre la corriente de pico y la velocidad de barrido lo que confirma que los SiW₁₂ se encuentran confinados en la matriz del AC. A partir de la pendiente de la gráfica se calculó el valor de la superficie cubierta para este material obteniendo un valor de Γ : $1,0 \cdot 10^{-11}$ mol/cm² siendo el valor más pequeño de los tres POM's estudiados, lo cual coincide con los resultados obtenidos a partir de la Caracterización Físicoquímica de estos materiales, Capítulo IV.

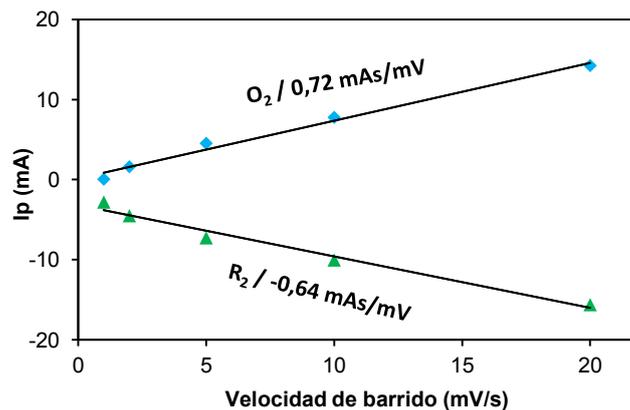


Figura 5.34 Relación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido para el par redox O₂/R₂.

Caracterizado el material híbrido en configuración 3 electrodos, se procede presentar los resultados de la caracterización en configuración dos electrodos.

5.1.4.2. cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

La Figura 5.35 muestra diferentes ciclos de carga descarga para el material ACSiW₁₂-1-1440-25 a varios potenciales de celda: 1 – 1,4 y 1,5 V a una densidad de corriente de 1,6 A/g. Al comparar con los otros materiales híbridos estudiados (ACPMo₁₂ y ACPW₁₂), el ACSiW₁₂ presenta mayor linealidad en los ciclos de carga-descarga a bajos potenciales de celda. Esto se debe con toda probabilidad al rango de potenciales involucrados, que en el caso de 1V supone ciclar los electrodos positivo y negativo hasta 0.8 y -0.2 V vs. Ag|AgCl respectivamente (Figura 5.35), de forma que la contribución faradaica procedente del POM es limitada (véase CV de la Figura 5.32), mientras que al ciclar a 1.4 y 1.5 V el electrodo negativo alcanza potenciales más negativos que implican una mayor contribución faradaica y por tanto una descarga menos lineal.

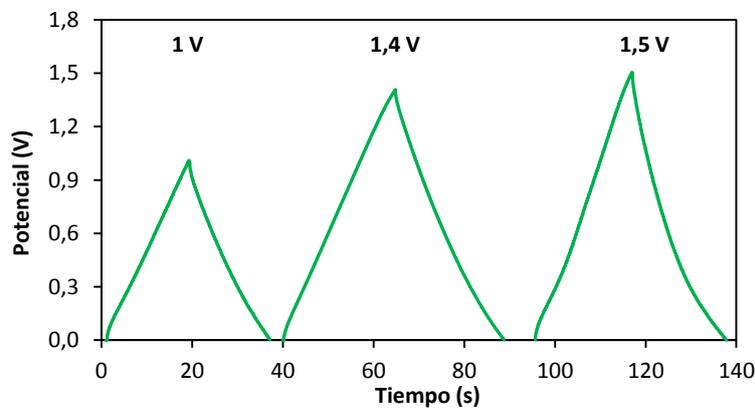


Figura 5.35 Ciclos de de carga –descarga a una densidad de corriente de 1,6 A/g ACSiW12 para el material ACSiW₁₂-1-1440-25 a diferentes ventanas de potencial.

La respuesta de cada electrodo es presentada en la Figura 5.36. Para el potencial de celda de 1,0 V la carga en cada electrodo se distribuye de la siguiente manera: 52 % para el electrodo positivo y 48 % para el electrodo negativo. A medida que se aumenta el potencial de celda, aumenta la ventana de potencial del electrodo positivo alcanzando un 61 % del potencial total para el electrodo positivo y un 39 % para el negativo, para la ventana de potencial de 1,5 V. La razón de esta creciente asimetría se puede encontrar de nuevo en el CV de la Figura 5.32, ya que al aumentar el potencial, el electrodo negativo se nutre de la contribución del POM que es de tipo faradaico y por tanto puede dar lugar a una corriente a valores de potencial específicos y constantes, a diferencia de la contribución predominantemente capacitiva del electrodo positivo, que acumula carga de forma independiente del potencial.

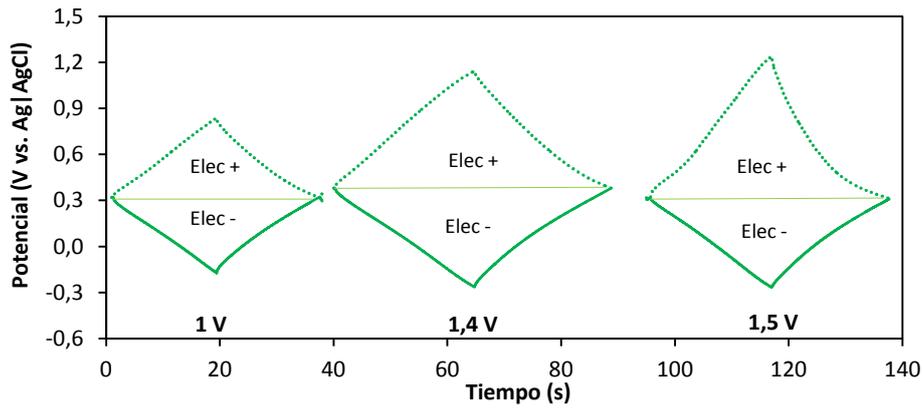


Figura 5.36 Respuesta del electrodo positivo y negativo para el material ACSiW₁₂-1-1440-25 a diferentes ventanas de potencial.

Los valores de capacidad de celda y la eficiencia de este híbrido a los diferentes rangos de potencial estudiados y a la densidad de corriente de 1,6 A/g se presentan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10 Parámetros electroquímicos para la celda completa (2 electrodos) ACSiW₁₂-1-1440-25

Potencial de celda (V)	Capacidad de la celda (F/g AC+SiW ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g AC)	Eficiencia (%)
1	18	27	98
1,4	17	26	98
1,5	13	21	98

De forma similar a lo que ocurría para el híbrido ACPW₁₂, los valores de capacidad de la celda simétrica con electrodos de ACSiW₁₂ son inferiores a los que se obtenían para celdas simétricas de AC (34 F/g a 1,6 A/g). A primera vista estos resultados pueden parecer sorprendentes pero se deben precisamente a los potenciales de reducción más negativos de estos dos heteropolianiones en comparación con el PMo₁₂. Efectivamente, cuando consideramos que el potencial de descanso de los electrodos es de 0.3 V vs Ag|AgCl (voltaje de la celda cero) podemos apreciar mediante la inspección del CV de la Figura 5.32 (o CV de la Figura 5.24 para el PW₁₂) que dicho potencial es demasiado positivo en relación a los procesos redox de los polioxovolframatos, de forma que la polarización de los electrodos no llega a involucrar toda la capacidad de carga de los mismos. Por el contrario, en el caso del híbrido ACPMo₁₂ (CV figura 5.3) la polarización del electrodo negativo a partir de 0.3 V vs. Ag|AgCl llega a incluir todos los procesos redox del anión inorgánico.

Por otra parte, tal y como se discutió en el apartado anterior, la incorporación de los aniones PW₁₂ y SiW₁₂ proporciona estabilidad al material para operar en un rango de potencial superior al potencial termodinámico del electrolito (1,23 V para el H₂SO₄), distribuyéndose en

ambos electrodos de la celda de trabajo. Al evaluar la estabilidad del material híbrido ACSiW₁₂, se observa una retención del 96 % de la capacidad para la ventana de potencial de 1,4 V, por su parte, al ser ciclado en un rango de 1,5V hay una caída del 25 % transcurridos 6.000 ciclos de carga-descarga, Figura 5.37.

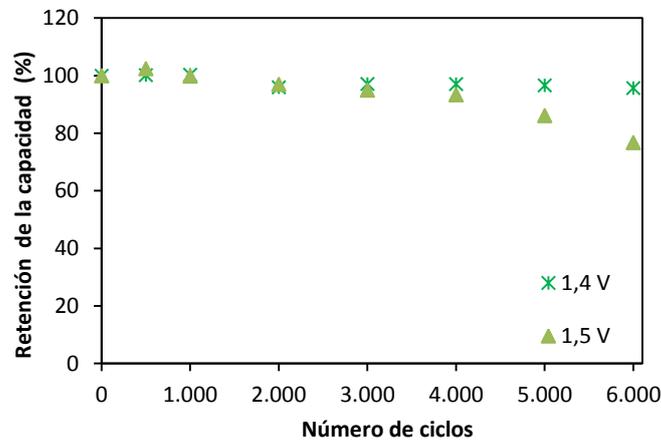


Figura 5.37 Retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el material ACSiW₁₂-1-1440-25, a diferentes ventanas de potencial.

Durante estos 6.000 ciclos de carga – descarga, la ESR se mantuvo constante alrededor de los 0,4 Ω para el rango de potencial de 1,4 V, mientras que hay un aumento de la ESR a partir del ciclo 4.000 durante el ciclado a 1,5 V, que se relaciona con la pérdida de capacidad de la celda posiblemente por factores internos del material, Figura 5.38a. En cuanto a la eficiencia se mantuvo próxima al 98 % durante el estudio de estabilidad a los rangos de potenciales analizados, Figura 5.38b.

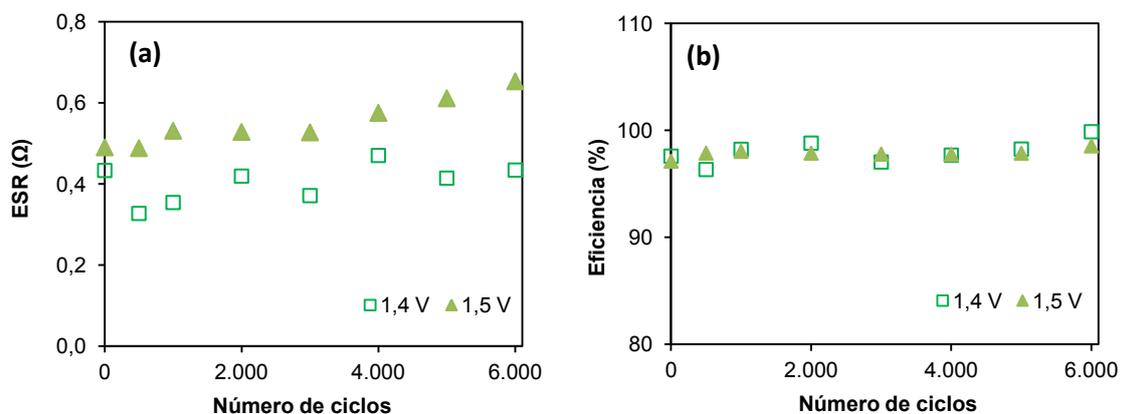


Figura 5.38 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el ACSiW₁₂-1-1440-25.

La caracterización electroquímica del material ACSiW₁₂-1-1440-25 permite concluir que al igual que ocurría con el anión PW₁₂, la incorporación del anión SiW₁₂ proporciona estabilidad al AC para ser ciclado por encima del potencial de operación convencional de medios acuosos ácidos como H₂SO₄ 1M.

En líneas generales, los materiales híbridos sintetizados de la serie AC-POM's presentan mejoras en las propiedades electroquímicas respecto a su predecesor AC si bien estas mejoras son de índole diversa debido a los diferentes potenciales de reducción. Del estudio con PMo₁₂ se obtiene una serie de materiales que presentan una mayor capacidad que el AC de partida gracias a la contribución faradaica del clúster inorgánico, de forma que conforme aumenta la cantidad de POM incorporado aumenta la capacidad del material. Por otra parte cabe recordar que se constata un valor óptimo del tiempo de reacción entre el AC y el PMo₁₂ que da lugar a una óptima cantidad de PMo₁₂ incorporado. Así, tiempos cortos de reacción no proporcionan materiales que sean electroquímicamente estables para largos procesos de carga – descarga mientras que tiempos demasiado largos (así como el uso de concentraciones muy elevadas) generan cambios irreversibles en la superficie y textura del AC que conducen a un empeoramiento de las propiedades electroquímicas. Por su parte, los materiales obtenidos a partir de PW₁₂ y SiW₁₂ no mejoran la capacidad del electrodo de AC pero proporcionan un aumento del potencial de trabajo, llegando a superar el rango de estabilidad termodinámico del electrolito empleado, mientras que los valores de capacidad son iguales o inferiores que la del material de partida. Ambos aspectos se deben a los potenciales de reducción más negativos de los polioxovolframatos. Una vez comprendidas las razones de estas tendencias es posible plantear alternativas que den lugar a sistemas mejorados. Por una parte, el mayor potencial de trabajo de los polioxovolframatos dará lugar a densidades de energía más elevadas, como veremos al final de este capítulo, por lo que son materiales que vale la pena desarrollar. Pero además, la solución de la inaccesibilidad de los procesos redox con potenciales más negativos se podría abordar mediante el diseño de celdas supercondensadoras asimétricas, es decir con los electrodos diferentes de forma que el electrodo negativo (ACSiW₁₂ o ACPW₁₂) se contrapusiera a un electrodo positivo que permitiese un mayor rango de potenciales. A pesar de que el estudio de supercondensadores asimétricos no se contempló como parte de esta Tesis, nuestros estudios permiten plantear esta alternativa como el siguiente paso a dar para el mejor desarrollo de supercondensadores basados en materiales de electrodo de tipo ACPOM.

5.2. NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED – POLIOXOMETALATOS

Gracias a sus propiedades de buena conducción eléctrica, su enmarañada red y su dominante carácter poroso, los nanotubos de carbono multipared (MWNT's) son generalmente considerados en sí mismos candidatos muy atractivos para ser utilizados como electrodos en supercondensadores [14]–[16]. Previamente a la discusión de los resultados obtenidos para los materiales híbridos se presenta la caracterización electroquímica del material de partida.

5.2.1. Nanotubos de Carbono Multipared

5.2.1.1. Voltamperometría cíclica

La caracterización en configuración de tres electrodos del material de partida MWNT's-I se realizó empleando la metodología descrita en el Capítulo II de Métodos Experimentales. La Figura 5.39 muestra los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido en un rango de potencial entre -0,2 a +0,8 V vs. Ag|AgCl. En líneas generales, se observa el comportamiento típico de materiales donde intervienen mayoritariamente procesos capacitivos producto de la formación de la doble capa eléctrica. A bajas velocidades de barrido (Figura 5.39a) se puede apreciar un pico de reducción a -0,09 V atribuido a trazas del catalizador que se empleó para la fabricación de los nanotubos, el cual deja de ser visible a medida que aumentan las velocidades de barrido.

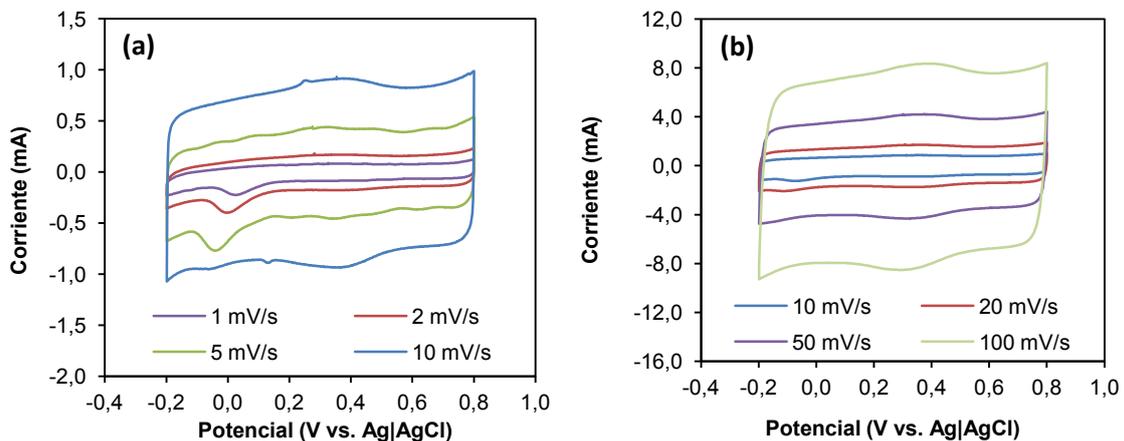


Figura 5.39 Voltamperograma cíclico para MWNT's a diferentes velocidades de barrido (a) 1, 2, 5, 10 mV/s y (b) 10, 20, 50, 100 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +0,8 V.

Al igual que para el AC se observa un pico ancho entre +0,2 a +0,4 V que ha sido atribuido a la presencia de grupos oxigenados en la superficie de los materiales. La capacidad específica obtenida para este material a 10 mV/s es de 23 F/g, obtenida a partir de la integral del área de reducción del voltamperograma.

5.2.1.1. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

Se realizaron medidas de cronopotenciometría de carga-descarga a corriente constante para el material de partida MWNT's en un rango de potencial de 1,0 V a diferentes densidades de corriente. En la Figura 5.40 se presenta un ciclo de carga – descarga, obtenido a partir del ciclado a una densidad de corriente de 1,6 A/g y la correspondiente respuesta de

cada uno de los electrodos referidos al electrodo de Ag|AgCl empleando una configuración en “T”. A partir de los valores de la pendiente de descarga para cada uno de los electrodos se calculó la capacidad específica de cada electrodo con valores de: 48 F/g para el electrodo positivo y de 31 F/g para el electrodo negativo. Por otro lado, el potencial máximo para el electrodo positivo es de +0,86 V, mientras que el potencial máximo del electrodo negativo es de -0,13 V, lo que indica que la distribución del potencial total de celda es de un 37 % para el electrodo positivo y un 64 % para el electrodo negativo.

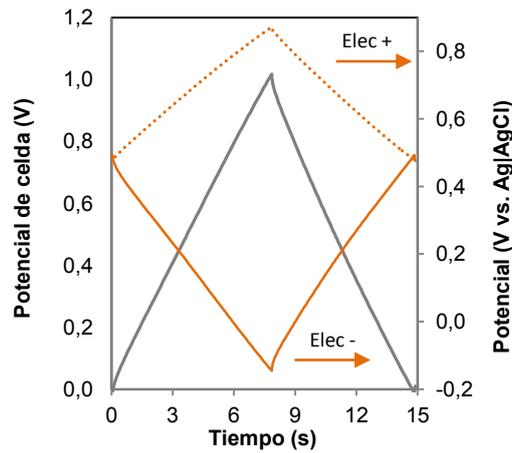


Figura 5.40 (a) Ciclo de carga – descarga del MWNT's a una densidad de corriente de 1,6 A/g y respuesta de electrodo positivo y electrodo negativo.

Las diferencias observadas en las capacidades de cada electrodo, los valores de capacidad total se calcularon a partir de la ecuación 2.19, Capítulo II, y los valores obtenidos para diferentes densidades de corriente se resumen en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11 Parámetros electroquímicos para la celda MWNT's

Densidad de Corriente (A/g)	Capacidad de la celda (F/g)	Eficiencia (%)
1,6	4,8	90
3,2	4,7	94
6,0	4,6	90

Al evaluar la estabilidad de este material en ciclos sucesivos de carga – descarga por un periodo de 10.000 ciclos, Figura 5.41, se observa una elevada estabilidad, solo un 2 % decae transcurridos los ciclos de carga descarga. Las medidas fueron realizadas a una densidad de corriente de 1,6 A/g en una ventana de potencial de 1,0 V.

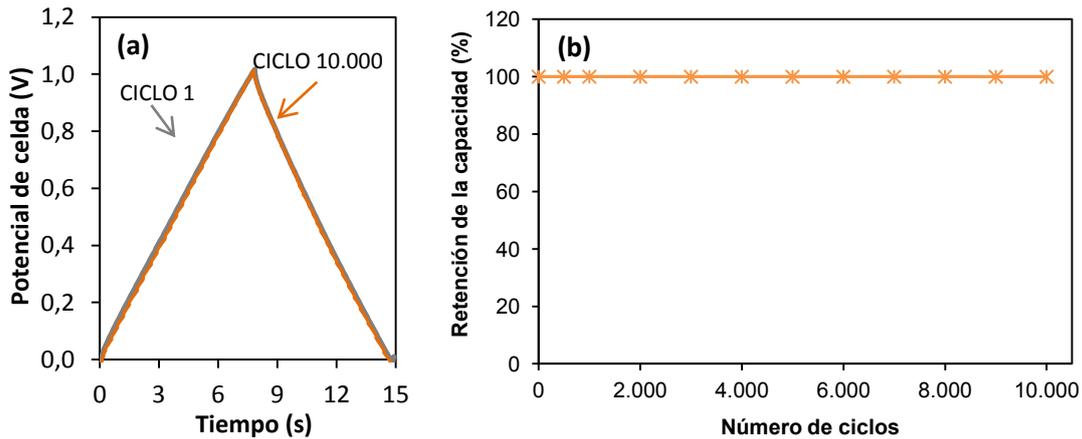


Figura 5.41 (a) Ciclo 1 y 10.000 del proceso de carga –descarga y (b) retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el MWNT's.

Una vez descritas las propiedades electroquímicas del material de partida MWNT's presentaremos a continuación la caracterización de los materiales híbridos.

5.3.1. Nanotubos de Carbono Multipared – Ácido Fosfomolibdico

El estudio de materiales híbridos de MWNT's con POM's es un tema que ha sido tratado por diversos autores [17]–[19], en donde a partir de sales insolubles de POM's o empleando técnicas como *layer by layer* han incorporado los POM en la matriz del AC. La metodología que hemos planteado en nuestro trabajo de investigación ha pretendido explorar la posibilidad de integrar los POM a nivel molecular, en lugar de como fases o multicapas de fases de polioxometalatos. Nuestra metodología es más rápida y fácil que las planteadas por dichos autores, sin embargo, como veremos a continuación, la cantidad incorporada de POM en estas condiciones (alrededor de 0,04 mmol POM/g de MWNT's). Son relativamente bajas en comparación con los híbridos de AC o con los propios antecedentes bibliográficos mencionados.

5.3.1.1. Voltamperometría cíclica

La caracterización del material híbrido MWNT's | PMo_{12} -1-1440-25 se realizó empleando medidas de voltamperometría cíclica. La Figura 5.42 compara los voltamperogramas del material de partida y el material híbrido obtenido en donde se observan los picos de oxidación – reducción del PMo_{12} representados como: O_3/R_3 , O_2/R_2 y O_1/R_1 . Los potenciales de los picos de oxidación son: -0,01 V (O_3), +0,25 V (O_2) y +0,40 V (O_3); mientras que los picos de reducción corresponden a los siguientes valores de voltaje: -0,03 V (R_3), + 0,18 V (R_2) y +0,34 V (R_1). Todos los potenciales están referidos al electrodo de Ag|AgCl.

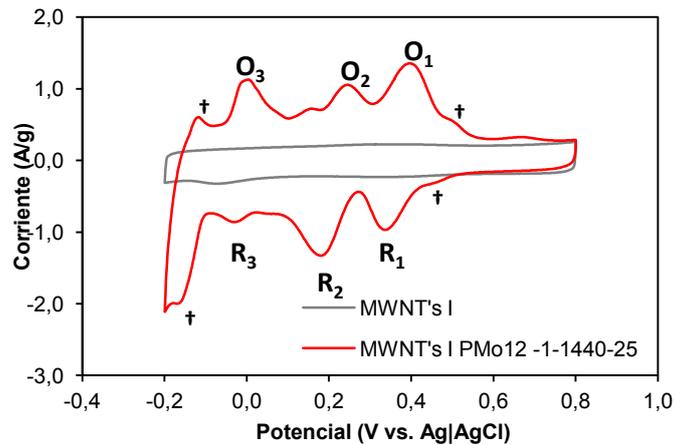


Figura 5.42 Voltamperogramas cíclico del MWNT's I y el híbrido MWNT's I PMo₁₂-1-1440-25 a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +0,8 V.

Además de los picos redox correspondientes al PMo₁₂, se observa la presencia de otros procesos faradaicos previamente observados en el material híbrido obtenido a partir del AC (señalados con † en la Figura 5.42), los cuales han sido atribuidos a la presencia de especies oxigenadas en la superficie del material de carbono que han sido incorporadas después del tratamiento con el PMo₁₂.

La capacidad específica del material híbrido es de 68 F/g, un incremento de casi 3 veces el valor obtenido para el material de partida (23 F/g). En esta configuración de tres electrodos, se realizaron medidas de estabilidad (> 100 ciclos), observándose que la capacidad decrece en un 47 %. Este resultado indica que parte del POM no se encuentra bien confinado en la estructura de los MWNT's difundiendo al electrolito después de varios ciclos voltamperométricos. Es importante destacar, que el CV del material después de este ciclado sigue presentando los picos redox característicos del PMo₁₂ aunque con menor intensidad.

Por otro lado, se realizaron CVs a diferentes velocidades de barrido, Figura 5.43. En líneas generales, se observa el desplazamiento de los picos catódicos y anódicos a medida que aumenta la velocidad de barrido, debido a la dependencia cinética de los procesos faradaicos.

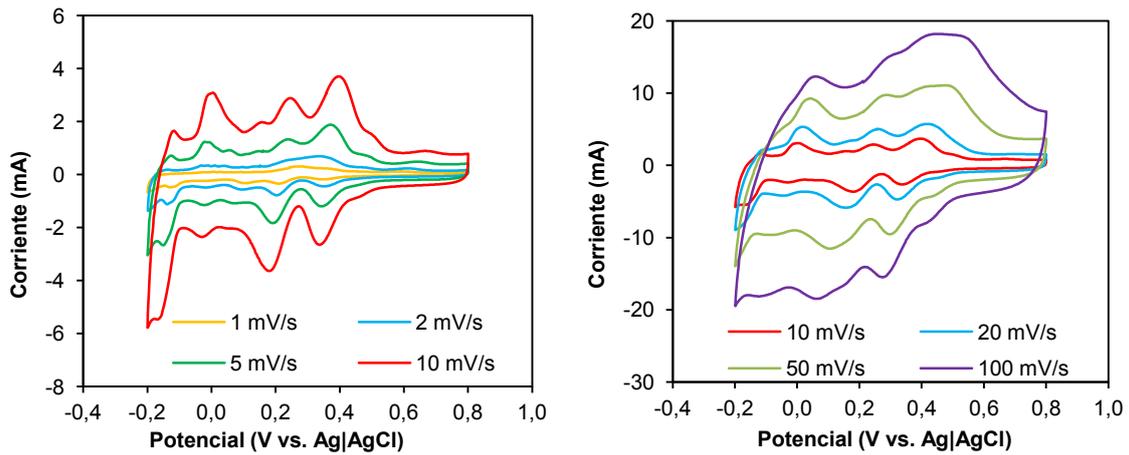


Figura 5.43 Voltamperogramas cíclicos del MWNT's | PMo₁₂-1-1440-25 a diferentes velocidades de barrido (a) 1, 2, 5 y 10 mV/s y (b) 10, 20, 50 y 100 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +1,0 V.

La Tabla 5.12, resume los valores de separación pico a pico con respecto a la velocidad de barrido, para diferentes velocidades de barrido. A bajas velocidades de barrido (1 – 2 mV/s) fue difícil analizar algunos picos redox del PMo₁₂ debido al ruido instrumental producto de la baja corriente obtenida.

Tabla 5.12 Desplazamiento del ΔV_p en función de la velocidad de barrido.

Velocidad de Barrido (mV/s)	ΔV_p (mV)		
	O ₁ /R ₁	O ₂ /R ₂	O ₃ /R ₃
5	30	45	9
10	63	64	30
20	98	103	63
50	154	181	123
100	183	229	172

Al igual que en los otros materiales se analizó la relación de la corriente de pico para el par redox O₃-R₃ en función de la velocidad de barrido. La Figura 5.44 muestra la dependencia lineal entre la corriente de pico y la velocidad de barrido en donde al igual que en los materiales híbridos presentados previamente señalan que los procesos que controlan la reacción electroquímica no son de difusión. Del mismo modo, se calculó el valor de la superficie cubierta obteniendo un valor de $\Gamma = 1,9 \cdot 10^{-11}$ mol/cm², similar al obtenido para el híbrido ACPMo₁₂.

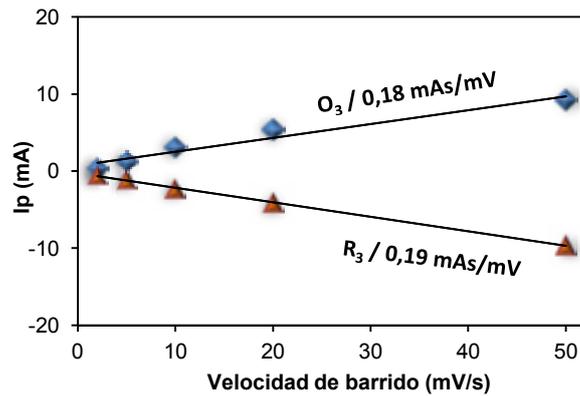


Figura 5.44 Relación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido para el par redox O_3/R_3 para el material híbrido MWNT's-I PMo_{12} -1-1440-25.

Una vez caracterizado el material híbrido se realizaron pruebas en una celda simétrica de dos electrodos para su estudio como electrodo en supercondensadores.

5.3.1.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

La caracterización en la configuración de dos electrodos se realizó empleando la configuración en "T" y haciendo ensayos de carga – descarga a diferentes densidades de corriente. Seguidamente se realizaron ensayos de ciclabilidad para conocer la estabilidad del material tras múltiples ciclos de carga – descarga.

En la Figura 5.45 se muestra un ciclo de carga – descarga en un rango de potencial de 1,0 V obtenido al aplicar una densidad de corriente de 1,6 A/g, donde se aprecia la falta de linealidad típica de los ciclos donde solo intervienen procesos capacitivos. El eje de la derecha de la Figura 5.45 representa la ventana de trabajo de los electrodos que conforman la celda, en donde el electrodo positivo opera en un rango de +0,37 a +1,13 V mientras que el electrodo negativo lo hace desde +0,37 a +0,12 V, lo que representa un 75 % y 25 % respectivamente, a diferencia del material de partida donde los porcentajes de trabajo de los electrodos en la celda son de 37 % para el electrodo positivo y 64 % para el electrodo negativo.

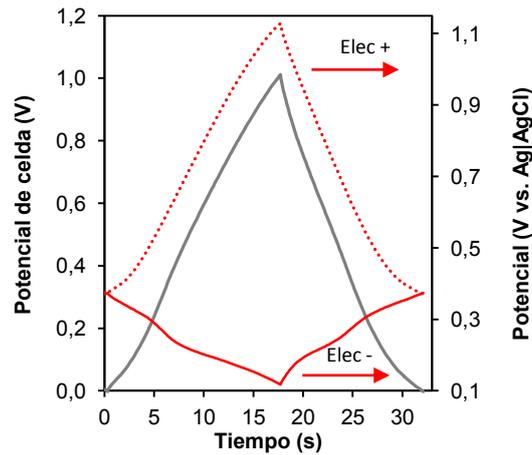


Figura 5.45 Ciclo de carga – descarga del MWNT's / PMo₁₂-1-1440-25 a una densidad de corriente de 1,6 A/g y respuesta de electrodo positivo y electrodo negativo

La asimetría de los perfiles de carga-descarga se debe precisamente a la distinta naturaleza de los procesos involucrados durante la polarización del electrodo positivo (predominantemente capacitivo) y negativo (importante componente faradaica) como se puede deducir de los CVs de las Figuras 5.42 o 5.43. A partir de la pendiente de la curva de descarga para cada electrodo se determinó la capacidad específica del electrodo obteniendo un valor de 38 F/g para el electrodo positivo y de 88 F/g para el electrodo negativo, generando un aumento de la capacidad específica del electrodo negativo. En la Tabla 5.13 se presentan los parámetros electroquímicos más relevantes para este material híbrido. A bajas densidades de corriente el valor de la capacidad de la celda es el doble que la obtenida para el material de partida, sin embargo, conforme aumenta la densidad de corriente la capacidad disminuye alcanzando valores inferiores al material de partida.

Tabla 5.13 Parámetros electroquímicos para la celda MWNT's / PMo₁₂-1-1440-25.

Densidad de corriente (A/g)	Capacidad de la celda (F/g MWNT's + PMo ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g MWNT's)	Eficiencia (%)
1,6	6,7	6,9	96
3,2	4,1	4,3	100
6,0	3,6	3,7	100

Se tomó como densidad de corriente para hacer las medidas de estabilidad 1,6 A/g y se realizaron medidas de carga – descarga durante 10.000 ciclos. La capacidad total de la celda al inicio del estudio de estabilidad era de 8,3 F/g, lo que indica un aumento del 20 % con respecto al valor obtenido durante el estudio a diferentes densidades de corriente. Esta diferencia ha sido asociada al proceso de acondicionamiento de la celda.

La Figura 5.46A muestra el ciclo 1 y 10.000 donde se puede observar como disminuye el tiempo necesario para completar el ciclo, y la capacidad de la celda. Transcurridos 10.000 ciclos hay un descenso del 25 % de la capacidad, siendo la capacidad total final de 6,7 F/g (Figura 5.46B).

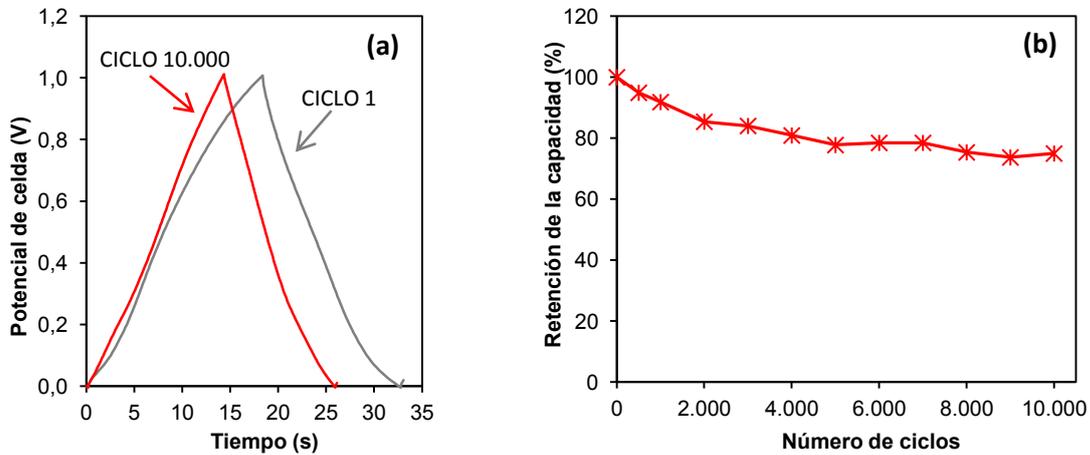


Figura 5.46 (a) Ciclo de carga –descarga 1 y 10.000 y (b) retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el MWNT's I PMo₁₂-1-1440-25.

Se realizaron los cálculos de la ESR para la celda en estudio durante los ciclos de carga –descarga a partir de la caída óhmica. Los valores de ESR (con un valor promedio de 0,17 Ω) se representan en función del número de ciclos en la Figura 5.47A. En cuanto a la eficiencia de la celda con respecto al número de ciclos representada en la Figura 5.47B evoluciona entre 82 – 88 %.

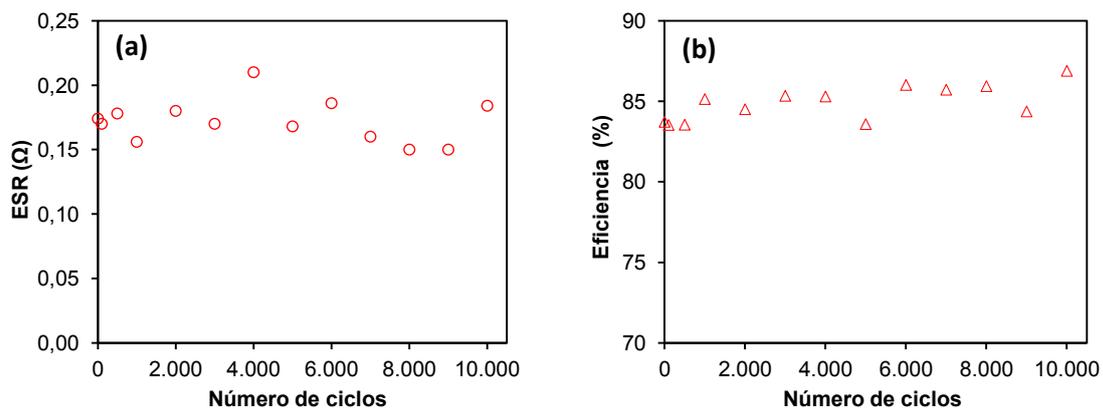


Figura 5.47 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el MWNT's I PMo₁₂-1-1440-25.

La caracterización electroquímica del material híbrido MWNT's-I PMo_{12} -1-1440-25 refleja que la incorporación del POM incrementa la capacidad en un 40 %, tomando en cuenta los valores de capacidad al final de los ciclos de carga – descarga, en comparación con el material de partida MWNTS's-I . Por otro lado, también se ha observado que parte del PMo_{12} difunde al electrolito durante los primeros ciclos de estudio, esta observación coincide con la obtenida para los materiales híbridos obtenidos a partir del AC a bajas concentraciones o tiempos de reacción.

5.3. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO – POLIOXOMETALATOS

Debido a su alta conductividad eléctrica y área superficial, los materiales basados en grafeno están siendo intensamente estudiados como material de electrodo [20]–[22] o material de soporte [23]–[25] en supercondensadores y baterías. El empleo de grafeno como material de soporte para la incorporación de POM y su posterior utilización como electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía solo ha sido reportado hasta el momento por Kume y colaboradores [26] incluirnos (citarnos). A continuación se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de los materiales híbridos obtenido a partir de la incorporación hidrotermal.

5.3.1. Óxido de Grafeno Reducido

El óxido de grafeno reducido empleado en este trabajo fue obtenido a partir de la reducción del óxido de grafeno (GO) empleando dos vías: (i) tratamiento con hidracina (RGO) y (ii) mediante técnicas hidrotermales (HT-RGO), las características químicas de estos materiales fue descritas en el Capítulo IV.

Previo a la incorporación de los POM's se realizó la caracterización electroquímica de los materiales de partida, a continuación se detalla los resultados experimentales obtenidos.

5.3.1.1. Voltamperometría cíclica

La Figura 5.48 muestra los voltamperogramas cíclicos del RGO y el HT-RGO obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la forma característica de los ciclos indica el comportamiento capacitivo de los materiales con la presencia de un par redox a + 0,4 V (oxidación) y +0,2 V (reducción) producto de la elevada concentración de oxígeno en estos materiales, alrededor de un 20 % determinado por análisis elemental de oxígeno Capítulo IV, Apartado 4.3.1.2 para los dos materiales RGO10 y HT-RGO.

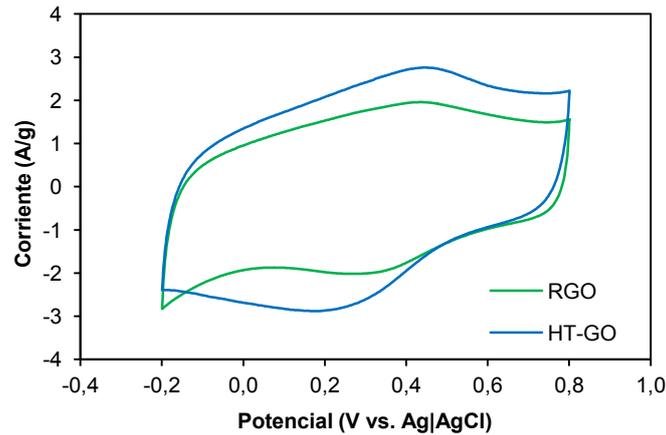


Figura 5.48 Voltamperograma cíclico de los óxidos de grafeno reducido RGO10 y HT-RGO obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +0,8 V.

A partir de la integración del área de la curva de reducción se determinó la capacidad específica para cada uno de los materiales obteniendo un valor de 180 F/g para el RGO10 y 215 F/g para el HT-RGO, un 20 % más en el GO reducido empleando la técnica hidrotérmica por lo que la caracterización electroquímica se centra en este material además de ser el material cuyo método de reducción es más noble con el ambiente.

Se evaluó la respuesta electroquímica del material HT-RGO realizando ciclos voltamperométricos a diferentes velocidades de barrido, Figura 5.49, en donde se observa como al ir aumentando la velocidad de barrido la forma rectangular de los ciclos se distorsiona, producto de la dependencia cinética de los procesos de carga – descarga.

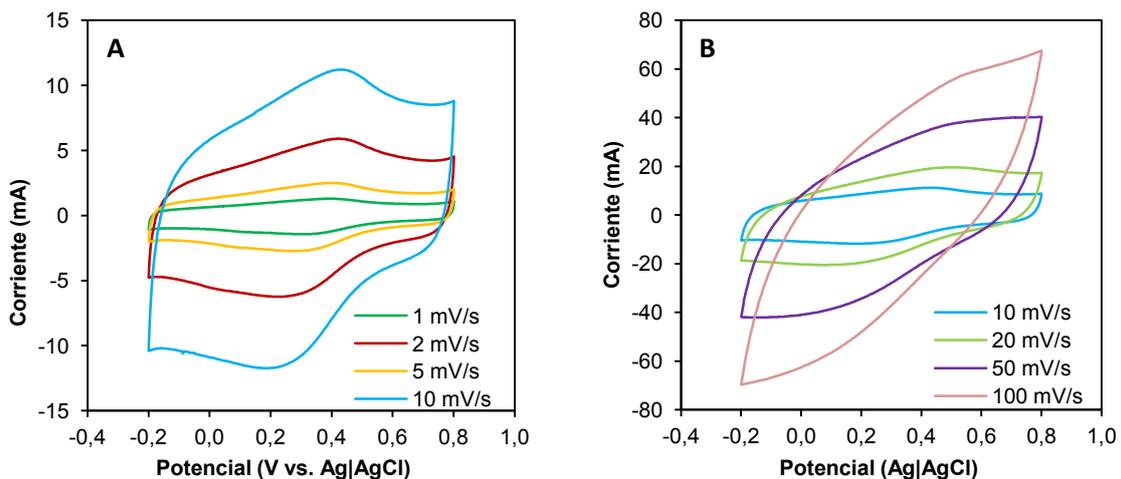


Figura 5.49 Voltamperograma cíclico del HT-RGO a diferentes velocidades de barrido (a) 1, 2, 5, 10 mV/s y (b) 10, 20, 50, 100 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +0,8 V.

Una vez caracterizado el material HT-RGO en una configuración de tres electrodos, se realizó el estudio en una celda de dos electrodos simétrica.

5.3.1.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

La caracterización en configuración de dos electrodos se realizó empleando diferentes densidades de corrientes entre 0,4 y 6,0 A/g, seguido de un estudio de estabilidad empleando ciclos de carga – descarga a 1,6 A/g durante 10.000 ciclos.

En la Figura 5.50 se muestra un ciclo de carga – descarga obtenido a una densidad de corriente de 1,6 A/g, se observa que el ciclo no presenta el comportamiento lineal típico de procesos donde únicamente intervienen la doble capa eléctrica y por tanto se deduce la presencia de procesos faradaicos por parte de los grupos oxigenados en la superficie del material. Gracias a la configuración empleada es posible monitorizar la respuesta de cada electrodo en la celda en estudio, el eje de la derecha corresponde a los potenciales de trabajo para cada uno de los electrodos. El electrodo positivo tiene un rango de operación entre +0,45 a +1,06 V (61 %) y el electrodo negativo desde +0,45 a +0,06 V (39 %), lo que indica que el potencial de celda no se distribuye simétricamente en los dos electrodos.

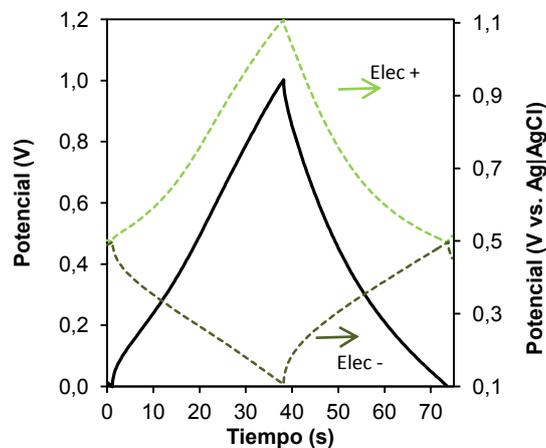


Figura 5.50 Ciclo de carga – descarga del HT-RGO a una densidad de corriente de 1,6 A/g y respuesta de electrodo positivo y electrodo negativo.

La Tabla 5.14 presenta los resultados obtenidos de la capacidad de la celda y eficiencia para diferentes densidades de corriente.

Tabla 5.14 Parámetros electroquímicos para la celda HT-RGO

Corriente específica (A/g)	Capacidad de la celda (F/g)	Eficiencia (%)
0,4	35	87
1,6	32	96
3,2	27	98
6,0	24	99

Las medidas de estabilidad se realizaron empleando una densidad de corriente de 1,6 A/g durante 10.000 ciclos de carga - descarga. La Figura 5.51A muestra el ciclo 1 y 10.000 del estudio de estabilidad, los cuales presentan una elevada similitud indicando la buena estabilidad de este material. Por su parte, la Figura 5.51B muestra la retención de la capacidad en función del número de ciclos en donde a partir del ciclo 2.000 hay un aumento de la capacidad en un 7 % posiblemente debido a que parte de los iones del electrolito tienen mayor accesibilidad a la superficie del electrodo. A > 6,000 ciclos la capacidad de la celda va disminuyendo hasta finalizar con un descenso del 3 % de pérdida con respecto a la capacidad inicial. Estos resultados confirman la elevada estabilidad de HT-RGO como electrodo en supercondensadores.

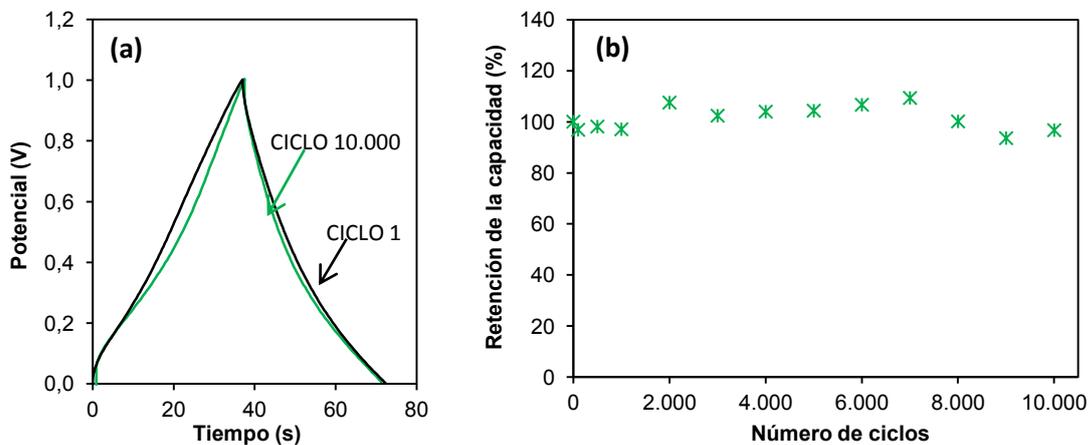


Figura 5.51 (a) Ciclo 1 y 10.000 del proceso de carga –descarga y (b) retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el HT-RGO.

Por su parte los resultados de los cálculos de ESR y eficiencia de la celda durante el estudio de estabilidad son presentados en la figura 5.52a y 5.52b, respectivamente. Durante el proceso de ciclado la resistencia interna de la celda aumentó en un 40 %, mientras que la eficiencia de la celda tuvo un descenso del 3 %. Este aumento de la ESR ha sido atribuido a

factores internos de la celda, como degradación del electrolito o problemas de contacto en la celda en estudio.

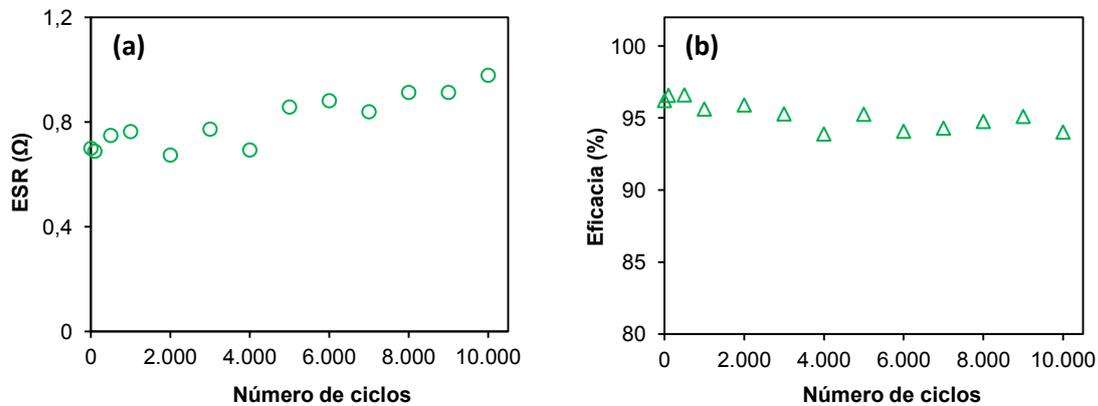


Figura 5.52 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el HT-RGO.

La caracterización electroquímica de los materiales precursores de GO indica que el material reducido por vía hidrotérmal presenta una mayor capacidad específica que el material reducido empleando hidracina. Por su parte la caracterización en dos electrodos del HT-RGO señalan una elevada estabilidad del material, con una retención de la capacidad del 97 %, durante 10.000 ciclos de carga – descarga. Por otro lado, se observó un aumento de la resistencia interna y un descenso de la eficiencia.

5.3.2. Óxido de Grafeno Reducido – Ácido Fosfomolibdico

Los resultados que se presentan a continuación corresponden al material híbrido obtenido a partir de la reducción e incorporación simultánea del GO y PMo_{12} a través de la técnica hidrotérmal, descrita en el Capítulo III. La cantidad incorporada de PMo_{12} en la matriz del HT-RGO corresponde a 0,18 mmol PMo_{12} /g de GO.

5.3.2.1 Voltamperometría cíclica

La Figura 5.53 compara los voltamperogramas cíclicos del HT-RGO y del material híbrido HT-RGOPMo₁₂-1-1440 a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +0,8 V vs. Ag|AgCl. En el CV del material híbrido se observan los tres pares redox característicos del PMo_{12} , en donde la señal de los picos de oxidación corresponden a los siguientes voltaje: +0,03 (O_3), +0,29 (O_2) y 0,42 (O_1); mientras que los de reducción a: -0,02 (R_3), +0,18 (R_2) y +0,37 (R_1) todos referidos al electrodo de referencia de Ag|AgCl.

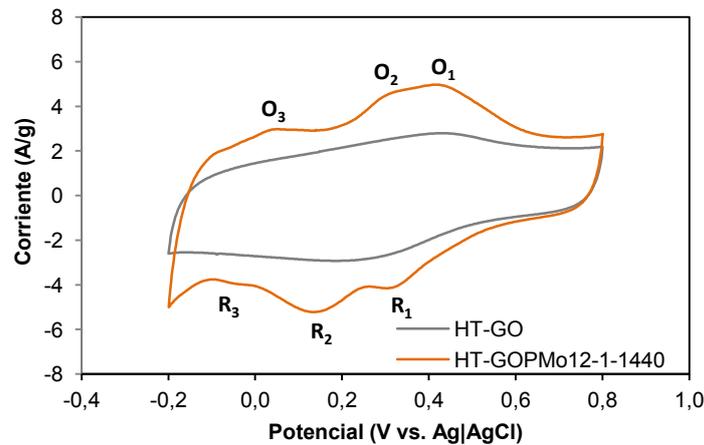


Figura 5.53 Voltamperograma cíclico del HT-RGO y HT-RGOPMo₁₂-1-1440 obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +0,8 V.

La capacidad específica del material híbrido es de 276 F/g obtenida a partir de la integral del área de reducción del CV, lo que corresponde a un aumento del 28 % en comparación con la capacidad obtenida para el material sin PMo₁₂. Se realizaron CVs a diferentes velocidades de barrido, Figura 5.54, donde se observa el desplazamiento de los picos catódicos y anódicos a medida que varían las velocidades de barrido, al igual que los anteriores materiales híbridos obtenidos a partir de la incorporación del PMo₁₂.

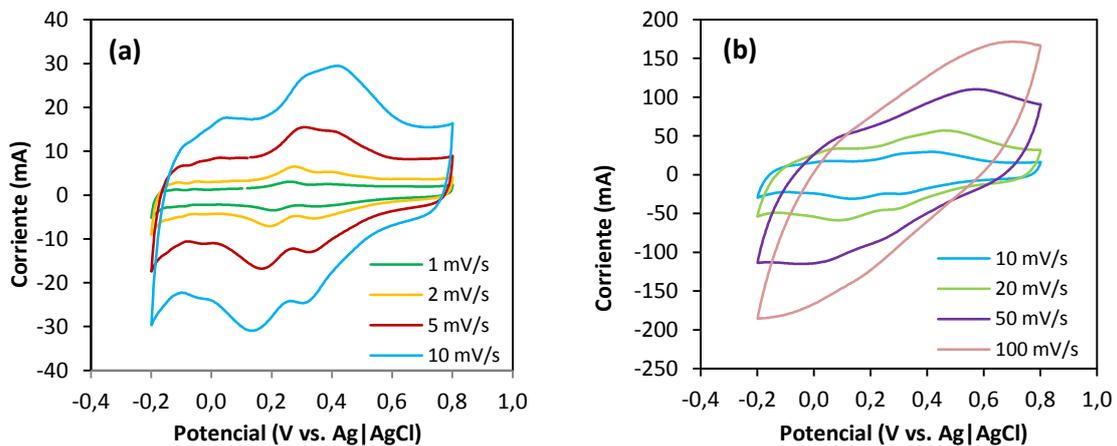


Figura 5.54 Voltamperograma cíclico del HT-RGOPMo₁₂-1-1440 a diferentes velocidades de barrido (a) 1, 2, 5, 10 mV/s y (b) 10, 20, 50, 100 mV/s en un rango de potencial de -0,2 a +0,8 V.

Este desplazamiento de los picos anódicos y catódicos conforme aumentan la velocidad de barrido, indica que el anión PMo₁₂ se encuentra confinado en la matriz del HT-RGO. Adicionalmente, se evaluó la corriente de pico en función de la velocidad de barrido observándose una relación lineal para cada uno de los pares redox presentes en el material

híbrido. La Figura 5.55 representa el comportamiento del par redox O_2/R_2 en donde a partir de la pendiente de la gráfica y empleando la ecuación 2.19 se determinó el valor de la superficie cubierta con un valor de Γ : $3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm², comparable con la obtenida para el material de AC a pesar de las considerables diferencias de área superficial efectiva de estos dos materiales.

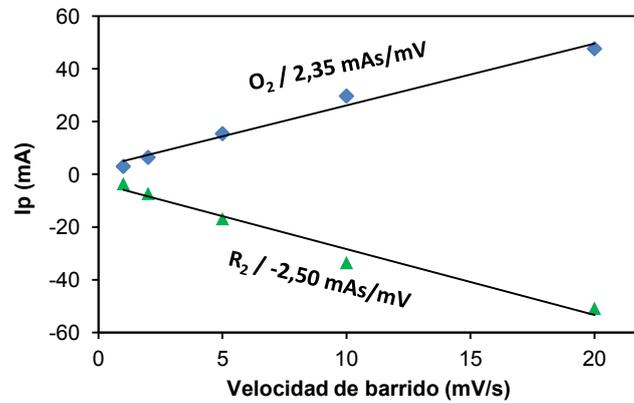


Figura 5.55 Relación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido para el par redox O_2/R_2 .

Caracterizado el material híbrido en tres electrodos se procede a presentar los resultados de la caracterización en un sistema de dos electrodos.

5.3.2.2. Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

Los ensayos para la utilización de este material híbrido como electrodo en supercondensadores se realizaron en una celda simétrica de dos electrodos empleando una configuración tipo “T” a través de medidas de cronopotenciometría galvanostática de carga – descarga a diferentes densidades de corriente. La Figura 5.56 presenta un ciclo de carga – descarga a una densidad de corriente de $1,6 \text{ A/g}$ en donde las curvaturas corresponden a la presencia de procesos faradaicos producto de la presencia de grupos oxigenados y del PMo_{12} incorporado. Al evaluar la respuesta de cada electrodo en el potencial de celda se obtiene que el electrodo positivo tiene un rango de trabajo entre $+0,37$ a $1,00 \text{ V}$ mientras que el electrodo negativo entre $+0,37$ a $-0,01 \text{ V}$ que corresponde a un 63 y 37% de la ventana de potencial total lo que indica que la incorporación del PMo_{12} disminuye el potencial de descanso y aumenta el rango de trabajo del electrodo positivo con respecto al HT-RGO.

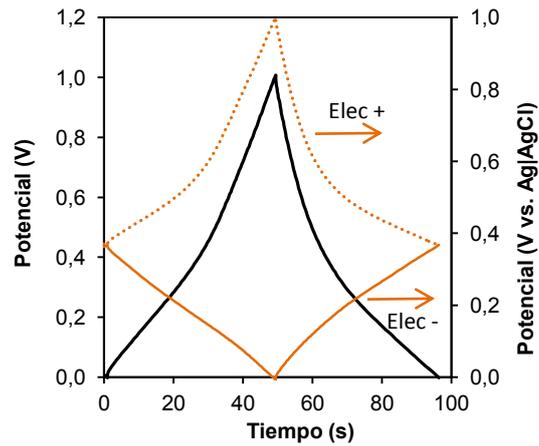


Figura 5.56 (a) Ciclo de carga – descarga del HT-RGOPMo₁₂-1-1440 a una densidad de corriente de 2,0 A/g y respuesta de electrodo positivo y electrodo negativo

Los valores de la capacidad total de la celda para diferentes densidades de corriente se presentan en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15 Parámetros electroquímicos para la celda HT-RGOPMo₁₂-1-1440

Densidad de corriente (A/g)	Capacidad de la celda (F/g GO+PMo ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g GO)	Eficiencia (%)
1,6	31	51	97
3,2	28	47	97
6,0	26	43	97

A una densidad de corriente constante de 1,6 A/g se evaluó la estabilidad del material híbrido durante 10.000 ciclos de carga – descarga. La Figura 5.57a muestra el comportamiento del ciclo 1 y 10.000, en donde este último presenta una disminución del tiempo necesario para completar el ciclo. Esta disminución corresponde a una pérdida de la capacidad del 11 % observada en la Figura 5.57b donde se representa la retención de la capacidad en función del número de ciclos.

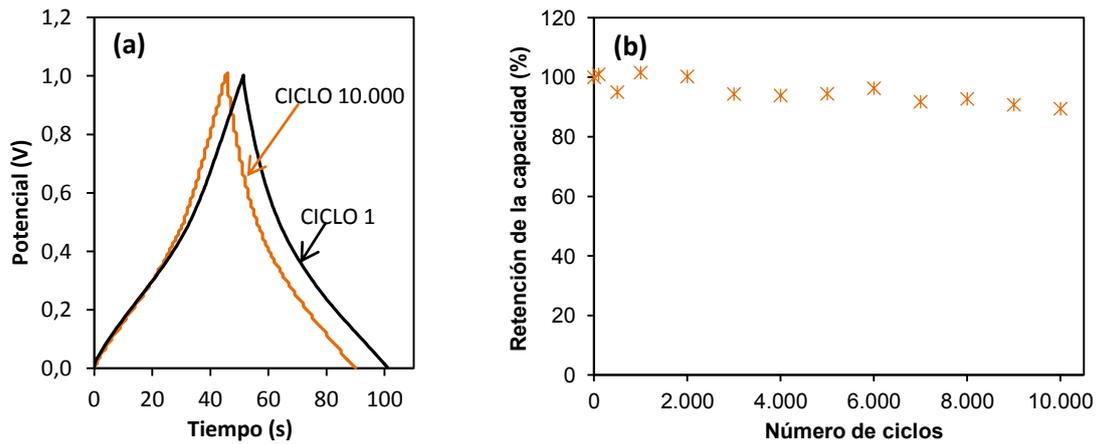


Figura 5.57 (a) Ciclo de carga –descarga número 1 y 10.000 a 1,6 A/g?? y (b) retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el HT-RGOPMo₁₂-1-1440.

La Figura 5.58 representa los resultados de: (a) ESR y (b) Eficiencia con respecto al número de ciclos. En cuanto a la ESR y la eficiencia de la celda durante el estudio de ciclabilidad, la primera se mantuvo prácticamente constante alrededor de 0,5 Ω , lo que indica que la incorporación del PMo₁₂ disminuye la resistencia interna del material; mientras que la eficiencia se encuentra en torno al 97 %.

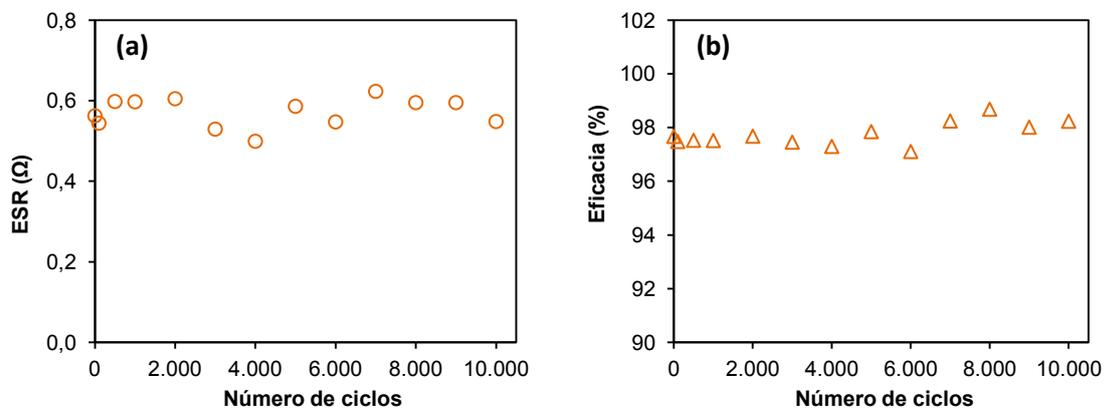


Figura 5.58 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el HT-RGOPMo₁₂-1-1440

La incorporación de aniones de PMo₁₂ genera una mejora del comportamiento electroquímico y en especial de la capacidad en comparación con el HT-RGO, lo que lo hace un posible candidato a su utilización como electrodo en supercondensadores.

5.3.3. Óxido de Grafeno Reducido – Ácido Fosfotungstácico

El estudio electroquímico de este material se centró en la capacidad de protección del anión PW_{12} para ampliar el rango de potencial con respecto al límite termodinámico de estabilidad de electrolito. El material híbrido HT-RGOPW₁₂-1-1440 fue obtenido a partir del método de reducción/incorporación hidrotermal y contiene una concentración final de 0,16 mmol PW_{12} /g de GO, tal y como se mostró en el Capítulo III, Apartado 3.3.2.

5.3.2.1 Voltamperometría cíclica

La Figura 5.59 compara los voltamperogramas cíclicos del HT-RGO y del material híbrido obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un rango de potencial de -0,75 a +1,0 V para el material híbrido y en un rango de -0,2 a +1V para el material de partida. En el material híbrido se pueden distinguir tres picos de oxidación que corresponden al anión PW_{12} y un pico ancho (*) que corresponde a las especies oxigenadas del HT-RGO; por su parte, en la zona de reducción se observan tres picos de los cuales dos corresponden al anión incorporado y un tercer pico (R_1^*) que se asocia a la reducción de grupos oxigenados del HT-RGO y que puede estar solapada con la señal del pico R_1 del PW_{12} .

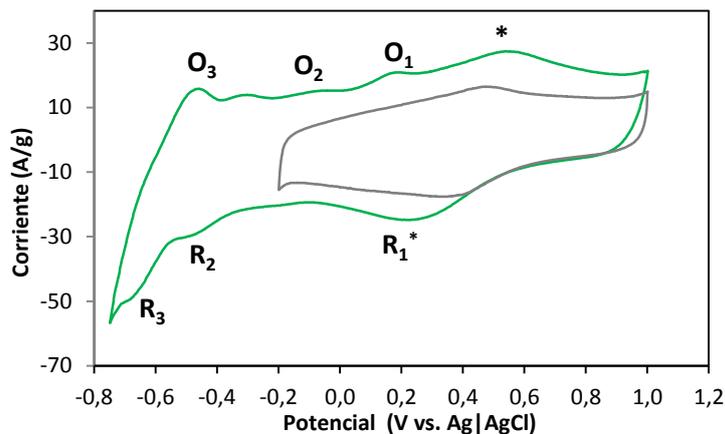


Figura 5.59 Voltamperograma cíclico del HT-RGO y HT-RGOPW₁₂-1-1440 obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un rango de potencial de -0,75 a +1,0 V.

La capacidad específica obtenida a partir de la integración del CV (zona de reducción) de la Figura 5.59 del material híbrido corresponde a 323 F/g GOPW₁₂, mientras que la del HT-RGO en las mismas condiciones es de 234 F/g GO; lo que indica un aumento del 38 % producto de la incorporación del anión PW_{12} .

5.3.2.2 Cronopotenciometría galvanostática (Ciclos de Carga – Descarga)

Se realizaron medidas de cronopotenciometría galvanostática a diferentes potenciales de celda para el material híbrido HT-RGOPW₁₂-1-1440-120 empleando una densidad de corriente de 6,0 A/g. La Figura 5.60 presenta ciclos de carga – descarga para cada uno de los potenciales de celda estudiados. En líneas generales, no se observan diferencias significativas entre los diferentes ciclos, solo un ligero aumento de la caída óhmica en el ciclo que corresponde al potencial de 1,7 V.

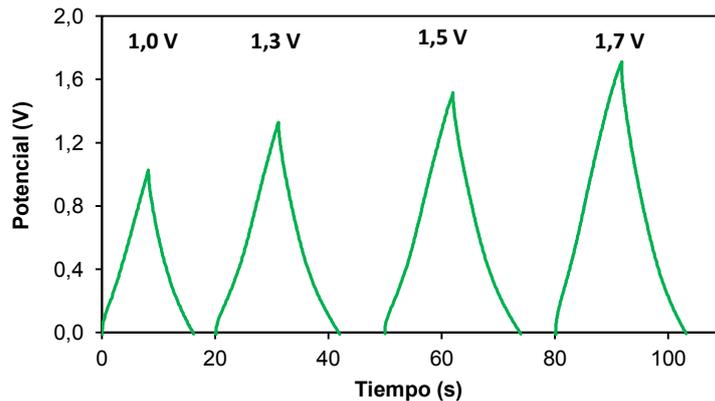


Figura 5.60 Ciclos de de carga –descarga a 6 A/g para el material HT-RGOPW₁₂-1-1440 a diferentes ventanas de potencial: 1 – 1,3 – 1,5 – 1,7 V.

La Figura 5.61 muestra la respuesta del electrodo positivo y negativo para cada uno de los potenciales de celda estudiados y la Tabla 5.16 resume los valores de los potenciales de trabajo de cada electrodo y el correspondiente porcentaje en el potencial total de celda. Se observa que para una ventana de potencial de 1V, el electrodo positivo y negativo se reparten esta ventana de potencial de manera más o menos equitativa (47 y 53 %, respectivamente). A medida que la venta de trabajo aumenta, la repartición de potencial deja de ser equitativa, de manera que el electrodo negativo aumenta muy significativamente su rango de operación. Esta descompensación en los potenciales de trabajo para el electrodo positivo y negativo es un reflejo de la diferente capacidad de cada electrodo.

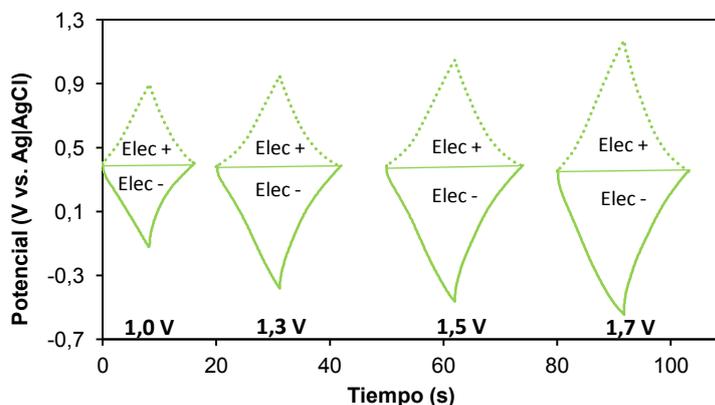


Figura 5.61 Respuesta del electrodo positivo y negativo para el material HT-RGOPW₁₂-1-1440 a diferentes ventanas de potencial.

Tabla 5.16 Potenciales de trabajo para los electrodos positivos y negativos del HT-RGOPW₁₂-1-1440

Potencial de celda (V)	Equilibrio (V vs. Ag AgCl)	Electrodo positivo (V vs. Ag AgCl)	Electrodo negativo (V vs. Ag AgCl)
1	0,35	0,82 (47 %)	-0,18 (53 %)
1,3	0,40	0,98 (45 %)	-0,32 (55 %)
1,5	0,37	0,99 (41 %)	-0,51 (59 %)
1,7	0,36	1,10 (44 %)	-0,60 (56 %)

Las diferencias encontradas entre los electrodos positivos y negativos, con llevan a que el cálculo de la capacidad total se realice a partir de la ecuación 5.4 para la capacidad de celda, ya que la simplificación para el cálculo de la capacidad del electrodo no es válida. Los valores de capacidad total para cada uno de los potenciales de celda en estudio se presentan en la Tabla 5.17, en donde se observa un aumento de casi el doble de la capacidad con respecto al HT-RGO (24 F/g GO) para la densidad de corriente en las que se hicieron las medidas (6,0 A/g) en un rango de potencial de 1,0 V.

Tabla 5.17 Parámetros electroquímicos para la celda HT-RGOPW₁₂-1-1440-120.

Potencial de celda (V)	Capacidad de la celda (F/g GO+PW ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g GO)	Eficiencia (%)
1,0	25	40	98
1,3	24	39	98
1,5	23	37	100
1,7	20	31	98

La estabilidad de este material híbrido a los diferentes potenciales de celda se determinó a partir de 3.000 ciclos de carga – descarga. La Figura 5.62 representa la retención de la capacidad en función del número de ciclos, para el potencial de 1,3 V durante los primeros ciclos hay un aumento de la capacidad del 4 % la cual desciende en un 2 % trascurridos los 3.000 ciclos. Por su parte, cuando el material es ciclado en una ventana de potencial de 1,5 V hay una caída de capacidad del 12 % después de los 3.000 ciclos, mientras que a un potencial de 1,7 V la capacidad disminuye un 25 %.

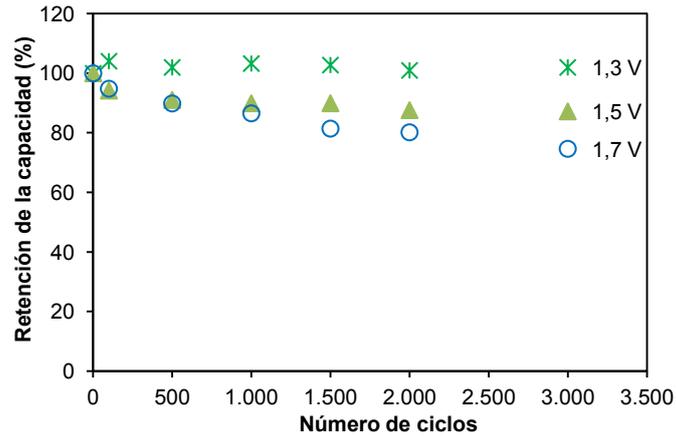


Figura 5.62 Retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el material HT-RGOPW₁₂-1-1440 a diferentes ventanas de potencial.

A modo de comparación se realizó un estudio de estabilidad del HT-RGO a una densidad de corriente de 6,0 A/g empleando una ventana de potencial de 1,5 V. En la Figura 5.63 se presenta el porcentaje de retención de ambos materiales en función del número de ciclos, transcurridos 3.000 ciclos de carga – descarga la capacidad del HT-RGO decae un 50 % mientras que la del material híbrido solo un 12 %, lo que confirma la estabilidad que confiere el polioxometalato al material de carbono.

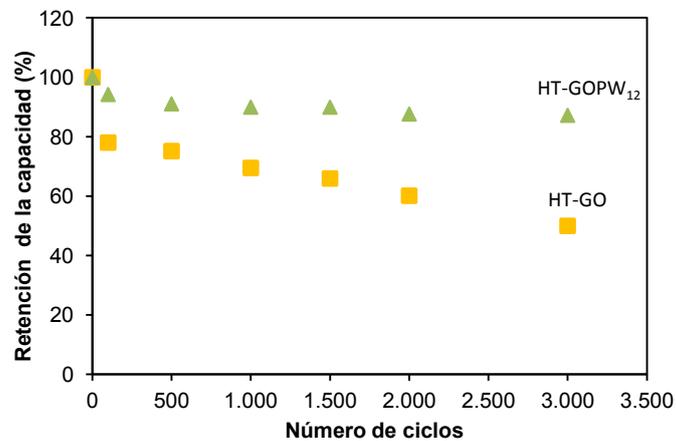


Figura 5.63 Retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el material HT-RGOPW₁₂-1-1440 y el HT-RGO a 6,0 A/g a una ventana de potencial de 1,5 V.

Adicional a los cálculos de capacidad, durante el estudio de estabilidad se determinó la ESR y la eficiencia de la celda en función del número de ciclos. La Figura 5.64A muestra los valores de ESR para los tres potenciales en estudio en función del número de ciclo, se observa que para los potenciales de 1,3 y 1,5 V el valor de la ESR es constante alrededor de 0,47 y 0,5 Ω respectivamente, mientras que para el potencial de 1,7 V la resistencia del sistema aumenta

conforme aumentan los números de ciclos, posiblemente asociado a la degradación del material ya que se opera en el máximo potencial en estudio.

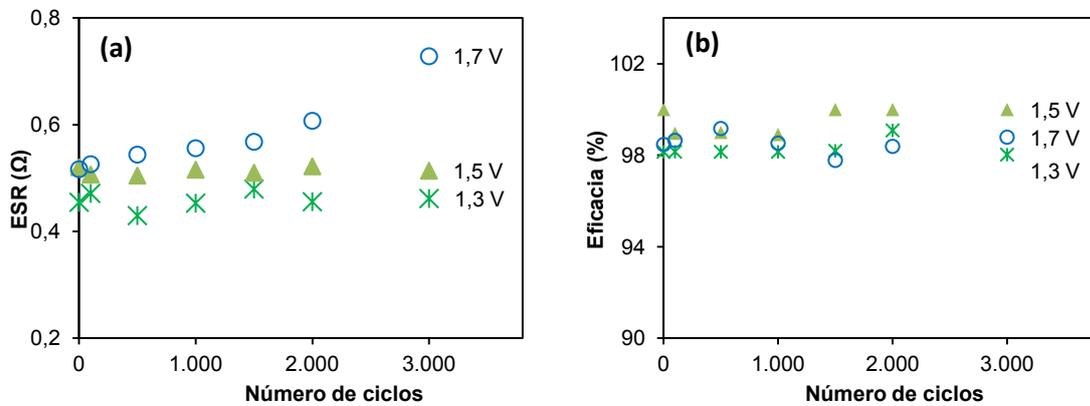


Figura 5.64 Variación de (a) ESR y (b) Eficiencia con el número de ciclos para el HT-RGOPW₁₂-1-1440

Con respecto a la eficiencia del sistema, para los potenciales de 1,3 y 1,7 V se mantuvo alrededor del 98 % y para el potencial de 1,5 V el valor promedio fue de 99,6 %, Figura 5.64B.

5.3.4. Óxido de Grafeno Reducido – Ácido Silicovolfrámico

En esta sección se presentan los resultados preliminares de la caracterización del material híbrido HT-RGOSiW₁₂-1-1440, la cantidad de SiW₁₂ incorporada corresponde a 0,12 mmol/g de GO.

5.3.3.1 Voltamperometría cíclica

La Figura 5.65 presenta los voltamperogramas del HT-RGO y del material híbrido obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s en una ventana de potencial desde -0,6 a +1,0 V vs Ag|AgCl. En el material híbrido se observa un par redox (†) alrededor de los -0,4 V producto de la presencia del anión SiW₁₂ además del par redox que corresponde a los procesos pseudocapacitivos por parte de los grupos oxigenados del HT-RGO (*).

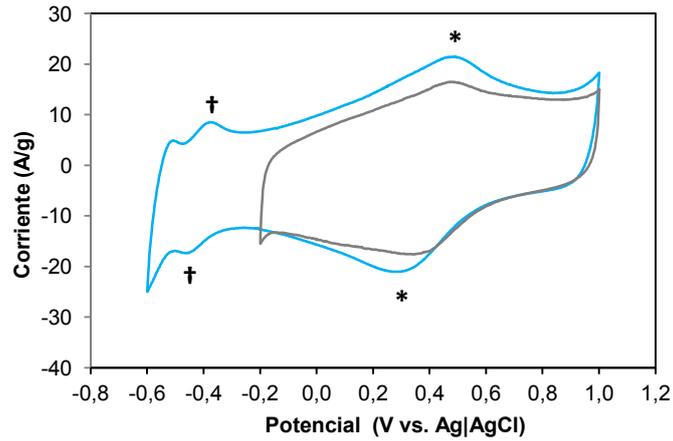


Figura 5.65 Voltamperograma cíclico del HT-RGO y HT-RGO/SiW₁₂-1-1440 obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un rango de potencial de -0,6 a +1,0 V.

La capacidad específica de este material híbrido es de 284 F/g obtenido a partir de la integral de la zona de reducción del voltamperograma presentado, un incremento del 21 % con respecto al material sin SiW₁₂. Con este resultado preliminar de la caracterización en tres electrodos del material híbrido se ensambló una celda simétrica y se realizaron ensayos a diferentes rangos de potencial que incluyen pruebas de estabilidad.

5.3.3.2 Cronopotenciometría galvanostática (carga – descarga)

Empleando la técnica de cronopotenciometría galvanostática de carga – descarga se realizaron medidas a diferentes rangos de potencial (1 – 1,3 – 1,5) con la finalidad de evaluar la capacidad de la celda y la estabilidad del material. La Figura 5.66 presenta ciclos de carga – descarga del material híbrido a diferentes ventanas de potencial obtenidos a una densidad de corriente de 6,0 A/g. En líneas generales, los ciclos presentan curvaturas tanto en la carga como en la descarga producto de los procesos pseudocapacitivos por parte del anión SiW₁₂.

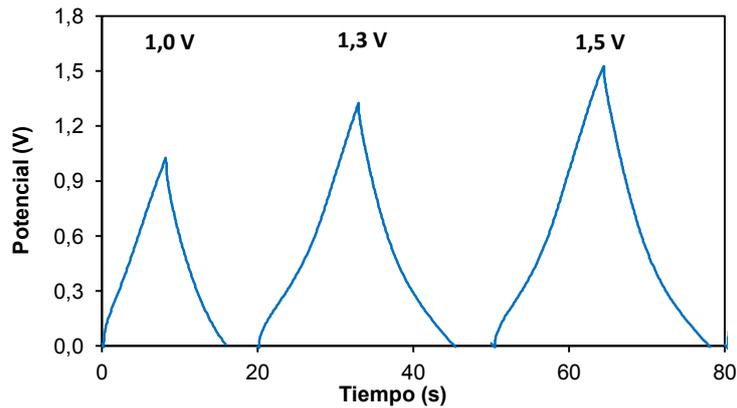


Figura 5.66 Ciclos de de carga –descarga para el material HT-RGOSiW₁₂-1-1440 a diferentes ventanas de potencial

Como en los casos previamente presentados, se evaluó la respuesta individual de cada electrodo y su contribución con el potencial total de celda, Figura 5.67. Al comparar la respuesta del material híbrido con el material de partida en un rango de potencial de 1,0 V, se observa que el potencial de descanso prácticamente no cambia, sin embargo la contribución de cada electrodo sí se ve modificada disminuyendo el rango de potencial del electrodo positivo y aumentando el rango del electrodo negativo. Esta tendencia se hace más evidente a medida que se aumenta la ventana de potencial de celda.

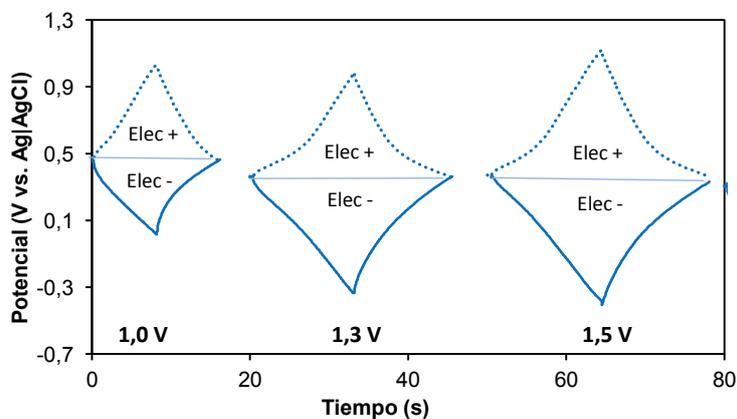


Figura 5.67 Respuesta del electrodo positivo y negativo para el material HT-RGOSiW₁₂-1-1440 a diferentes ventanas de potencial.

La Tabla 5.18 resume los valores de potencial donde máximo para cada electrodo y el potencial de descanso, en paréntesis se presenta el porcentaje que corresponde a cada electrodo del potencial de celda.

Tabla 5.18 Potenciales de trabajo para los electrodos positivos y negativos del HT-RGOSiW₁₂-1-1440

Potencial de celda (V)	Equilibrio (V vs. Ag AgCl)	Electrodo positivo (V vs. Ag AgCl)	Electrodo negativo (V vs. Ag AgCl)
1	0,46	1,02 (56 %)	0,02 (44 %)
1,3	0,36	0,98 (48 %)	-0,33 (53 %)
1,5	0,37	1,11 (49%)	-0,40 (51 %)

A partir de los valores obtenidos de los ciclos de carga – descarga a una densidad de corriente de 6,0 A/g se calculó el valor de la capacidad total a las diferentes ventanas de potencial en estudio. En la Tabla 5.19 se presentan los valores de capacidad en función de la masa total de material activo y con respecto a la masa del GO. Al comparar con los valores obtenidos para el material híbrido con PW₁₂ se observa un ligero aumento de la capacidad total en función de la masa total; con respecto al material de partida en una ventana de potencial de 1,0 V a la misma densidad de corriente el aumento de la capacidad es de un 13 %.

Tabla 5.19 Parámetros electroquímicos para la celda HT-RGOSiW₁₂-1-1440

Potencial de celda (V)	Capacidad de la celda (F/g GO+SiW ₁₂)	Capacidad de la celda (F/g GO)	Eficiencia (%)
1,0	27	33	99
1,3	31	38	97
1,5	28	34	95

Estos resultados indican y confirman lo observado por voltamperometría cíclica que la incorporación del anión SiW₁₂ incrementa la capacidad del HT-RGO. Se realizaron ensayos de estabilidad durante 3.000 ciclos de carga – descarga a diferentes rangos de potencial. La Figura 5.68 representa el porcentaje de retención de la capacidad en función del número de ciclos, para los rango de potencial de 1,3 y 1,5 V se observa que la retención de la capacidad transcurridos los 3.000 ciclos es de un 97 %. Cuando el material es ciclado en un rango de 1,5 V durante los primeros 100 ciclos presenta un incremento del 5 % de la capacidad, este aumento se atribuye al acondicionamiento de la celda durante este periodo de tiempo, lo que permite que parte una mayor parte de los iones del electrolito acceda a la superficie del electrodo.

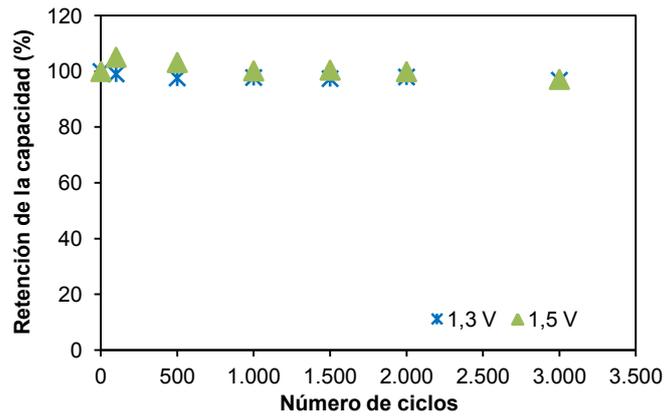


Figura 5.68 Retención de la capacidad específica con el número de ciclos para el material HT-RGOSiW₁₂-1-1440 a diferentes ventanas de potencial.

La ESR (Figura 5.69a) también fue evaluada a lo largo del estudio de estabilidad obteniendo un valor de 0,4 Ω , en promedio, para las dos ventanas de potencial. En cuanto a la eficiencia de la celda durante estos 3.000 ciclos de carga – descarga se encontró un valor promedio del 96 %, Figura 5.69b.

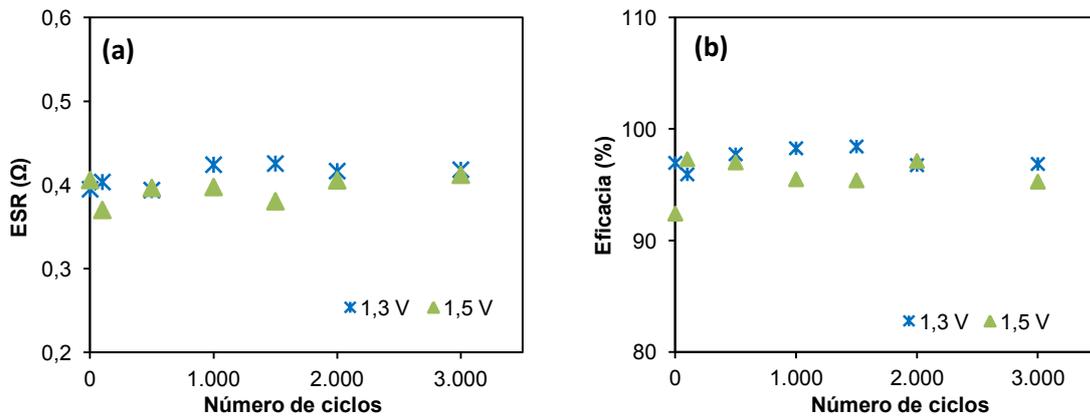


Figura 5.69 Variación de (a) ESR y (b) Eficacia con el número de ciclos para el HT-RGOSiW₁₂-1-1440

La incorporación de POM's en la matriz del HT-RGO conduce a un aumento de la capacidad con respecto al material de partida, por su parte, estos materiales híbridos presentan una elevada estabilidad durante sucesivos ciclos de carga – descarga incluso a altas densidades de corriente. Es necesario un estudio más detallado para los materiales híbridos con PW₁₂ y SiW₁₂, sin embargo, los resultados presentados indican que al igual que en el caso del AC estos clústers proporcionan una protección al electrodo para operar por encima del límite termodinámico establecido para el electrolito empleado.

5.4. ENERGÍA Y POTENCIA

Finalmente, se comparan los valores de energía y potencia para los materiales híbridos presentados a lo largo de esta memoria. Los cálculos de energía específica se realizaron a partir de la ecuación 2.20, Capítulo II Apartado 2.5.3.2, empleando la capacidad total de la celda, mientras que el valor de la potencia específica se realizó utilizando la ecuación 2.18 del Capítulo II de Métodos Experimentales, la Tabla 5.20 resume los valores obtenidos:

Tabla 5.20 Almacenamiento de energía para los diferentes materiales híbridos obtenidos a una densidad de corriente de 1,6 F/g.

MATERIAL ^a	Ventana de potencial (V)	Energía Específica (Wh/Kg carbón)	Energía Específica (Wh/Kg carbón + POM)	Densidad de energía (Wh/cm ³)	Máx. Potencia (kW/Kg)	Densidad de potencia (Wh/cm ³)
ACPMo ₁₂	1,0	8,19	4,17	2,83	52	19
ACPW ₁₂ ^b	1,6	10,39	4,95	2,32	115	36
ACSiW ₁₂	1,4	7,08	4,63	3,21	108	40
MWNT's I PMo ₁₂	1,0	0,96	0,93	0,17	154	14
HT-RGO	1,0	4,44	4,44	2,30	26	7
HT-RGOPMo ₁₂	1,0	7,08	4,31	3,24	29	12
HT-RGOPW ₁₂ ^b	1,5	11,56	7,19	3,54	108	26
HT-RGOSiW ₁₂ ^b	1,5	10,63	8,75	3,93	143	31

^aNormalizados por la masa total de ambos electrodos; ^b Los valores que se presentan corresponden a los obtenidos a partir de una densidad de corriente de 6,0 A/g

Si se representa los valores de energía específica y potencia máxima de los materiales obtenidos en la gráfica de Ragone (Figura 5.70) se puede visualizar cualitativamente donde se ubican los materiales híbridos presentados en esta memoria, agrupados en la figura roja de la gráfica. Estos podrían dividirse en dos grupos: (i) los materiales con PMo₁₂ que contribuyen con un aumento a la energía específica producto del aumento de la capacidad y (ii) los materiales con PW₁₂ y SiW₁₂ que contribuyen a un aumento de la energía específica producto del aumento del potencial de trabajo, lo cual implica un aumento de la potencia. En líneas generales, la incorporación de los aniones de POM's incrementa las magnitudes de densidad de potencia y energía, indispensable para una mejor prestación del material para su utilización como electrodo en supercondensadores

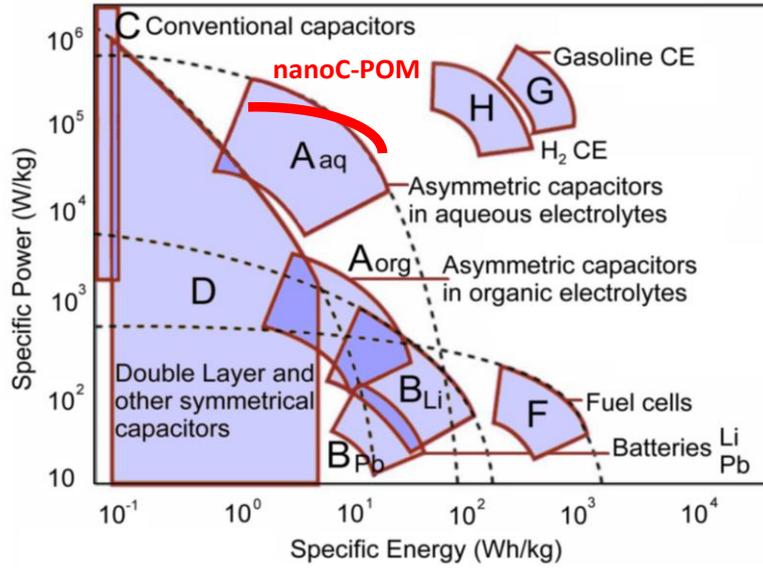


Figura 5.70 Gráfica de Ragone de los materiales híbridos.

5.5. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de los materiales híbridos de la serie ACPOM's se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La incorporación de los POM's en las diferentes matrices de carbono contribuyen a un aumento de la capacidad total de la celda producto de la presencia de procesos faradaicos.
- La incorporación de los POM's a bajos tiempos de reacción y bajas concentraciones iniciales da lugar a materiales inestables de cara a su actividad electroquímica, ya que parte del anión difunde al electrolito lo que involucra una disminución de la capacidad del material y una baja estabilidad durante un largo tiempo de operación.
- Por su parte, la incorporación de los POM's a altas concentraciones y elevados tiempos de reacción modifican la superficie del material de carbono empeorando las propiedades electroquímicas de este material.
- El material óptimo de la serie ACPMo₁₂ para su empleo como electrodo en supercondensadores corresponde al obtenido a partir de 300 min de tiempo de reacción, el cual presenta una capacidad de celda de 30 F/g con una retención del 93 % tras 10.000 ciclos de carga – descarga. La eficiencia de la celda fue del 95 % durante todo el estudio de estabilidad.
- Además de contribuir al aumento de la capacidad mediante procesos faradaicos, los materiales híbridos que incorporan polioxovolframatos (PW₁₂ o SiW₁₂) permiten incrementar la ventana de potencial en un 50 – 60 % con respecto al AC comercial u otros sustratos de nanocarbones, gracias a un elevado sobrepotencial de reducción. Este comportamiento los convierte en una vía para el desarrollo de supercondensadores de alta energía en medio acuoso (densidad de energía proporcional a V²) y larga duración, ya que brindan protección frente a oxidaciones irreversibles tras largos procesos de ciclado.

Con respecto a la caracterización electroquímica de los materiales híbridos sintetizados a partir de la matriz de MWNT's se concluye:

- El híbrido MWNT's I PMo₁₂ presenta un aumento de la capacidad cercano al 40 % por encima del valor del material de partida, a pesar de la poca cantidad de material inorgánico incorporado. La retención de la capacidad de este material es de un 97 % trascurridos 10.000 ciclos de carga – descarga, por lo que a partir de un método sencillo se logra incorporar de manera eficiente el anión de PMo₁₂ en la matriz de los MWNT's.
- Por otra parte este híbrido presenta una disminución de su capacidad tras ciclados reiterados probablemente debido a la débil retención de los POMs por parte de los MWNTs que carecen de la microporosidad del AC y de los grupos oxigenados del RGO.

De la caracterización electroquímica de los materiales híbridos HT-RGOPOM's se obtienen las siguientes conclusiones:

- El material híbrido HT-RGOPMo₁₂ presenta un aumento de la capacidad respecto del HT-RGO gracias a su aportación faradaica. Pero además presenta una elevada estabilidad tras 10.000 ciclos de carga – descarga (~90 %), lo que indica que el método empleado para su síntesis es eficiente y supone un anclaje robusto de los clústeres inorgánicos en la superficie del RGO.
- Al igual que en el material con AC, la incorporación del anión PW₁₂ en la matriz del GO hace posible trabajar en una ventana de potencial superior a la del límite termodinámico del electrolito. La estabilidad de este material se evaluó durante 3.000 ciclos de carga – descarga a un potencial de 1,5 V donde el porcentaje de retención corresponde al 88 %, mientras que el material HT-RGO bajo las mismas condiciones presenta una retención del 50 %.
- Debido a la similitud de la electroquímica del anión SiW₁₂ con el anión PW₁₂, el empleo de este anión también favorece la estabilidad del material en una ventana de potencial mayor que la del material de partida, con una retención del 97 % trascurridos 3.000 ciclos de carga – descarga en una ventana de potencial de 1,5V.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. G. Pandolfo and a. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.
- [2] P. Gómez-Romero and N. Casañ-Pastor, "Photoredox Chemistry in Oxide Clusters. Photochromic and Redox Properties of Polyoxometalates in Connection with Analog Solid State Colloidal Systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 30, pp. 12448–12454, 1996.
- [3] P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantú, and N. Casañ-Pastor, "Chemical polymerization of polyaniline and polypyrrole by phosphomolybdic acid In situ formation of hybrid organic-inorganic materials," *Solid State Ionics*, vol. 101–103, pp. 875–880, Nov. 1997.
- [4] 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.
- [5] E. Frackowiak, "Carbon materials for supercapacitor application.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 15, pp. 1774–85, Apr. 2007.
- [6] M. Sadakane and E. Steckhan, "Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts.," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 219–238, Feb. 1998.
- [7] M. D. Guo and H. X. Guo, "Voltammetric behaviour study of creatinine at phosphomolybdic-polypyrrole film modified electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 585, no. 1, pp. 28–34, Nov. 2005.
- [8] S. Choi and J. Kim, "Adsorption Properties of Keggin-type Polyoxometalates on Carbon Based Electrode Surfaces and Their Electrocatalytic Activities," *Bull. Korean Chem. Soc*, vol. 30, no. 4, pp. 810–816, 2009.
- [9] I. K. Song, M. S. Kaba, and M. A. Barteau, "STM Investigation of Pyridine Interaction with Heteropoly Acid Monolayers," *J. Phys. Chem.*, vol. 3654, no. 96, pp. 17528–17534, 1996.
- [10] D. Martel, N. Sojic, and A. Kuhn, "A Simple Student Experiment for Teaching Surface Electrochemistry : Adsorption of Polyoxometalate on Graphite Electrodes," *J. Chem. Educ.*, vol. 79, no. 3, pp. 3–6, 2002.
- [11] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Béguin, "Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 12, pp. 2498–2507, Oct. 2006.
- [12] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors.," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–54, Nov. 2008.
- [13] V. Ruiz, R. Santamaría, M. Granda, and C. Blanco, "Long-term cycling of carbon-based supercapacitors in aqueous media," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 19, pp. 4481–4486, Jul. 2009.
- [14] 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.
- [15] K. Jurewicz, K. Babeł, R. Pietrzak, S. Delpeux, and H. Wachowska, "Capacitance properties of multi-walled carbon nanotubes modified by activation and amoxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 12, pp. 2368–2375, Oct. 2006.

- [16] R. Signorelli, D. C. Ku, J. G. Kassakian, and J. E. Schindall, "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures," *Proc. IEEE*, vol. 97, no. 11, pp. 1837–1847, 2009.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, and Y. Chen, "Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 30, pp. 13103–13107, Jul. 2009.
- [21] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Graphene-based electrochemical supercapacitors," *J. Chem. Sci.*, vol. 120, no. 1, pp. 9–13, 2008.
- [22] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, "Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 4863–4868, Dec. 2010.
- [23] D. Antiohos, K. Pingmuang, M. S. Romano, S. Beirne, T. Romeo, P. Aitchison, A. Minett, G. Wallace, S. Phanichphant, and J. Chen, "Manganosite–microwave exfoliated graphene oxide composites for asymmetric supercapacitor device applications," *Electrochim. Acta*, vol. 101, pp. 99–108, Jul. 2012.
- [24] Z. Song, Y. Zhang, W. Liu, S. Zhang, G. Liu, H. Chen, and J. Qiu, "Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of Co₃O₄/reduced graphene oxide nanosheet composites for supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 120–126, Dec. 2013.
- [25] S. Min, C. Zhao, G. Chen, and X. Qian, "One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ films on nickel foam for high performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 115, no. 2014, pp. 155–164, Jan. 2014.
- [26] K. Kume, N. Kawasaki, H. Wang, T. Yamada, H. Yoshikawa, and K. Awaga, "Enhanced capacitor effects in polyoxometalate/graphene nanohybrid materials: a synergetic approach to high performance energy storage," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 11, pp. 3801–3807, 2014.

CONCLUSIONES

La presente memoria recoge los resultados del estudio realizado sobre la síntesis y caracterización de nuevos materiales híbridos con doble mecanismo de almacenamiento de energía para su aplicación como electrodos en supercondensadores. A continuación se presentan las conclusiones generales de dicho estudio:

Ha sido posible la incorporación de polioxometalatos (POM: PMo_{12} – PW_{12} – SiW_{12}) en diferentes matrices de carbono con características químicas y estructurales bien diferenciadas: carbón activado (AC), nanotubos de carbono multipared (MWNT's) y óxido de grafeno reducido (RGO).

La cantidad incorporada de POM sigue el orden: $\text{AC} > \text{RGO} > \text{MWNT's}$. Los mecanismos de incorporación de los POMs a las diferentes matrices de carbón varían dependiendo de la naturaleza de dicha matriz. Así, la incorporación a AC se da por adsorción en microporos del tamaño adecuado, mientras que en RGO la adsorción del POM se debe a procesos de interacción con grupos polares. Por su parte, los nanotubos carecen de microporosidad sustancial o grupos polares en la superficie, razón por la cual incorporan muy pequeñas cantidades de POMs.

El incremento de la cantidad de POM incorporado conlleva una modificación de la química superficial y de las propiedades texturales del material de carbón empleado como sustrato. Por un lado, se observa un aumento de la concentración de grupos funcionalizados oxigenados producto de procesos de oxidación por parte de los POM y por otro, disminuye el área específica superficial S_{BET} y $S_{\text{micro-N}_2}$ debido a que la incorporación de los POM tiene lugar en la zona de microporos anchos (0,7 – 2 nm).

En general, la concentración final de mmol POM/g material de carbón en los diferentes materiales híbridos sigue el siguiente orden: $\text{PMo}_{12} > \text{PW}_{12} > \text{SiW}_{12}$. A excepción de los MWNT's-I donde el orden es: $\text{SiW}_{12} > \text{PW}_{12} > \text{PMo}_{12}$.

La incorporación de los POM's tiene lugar incluso partiendo de disoluciones diluidas con valores de concentración inicial de POM bajas (C_i : 0,25 mmol PMo_{12} /g material de carbón). En el caso de los materiales AC y RGO se observa un aumento progresivo de la cantidad de POM incorporado conforme aumenta la concentración inicial hasta alcanzar un punto máximo de incorporación. Mientras que cuando se emplea como sustrato los MWNT's-I la cantidad incorporada presenta fluctuaciones en las diferentes concentraciones iniciales estudiadas, posiblemente producto de la heterogeneidad de este sustrato.

Por otro lado, durante la incorporación del PMo_{12} tiene lugar la reducción parcial del Mo(VI) a Mo(V) constatada por el cambio de coloración de la disolución durante la reacción y posteriormente confirmada y cuantificada mediante valoraciones potenciométricas y XPS. Por su parte, durante la incorporación de los heterovolframatos (PW_{12} o SiW_{12}) no se observa este cambio de coloración y, medidas de XPS indican que todo el W se encuentra en estado de oxidación +6. Este hecho se debe al mayor poder oxidante del PMo_{12} en comparación con PW_{12} y SiW_{12} .

La modificación de la química superficial y las propiedades texturales del carbón de partida afectan el proceso de incorporación de los POM's en la matriz de carbón. La incorporación de los POM se ve limitada por la presencia de grupos funcionalizados oxigenados, especialmente del tipo ácidos carboxílicos. Un aumento de la concentración de grupos funcionalizados genera una disminución de la cantidad de heteropolianión incorporado debido, posiblemente, a un bloqueo de las zonas accesibles al anión.

Por otro lado, un aumento del área superficial de la matriz de carbono no necesariamente involucra un aumento de la cantidad de POM incorporado, como se podría esperar, ya que la cantidad de grupos funcionalizados oxigenados creados durante el proceso de activación son determinantes en la cantidad de POM incorporado.

A bajas temperaturas de reacción (0 °C) el proceso de adsorción del POM se ve afectado por una limitación cinética, por lo que un aumento de la temperatura conduce a una mayor cantidad de POM incorporado. No obstante, a temperaturas superiores a los 25 °C la cantidad incorporada no varía, lo que indica que a esta temperatura se ha alcanzado el máximo punto de adsorción.

La caracterización microestructural de los materiales híbridos obtenidos indica que los POM se distribuyen homogéneamente en toda la superficie del sustrato de carbón empleado.

Empleados como electrodos en dispositivos de tipo supercondensador simétrico estos nuevos materiales híbridos presentan un aumento de la capacidad total de la celda por unidad de volumen con respecto a los materiales de partida debido a la presencia de procesos faradaicos añadidos a los capacitivos de los carbones.

La cantidad de POM incorporado y sus condiciones de incorporación influyen en las propiedades electroquímicas de estos materiales, siendo menos estables como electrodos aquellos materiales obtenidos a partir de una baja concentración inicial de POM (Ci: 0,25 mmol POM/g AC) o con tiempos de reacción cortos (t: 30 segundos).

Además del aumento de la capacidad, los materiales híbridos que incorporan polivolframatos (PW_{12} o SiW_{12}) permiten incrementar la ventana de potencial en un 50 – 60 % con respecto al AC u otros sustratos de nanocarbones, gracias a su elevado sobrepotencial de reducción. A su vez, este aumento del potencial supone una mayor densidad de energía ya que ésta depende de V^2 .

El elevado peso molecular de los polioxometalatos empleados hace que su aplicación sea más adecuada para dispositivos en los que se requieran altas densidades de energía y potencia en un volumen reducido, más que en aplicaciones que aspiren a las mismas prestaciones con pesos reducidos.

Por otro lado, los supercondensadores con electrodos de los materiales híbridos preparados presentan una gran estabilidad durante largos procesos de ciclado, con una retención de más del 80 % después de 10^4 ciclos en todos los materiales estudiados.

PUBLICACIONES

La presente memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- V. Ruiz, J. Suárez-Guevara, P. Gomez-Romero. *Hybrid Electrodes Based on Polyoxometalate-Carbon Materials for Electrochemical Supercapacitors*. *Electrochemistry Communications* **2012**, 24, 35-8
- J. Suárez-Guevara, V. Ruiz, P. Gomez-Romero. *Hybrid Energy Storage: High Voltage Aqueous Supercapacitors based on Activated Carbon / Phosphotungstate Hybrid Materials*. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2 (4), 1014 – 1021 DOI:10.1039/C3TA14455K.
- J. Suárez-Guevara, V. Ruiz and P. Gomez-Romero. *Stable graphene-polyoxometalate nanomaterials for application in hybrid supercapacitors*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16 (38), 20411-20414. DOI: 10.1039/c4cp03321c.

Otras publicaciones de la autora:

- P. Gomez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara and D. Muñoz-Rojas. *Hybrid materials: From Child's play to energy storage and conversion (REVIEW)*. *J. Solid State Electrochem.* **2010** 14(11), 1939-45 DOI: 10.1007/s10008-010-1076-y
- J. Suárez-Guevara, O. Ayyad and P. Gomez-Romero. *Copper@Polypyrrole Nanocables*. *Nanoscale Research Letters* **2012** 7:521 DOI:10.1186/1556-276X-7-521
- Rubí Hernández Carrillo, Jullieth Suárez-Guevara, Luis Carlos Torres-González, Pedro Gómez-Romero, Eduardo M. Sánchez. *Incorporation of benzimidazolium ionic liquid in proton exchange membranes ABPBI-H₃PO₄*. *Journal of Molecular Liquids* **2013** 181, 115–120

APÉNDICE

APÉNDICE I. CÁLCULOS DE CONCENTRACIÓN FINAL DE POLIOXOMETALO EN LAS DIFERENTES MATRICES DE CARBÓN.

A continuación se describen los cálculos realizados para determinar la concentración final de POM en las diferentes matrices de carbono a partir de los resultados por análisis termogravimétrico. Se emplea el material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 como ejemplo para ilustrar el esquema de los cálculos realizados.

Antes de analizar el termograma del material híbrido es necesario considerar el comportamiento de los materiales de partida AC y PMo₁₂ en las mismas condiciones de análisis. La Figura 4.1 del Capítulo IV de Caracterización Química muestra los termogramas de ambos materiales de partida obtenidos a partir de la combustión en atmosfera oxidante (aire) hasta una temperatura de 900 °C en una rampa de 10 °C/min. En ella se determinó que la combustión del AC era completa a partir de los 700 °C; mientras que para el material inorgánico PMo₁₂ ocurre una descomposición parcial de 1,4 % a la temperatura de 354 °C y a los 750 °C comienza el proceso de descomposición con un residuo a los 900 °C de un 14 %, la Tabla AI.1 desglosa los porcentajes de pérdida de peso para el PMo₁₂.

Tabla AI.1 Porcentajes de pérdida de peso para el PMo₁₂.

	Zona	Pérdida de peso (%)	Ajuste al 100 %	Normalizando con 2
1	H ₂ O	9,10	9,11	6,50
2	Pérdida a 354 °C	1,40	1,40	1,00
3	PMo ₁₂	89,36	89,49	63,87
	Total	99,86	100	

El valor de 63,87 corresponde a la relación de la descomposición parcial a 354 °C con respecto a la cantidad total de PMo₁₂, será considerado en los cálculos para el material híbrido.

La Figura AI.1 muestra el termograma del material híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25 en el formato del software del equipo empleado, en el que se señalan los diferentes porcentajes de pérdida de peso para cada zona.

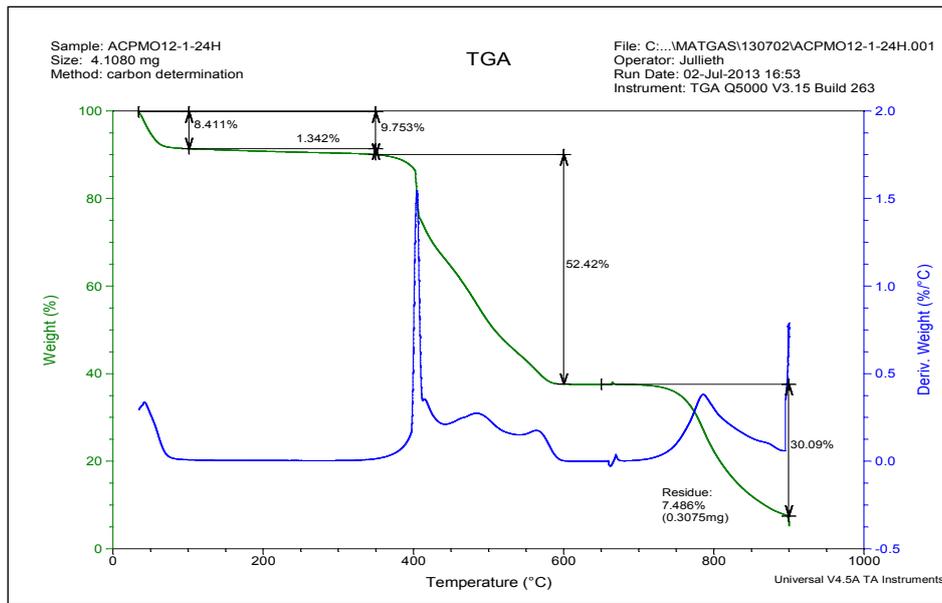


Figura AI.I Termograma del híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25

A partir de estos valores se realiza el cálculo de la concentración final del POM en la matriz del AC.

1. Reajuste de la cantidad de PMo₁₂ en el material híbrido considerando la pérdida de 354 °C.

Tabla AI.II Porcentajes de pérdida de peso para el híbrido ACPMo₁₂-1-1440-25

Zona	Pérdida de peso (%)
H ₂ O	8,41
Pérdida a 354 °C	1,34
Carbón	52,42
PMo ₁₂	30,09
Residuo	7,49
Total de PMo ₁₂	37,58
Total (Σ todos los %)	99,75

2. Sustrayendo el porcentaje de H₂O el porcentaje de ACPMo₁₂ es de 91,34 %. Asumiendo este porcentaje como el 100 % los nuevos porcentajes de carbón y PMo₁₂ en el híbrido son de:

Tabla AI.III Ajustes de los porcentajes de pérdida de peso para el híbrido anhidro ACPMo₁₂-1-1440-25

Zona	Pérdida de peso (%)	Ajuste con ATG de PMo ₁₂ (%)
H ₂ O	-	-
Pérdida a 354 °C	-	-
Carbón	57,39	-
PMo ₁₂	-	-
Residuo	-	-
Total de PMo ₁₂	41,14	41,77
Total	98,53	

De la Tabla A.3 se determina que el porcentaje de AC en el material híbrido es de 57,39 % mientras que la cantidad de PMo₁₂ es de 41,77 %. A partir de estos valores y con los obtenidos a partir de la diferencia de peso antes y luego de la incorporación del POM se determinó la concentración final de PMo₁₂ en la matriz del AC para este material híbrido.

Peso inicial de AC(g)	0,2526
Peso final ACPMo ₁₂ (g)	0,4238
PMo ₁₂ (%)	41,77
Gramos PMo ₁₂ (g)	0,177
mmol PMo ₁₂	0,0970
mmol PMo₁₂/g AC	0,38

APÉNDICE II. 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.

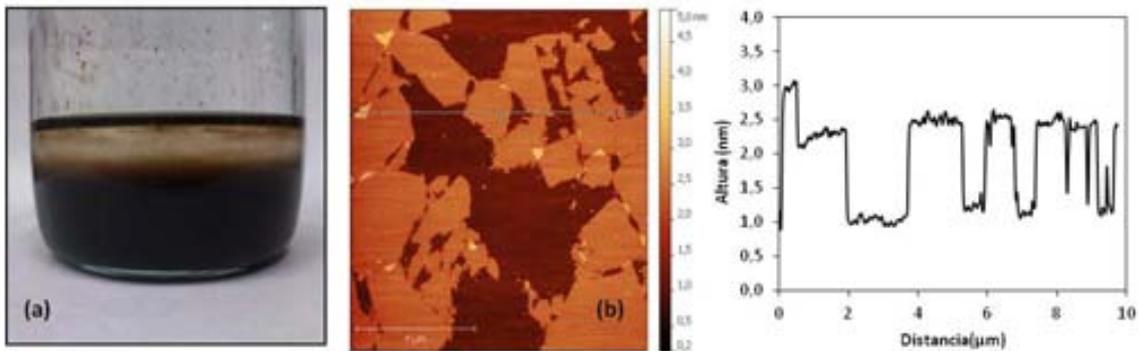


Figura AII.1 (a) Imagen suspensión de GO sintetizado (10 mg/mL susp.); (b) Imagen de AFM de suspensión de GO (1mg/mL susp.) depositada sobre un sustrato de mica y el correspondiente perfil de altura (derecha).

APÉNDICE III. CÁLCULOS DE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS

A continuación se detallan los cálculos realizados para los diferentes parámetros electroquímicos, como ejemplo se toma el material híbrido HT-RGOPMo₁₂.

- Cálculo de la capacidad específica a partir de un voltamperograma cíclico

A partir de la integral del área de la zona de reducción (línea gris, Figura AII.1) y la ecuación 2.13 se realizaron los cálculos de capacidad específica,

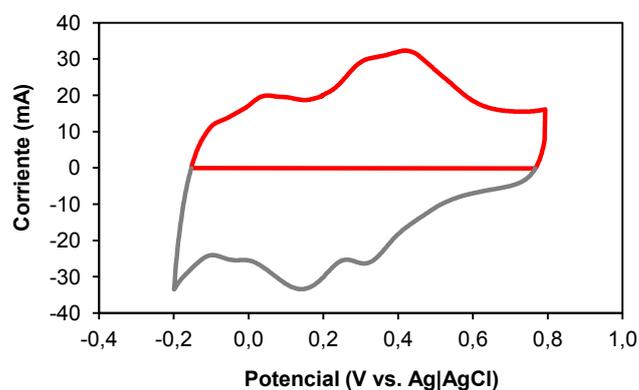


Figura AIII.1 Voltamperograma cíclico del híbrido HT-RGOPMo₁₂. Velocidad de barrido 10 mV/s.

Los datos experimentales se resumen en la siguiente Tabla AIII.1:

Tabla AIII.1 Valores experimentales para cálculo de capacidad específica

Integral (mA/V)	24,77
ΔV (V)	0,9203
Velocidad de barrido (mV/s)	10
Masa del electrodo (g)	0,00593
Capacidad específica (F/g)	276

- Cálculo de la capacidad de celda

Los materiales híbridos presentados corresponden al caso donde la masa de los electrodos son iguales, pero presentan diferentes capacidades específicas por lo que el cálculo de la capacidad total se realizó a partir del esquema que se presenta a continuación:

1. Del ciclo de carga – descarga se calcula la pendiente para cada electrodo:

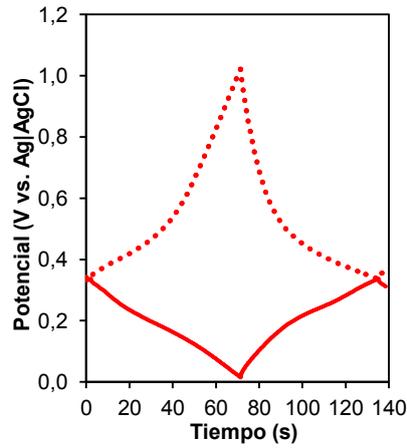


Figura AIII.II Ciclo de carga – descarga del HT-RGOPMo12 a una densidad de corriente de 1,6 A/g.

La Tabla AIII.II resume los valores de los diferentes parámetros para cada electrodo:

Tabla AIII.II Valores de capacidad para cada electrodo de la celda HT-RGOPMo₁₂

	E. Positivo	E. Negativo
Pendiente (V/s)	0,01576	0,00957
Intensidad (A)	0,013	0,013
Ct (F)	0,83	1,34
Cesp (F/g)	100	165

2. Conocidas las capacidades para cada electrodo se calcula la capacidad de la celda:

Tabla AIII.III Valores de capacidad de la celda HT-RGOPMo₁₂

C (F)	1,95
Masa electrodo (g)	0,00825
C celda (F/g)	31