

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Síntesis y caracterización de carbones mesoporosos para el
almacenamiento-conversión de energía y adsorción de
contaminantes (*)**

por Eduardo Fuentes Quezada

Director

Dr. Horacio. R. Corti

Co-director

Dr. Mariano M. Bruno

(*) Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales*

República Argentina

2019

Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Alumno: Eduardo Fuentes Quezada

Título: Síntesis y caracterización de carbones mesoporosos para el almacenamiento-conversión de energía y adsorción de contaminantes.

Resumen

Los carbones mesoporosos (CM) han y siguen siendo ampliamente estudiados debido a las extraordinarias propiedades fisicoquímicas que presentan, tales como excelente estabilidad química, altas conductividades eléctricas y elevadas áreas superficiales específicas, por mencionar algunas. Por esta razón, los CM siempre han sido considerados candidatos potenciales y prometedores para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas que van desde la separación y adsorción de contaminantes hasta el campo del almacenamiento y conversión de energía, específicamente en celdas de combustible, supercapacitores y baterías de litio.

Se han preparado y caracterizado hasta la fecha una enorme variedad de CM, basados en el diseño y control de poros que puedan ajustarse a las necesidades que requieren cada aplicación. El método de “*nanocasting*” o nanomoldeo mediante el uso de plantillas duras y agentes estabilizantes, se ha convertido en una forma ampliamente utilizada para la síntesis de CM, debido a la versatilidad que este ofrece sobre el control de la distribución de tamaño de poro (DTP) y área superficial específica del material. El uso de CM con distribuciones de tamaño de poro bimodales y tamaños de poro controlables puede solucionar algunos de los inconvenientes relacionados con las vías de difusión en el transporte de iones o el bloqueo de poros por productos de reacción que afectan el desempeño de sistemas electroquímicos.

La presente Tesis se enfocó en la síntesis de CM a partir de un método de formación de poros, utilizando como precursor una resina resorcinol-formaldehído, y como agentes formadores de poro una combinación de partículas de óxido de silicio (molde duro) con un polielectrolito catiónico (agente estabilizante). Mediante un estudio sistemático, que consistió en variar la relación del agente estabilizante y de molde duro, se logró obtener carbones, tanto en polvo como monolíticos mono y bimodales, con distribuciones de tamaño de poro que permiten mejorar significativamente la difusión de fases líquidas (electrolitos, adsorbentes o soportes de catalizadores) a través de los poros, lo cual favorece su utilización en dispositivos electroquímicos de conversión-almacenamiento de energía o en la remediación de aguas.

Los CM preparados poseen propiedades características que permiten clasificarlos como carbones duros (“*hard carbons*”), los cuales podrían ser utilizados en baterías Li-ion o Li-aire para reemplazar al grafito. Aunque la aplicación de los CM en baterías de litio estuvo fuera del alcance de este trabajo de Tesis, parte de la caracterización de los CM monolíticos se enfocó al transporte de sales de litio para estudiar el efecto de la DTP sobre la difusión de los iones de litio con el propósito de utilizar estos materiales como posibles candidatos para la intercalación electroquímica no solo del litio, sino también de sodio y potasio, en futuros trabajos.

Por otro lado, de la amplia gama de carbones preparados, se seleccionaron los materiales más adecuados para ser evaluados en tres posibles aplicaciones de interés tecnológico: como soporte de catalizadores en celdas de combustible (Capítulo 4), como electrodos para

supercapacitores (Capítulo 5) y, por último, en la remediación de aguas (Capítulo 6), en este último caso utilizando como molécula modelo de contaminante el azul de metileno.

Como soporte de catalizador, el carbón con una DTP bimodal y baja área de microporos, mostró una mejor dispersión de catalizador respecto al carbón comercial Vulcan y CM sintetizados previamente en el grupo de trabajo. La dispersión del catalizador, así como la DTP bimodal, que favoreció el flujo de los productos y reactivos, mejoraron el desempeño en celda de combustible.

En el caso de los supercapacitores se observó que la formación de la doble capa en los microporos está limitada por el acceso/movilidad del electrolito en ellos, por lo cual es necesario la utilización de carbones con DTP bimodales que permitan una buena relación de área electroquímicamente accesible a los poros y movilidad del electrolito para aumentar la interfase electrodo/electrolito. Los resultados en las capacitancias son comparables con los publicados en la literatura. Sin embargo, estos materiales mostraron un gran potencial para ser dopados con moléculas que le confieren propiedades pseudo-capacitivas (por ejemplo, polioxometalatos) que mejoran significativamente su capacitancia.

Por último, en la remoción de colorantes, se observó una rápida y casi total adsorción de azul de metileno en los carbones con una DTP bimodal, lo cual deja en claro la importancia de diseñar materiales con estas características para un buen desempeño.

De este modo, el presente trabajo de Tesis contribuye al desarrollado de un novedoso y sencillo procedimiento de síntesis de CM que permite ajustar la DTP (mono y bimodal), así como el tamaño de los poros en 5 y 25 nm, para favorecer su desempeño en cada una de las aplicaciones donde fueron utilizados.

Palabras claves: CARBÓN MESOPOROSO, “*HARD CARBON*”, DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO, TRANSPORTE DE LITIO, CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO, SUPERCAPACITORES, CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Title: Synthesis and characterization of mesoporous carbons for energy storage-conversion, and pollutants adsorption.

Abstract

The mesoporous carbons (MC) have and still are widely studied, due to their remarkable physicochemical properties, such as excellent chemistry stability, high electrical conductivities, and elevated specific surface areas. For this reason, the MC have always been considered as potential and promising candidates for a wide variety of technological applications ranging from the adsorption and separation of pollutants to the field of energy conversion and storage, specifically in fuel cells, supercapacitors, and lithium batteries.

A huge variety of MC, have been prepared and characterized to date, based on the design and control of pores that can be adjusted to the necessities of each application. The nanocasting method, through the use of hard templates and stabilizing agents, has become in a widely used route for the synthesis of MC, due to the versatility that this offers for controlling the pore sized distribution (PSD) and surface area of the material. The use of MC with bimodal PSD and controllable pore sizes, can solve some of the drawbacks related to diffusion pathways in ion transport or pore clogging by reaction products that affect the performance of electrochemical systems.

This Thesis focused on the synthesis of MC from a pore-forming method, using as a precursor a resorcinol-formaldehyde, and as pore-forming agents a combination of silica (hard template) with a cationic polyelectrolyte (stabilizing agent). Through a systematic study, which consisted in varying the ratio of stabilizing agent and hard template, it was possible to obtain both, powder and monolithic carbons with mono and bimodal PSD that allow a significant improvement of the liquid phase diffusion (electrolytes, adsorbents or catalysts supports) through the pores, which favours its use in energy conversion-storage electrochemical devices or water remediation.

Through physicochemical characterization techniques, it was determined that the prepared MC have characteristic properties that allow to classify them as hard carbons that can be used in ion-Li or Li-air batteries to replace graphite. Although the application of the MC in lithium batteries is beyond the scope of this Thesis, part of the characterization of the monolithic MC focused on the transport of lithium salts to study the effect of the PSD on the diffusion of the lithium ion with the purpose of using these materials as possible candidates for the electrochemical intercalation not only of lithium, but also of sodium and potassium, in future works.

On the other hand, from the wide range of carbons prepared, the most suitable materials were selected to be evaluated in three possible applications of technological interest: as catalyst support for fuel cells (Chapter 4), electrodes for supercapacitors (Chapter 5), and for water remediation (Chapter 6), in the latter case using methylene blue as pollutant model.

As a catalysts support, the carbon with a bimodal PSD and low microporous area showed a better catalyst dispersion compared to the commercial carbon Vulcan, and MC previously

synthesized in the working group. The catalyst dispersion and the bimodal PSD, which favours the reactants and products fluxes, improve the fuel cell performance.

In the case of supercapacitor, it was observed that the double layer formation in the micropores is limited by the access of the electrolyte into them, for which it is necessary use carbons with bimodal PSD that allow the entrance of the electrolyte. The obtained capacitance results are comparable with those reported in the literature. However, these materials showed great potential to be doped with molecules that give them pseudo-capacitive properties (for example, polyoxometalates) that significantly improve their capacitance.

Finally, in the removal of dyes, a fast and almost total adsorption of methylene blue was observed for the carbons with a bimodal PSD, which makes clear the importance of designing materials with these characteristics for a good performance.

The results in this Thesis contribute to the preparation of MC by a novel and easy synthesis procedure; which allows adjust the PSD (mono or bimodal) and the pore size in 5 and 25 nm. This favour their performance in each one of the studied applications.

Keywords: MESOPOROUS CARBONS, HARD CARBON, PORE SIZE DISTRIBUTION, LITHIUM TRANSPORT, DIRECT METHANOL FUEL CELL, SUPERCAPACITORS, ADSORPTION CAPACITY.

Agradecimientos

A mi director de Tesis, Dr. Horacio R. Corti, por aceptarme en su grupo de investigación, por sus consejos, tiempo y dedicación en la elaboración de este trabajo de Tesis.

Al mi co-director de Tesis, Dr. Mariano Bruno, por su colaboración y ayuda en la realización de este trabajo, así como por enseñarme sobre la preparación de los carbones.

Al Dr. Ezequiel de la Llave, por su amistad, apoyo y consejos para la realización de este trabajo, así como, por la ayuda para realizar experimentos y por todo el conocimiento que siempre me brindo muy amablemente.

A la Dra. Paula Longinotti, por su ayuda en la realización y análisis de las medidas de transporte en carbones.

A la Dra. Diana Martínez Casillas, por compartir tantas experiencias gratas, por todo su cariño, amor y apoyo incondicional, sin dejar de mencionar toda la ayuda que siempre me ha brindado.

A los doctores que integraron mi jurado, por aceptar amablemente evaluar este trabajo de Tesis, así como, por sus consejos y observaciones.

A la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, con quien siempre ha sido un gusto trabajar y me ha permitido seguir colaborado con ella y su grupo de trabajo.

A mis amigos de la oficina B-128: Viky, Katherine, Mercedes, Dafne y Faber, por su buena onda y por compartir mates y tazas con café juntos.

A mis amigos del grupo de trabajo: Gaby, Andrés (el Terrible), Gonzalín, Lucas, Juan (el bromista, jajaja), Sofia, Naira, Juan Valledor, Ivette y todos aquellos que se han ido integrando al grupo, gracias por su buena onda y por hacer ameno el trabajo en el laboratorio.

A mis cuates materialistas: Shon, Dennis, Valeria, Ivoncita (mi compatriota), Adrián, Whitney, Stefy, Lore, Enzo, Mary, Eve, Damian, por compartir su cultura, tantas risas, mates y momentos lindos e inolvidables que siempre recordare con alegría donde quiera que este.

A todo el grupo de los materialistas, quienes fueron como mi familia y quienes me hicieron agradable y amena mi estancia en este lindo y gran país que es Argentina, por su buena onda y por ofrecerme siempre su ayuda.

A todos aquellos que sin querer he omitido, pero que de alguna u otra manera hicieron posible la elaboración de este trabajo de Tesis.

A mi mama, Quetita, y a mi papa, Andrés, por todo su apoyo y por todos los consejos que siempre me han brindado incondicionalmente, así como, por alentarme para concluir este trabajo de Tesis.

A CONICET por otorgarme la beca Doctoral para realizar de este trabajo Tesis.

Al COMECyT de México, por otorgarme el apoyo económico para financiar mi primer traslado a Argentina.

A todos ustedes,

GRACIAS TOTALES.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Materiales carbonosos	1
1.1.1	Carbones mesoporosos	5
1.1.2	Síntesis: precursores y nanomoldeo	7
1.1.3	Antecedentes de síntesis	10
1.1.4	Transporte iónico en carbones mesoporosos	13
1.2	Aplicaciones de carbones mesoporosos en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía	14
1.2.1	Soporte de catalizadores en celdas de combustible	14
1.2.2	Supercapacitores	18
1.3	Adsorción de contaminantes en fase acuosa	24
1.3.1	Isotermas de adsorción: modelos de Langmuir y Freundlich	25
1.3.2	Modelos cinéticos para el estudio de la adsorción de colorantes	27
1.4	Objetivos del trabajo	29
1.4.1	Objetivos específicos	29
2	Parte experimental: síntesis y caracterización	31
2.1	Síntesis de carbones mesoporosos	31
2.1.1	Carbones mesoporosos en polvo	31
2.1.1.1	Adsorción de pDADMAC sobre partículas de SiO ₂	35
2.1.2	Carbones mesoporosos monolíticos	36
2.2	Métodos de caracterización fisicoquímica	39
2.2.1	Caracterización textural	39
2.2.1.1	Isotermas de sorción de N ₂	40
2.2.1.2	Área superficial: modelo Brunauer, Emmett y Teller (BET)	44
2.2.1.3	Volumen y distribución de tamaño de poro	45
2.2.2	Microscopía electrónica de barrido y de transmisión	47
2.2.3	Difracción de Rayos X	48
2.2.4	Espectroscopia Raman	50
2.2.5	Tamaño de partícula de carbones en polvo mediante LALLS	50
2.2.6	Estabilidad térmica por termogravimetría	51
2.2.7	Densidad de carga superficial: Titulación Boehm	51

2.2.8	Potencial zeta	54
2.2.9	Transporte de sales de litio en agua y solventes orgánicos	55
2.3	Técnicas de caracterización electroquímica	58
2.3.1	Voltamperometría cíclica	59
2.3.2	Carga-descarga galvanostática	59
2.3.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica	60
3	Estructura de los carbones mesoporosos	61
3.1	Caracterización de SiO ₂ utilizado como molde duro	61
3.2	Propiedades texturales	63
3.2.1	Efecto del contenido de SiO ₂ y pDADMAC sobre la DTP y tamaño de partícula	63
3.2.2	Efecto del contenido de SiO ₂ y pDADMAC sobre el área superficial y volumen de poro	79
3.3	Análisis termogravimétrico	82
3.4	Microestructura de los carbones mesoporosos	83
3.4.1	Análisis por espectroscopia Raman y DRX	83
3.5	Química superficial de los carbones mesoporosos	88
3.6	Transporte de sales de litio en carbones mesoporosos monolíticos, efecto del tamaño de poro	90
3.6.1	Propiedades texturales y química superficial	91
3.6.2	Difusión de LiCl en medio acuoso	95
3.6.3	Difusión de LiTf en diglima	97
3.7	Conclusiones	97
4	Carbones mesoporosos como soporte de electrocatalizadores para celdas de combustible de metanol directo	99
4.1	Parte experimental	99
4.1.1	Preparación de electrocatalizadores Pt-Ru soportados en CM	99
4.1.2	Caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrocatalizadores	100
4.1.3	Preparación de ensambles membrana-electrodo para las pruebas en celda de combustible	101
4.2	Resultados y discusión	102
4.2.1	Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Pt-Ru/CM	102
4.2.2	Caracterización electroquímica de los catalizadores Pt-Ru/CM	106

4.2.3	Pruebas en celda de combustible	110
4.3	Conclusiones	112
5	Carbones mesoporosos como electrodos para supercapacitores	113
5.1	Parte experimental	113
5.1.1	Incorporación de PMo_{12} a la matriz del carbón	113
5.1.2	Preparación de electrodos de trabajo, caracterización química y electroquímica	114
5.2	Resultados y discusión	116
5.2.1	Caracterización de los materiales híbridos por EDAX	116
5.2.2	Capacitancia de los carbones prístinos e híbridos	119
5.2.3	Estabilidad de carbones híbridos a ciclos prolongados de carga-descarga	122
5.3	Conclusiones	129
6	Adsorción de azul de metileno en carbones mesoporosos	131
6.1	Parte experimental	131
6.1.1	Isotermas y cinética de adsorción de azul de metileno sobre carbón mesoporoso	131
6.2	Resultado y discusión	133
6.2.1	Análisis sobre la capacidad de adsorción de azul de metileno en carbones mesoporosos	133
6.2.2	Mecanismo de adsorción de azul de metileno en la matriz de carbón mesoporoso	138
6.2.3	Adsorción del colorante: efecto del pH y estabilidad	139
6.2.4	Análisis de la cinética de adsorción de azul de metileno sobre carbón mesoporoso	140
6.3	Conclusiones	147
7	Conclusiones generales y perspectivas	148
8	Anexo A	150
9	Anexo B	151
10	Bibliografía	153

Índice de tablas

Tabla 1.1. Tipos de PEMFC y reacciones electroquímicas que en ellas ocurren según el combustible suministrado.....	15
Tabla 2.1. Composición másica de las soluciones utilizadas para la preparación de CM de las series: “P ₀₄ S _y ”, “P _x S ₂₀ ”, “P _x S ₁₀ ”, “P _x S ₀₅ ”, “P _x S ₀₂ ” y “P _x S ₀₁ ”.....	35
Tabla 2.2. Composición másica para la preparación de resina RF precursora de los CM monolíticos. Series: M-P _x S ₀₀ y M-P _x S ₁₅	39
Tabla 3.1. Volumen de resina RF, volumen de poro de la sílice y su relación para las distintas series de CM sintetizados.	64
Tabla 3.2. Parámetros texturales de las distintas series de CM en polvo.	81
Tabla 3.3. Parámetros obtenidos a partir de las deconvoluciones de los espectros Raman para distintas muestras de CM.	85
Tabla 3.4. Parámetros estructurales de los carbones “duros” obtenidos por DRX.	86
Tabla 3.5. Grupos funcionales superficiales obtenidos por titulación Boehm para diferentes muestras de CM en polvo.	89
Tabla 3.6. Parámetros texturales de diferentes CM monolíticos. $V_{mes} < 8\text{ nm}$ y $V_{mes} > 8\text{ nm}$ corresponden a los mesoporos “chicos” y “grandes”.	93
Tabla 3.7. Grupos funcionales superficiales obtenidos por titulación Boehm para diferentes muestras de CM monolíticos.	94
Tabla 3.8. Coeficientes de difusión y tortuosidad de LiCl en agua confinada en CM monolíticos.	96
Tabla 3.9. Coeficientes de difusión y tortuosidad de LiTf en diglima confinada en CM monolíticos.	97
Tabla 4.1. Relación de composiciones atómicas, porcentajes másicos y tamaño de partículas de Pt-Ru soportados en diferentes CM en polvo.	105
Tabla 4.2. Valores de velocidad de envenenamiento y TOF obtenidos para las diferentes muestras de catalizadores a partir de cronoamperometrías.....	109

Tabla 5.1. <i>Parámetros texturales y capacitancias para diferentes muestras de carbón en diferentes electrolitos.</i>	130
Tabla 6.1. <i>Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de AM sobre CM.</i>	134
Tabla 6.2. <i>Parámetros texturales y capacidad de adsorción máxima de AM para diferentes muestras de carbón.</i>	135
Tabla 6.3. <i>Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de pseudo-segundo-orden para la adsorción de AM en CM.</i>	143
Tabla 6.4. <i>Constantes de pseudo-segundo-orden para la adsorción de AM en diferentes carbones.</i>	144
Tabla 6.5. <i>Parámetros de difusión interpartícula para la adsorción de AM en carbones mesoporosos.</i>	146

Índice de figuras

Figura 1.1. Formas alotrópicas del carbono según sus hibridaciones. Adaptación de [3]......	2
Figura 1.2. Esquemas propuestos por Franklin para las estructuras de los materiales no grafiticos a) grafitizables y b) no grafitizables. Adaptación de [6].	3
Figura 1.3. Arreglo de cristalitas de grafito en una matriz de carbón no grafitizable. Adaptación de [3].	4
Figura 1.4. Modelos estructurales para carbones grafitizables y no grafitizables al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Adaptación de [3]......	5
Figura 1.5. Representación esquemática de un carbón con sistema de poros interconectados y su clasificación según el tamaño de poro. Adaptación de [21]......	6
Figura 1.6. Esquema general de los productos gaseosos y de los cambios que en el carbón se producen durante la carbonización del precursor. Adaptación de [3]......	8
Figura 1.7. a) Proceso de nanomoldeo utilizando nanopartículas esféricas de sílice como nanomolde duro, adaptación de [55]. b) Esquema de la estructura de Sipernat 50 [®] utilizada en este trabajo de Tesis como molde duro [56]......	9
Figura 1.8. Sección trasversal de una DMFC. Adaptación de [85].	16
Figura 1.9. Representación esquemática de un supercapacitor de doble capa durante la a) carga (adsorción de iones) y b) descarga (desorción de iones). Adaptación de [103].	19
Figura 1.10. Esquema del efecto del tamaño de los poros en la adsorción de iones para la formación de la doble capa en un SC. Adaptación de [111]......	21
Figura 1.11. a) Esquema del $H_3PMO_{12}O_{40}$ hidratado y b) estructura tipo Keggin del anión fosfomolibdato $[PMO_{12}O_{40}]^{3-}$ [129].	23
Figura 2.1. Síntesis de CM en polvo: a) reacción de polimerización en condiciones de reflujo; b) filtrado del producto con vacío; c) carbonización del producto seco; d) remoción del SiO_2 con tratamiento alcalino y e) lavado del carbón en un extractor Soxhlet.....	33

Figura 2.2. Series de CM sintetizados en función de las relaciones másicas de resina, SiO ₂ y pDADMAC.....	34
Figura 2.3. Proceso de síntesis de CM monolítico a partir de la preparación de una barra de composito RF-pDADMAC-SiO ₂	38
Figura 2.4. Tipos de isotermas de adsorción según la IUPAC.	41
Figura 2.5. Etapas para el llenado de poros en función del aumento de la presión. Adaptación de la referencia [157].	42
Figura 2.6. Tipos de lazos de histéresis según la IUPAC [161].	43
Figura 2.7. Esquema del llenado de un poro cilíndrico mediante multicapas de adsorbente, con espesor <i>t</i>	46
Figura 2.8. Señales que se producen en una muestra al interactuar con un haz de electrones de alta energía. Adaptación de [175].	48
Figura 2.9. Grupos nitrogenados y oxigenados sobre la superficie de carbón. Adaptación de [186].	51
Figura 2.10. Equipamiento para titulaciones potenciométricas.	53
Figura 2.11. Representación esquemática de titulación de Boehm. Bases: NaOH, NaHCO ₃ y Na ₂ CO ₃	54
Figura 2.12. Equipamiento para medidas de conductividad: a) multímetro conectado a termocupla, b) conductímetro, c) termocupla, d) termostato con agitación, e) baño de aceite, f) agitador magnético, g) celda de conductividad y h) serpentín con reflujo de agua fría.....	56
Figura 2.13. Variación lineal de potencial en función del tiempo durante una VC.	59
Figura 3.1. a) Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K; b) DTP de sílice en polvo (Sipernat [®] 50) obtenida a partir de la rama de desorción.	62
Figura 3.2. Imágenes SEM de sílice Sipernat [®] 50 con estructura tipo esponja formada por pequeños agregados de partículas. Magnificación: a) 200.000x y b) 100.000x.62	
Figura 3.3. Distribución de tamaño de partícula de Sipernat 50 [®]	63
Figura 3.4. Distribución de tamaño de partícula de carbones mesoporosos en polvo.	65

Figura 3.5. a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K. Los valores a la derecha corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una $p/p_o=0,99$; b) DTP obtenida por el método BJH a partir de la rama de desorción; c) volumen de mesoporos para los carbones de la serie “ $P_{04}S_y$ ” y el $P_{00}S_{20}$	66
Figura 3.6. DTP obtenida a partir de la rama de desorción para las muestras: a) $P_{04}S_{10}$ y b) $P_{04}S_{30}$, antes (\circ) y después (\bullet) de remover la sílice utilizada como molde duro.	68
Figura 3.7. Imágenes SEM de las muestras: a) $P_{04}S_{00}$, b) $P_{00}S_{20}$, y c) $P_{04}S_{30}$. Magnificación: $\times 400.000$	69
Figura 3.8. Imágenes SEM de las muestras a) $P_{04}S_{00}$, b) $P_{00}S_{20}$, y c) $P_{04}S_{30}$. Magnificación: $\times 200.000$	71
Figura 3.9. a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Los valores a la derecha corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una $p/p_o=0,99$; b) DTP obtenida por método BJH a partir de la rama de desorción; c) volumen de mesoporos para los carbones de la serie “ P_xS_{05} ” y el $P_{00}S_{02}$	73
Figura 3.10. DTP obtenida de la rama de adsorción de la muestra $P_{00}S_{02}$	74
Figura 3.11. a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K. Los valores a la derecha corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una $p/p_o=0,99$; b) DTP obtenida por el método BJH a partir de la rama de desorción; c) volumen de mesoporos para los carbones de la serie “ P_xS_{20} ” incluido el $P_{00}S_{20}$	75
Figura 3.12. Esquema de la arquitectura de los carbones mesoporosos bimodales con microporos. La cadena de esferas amarillas representa el conglomerado de nanopartículas de sílice, A y B las regiones de los meso y macroporos, ambos conectados a una estructura microporos representada por pequeños puntos. ..	77
Figura 3.13. a) DTP obtenida por el método BJH (rama de desorción) y b) volumen de mesoporos para las muestras de carbón de la serie “ P_xS_y ”.....	78
Figura 3.14. a) ASE y área superficial microporosa obtenida por el modelo t-plot; b) volumen total de poro y volumen de microporo para la serie “ $P_{04}S_y$ ”. Por claridad, las series restantes no se incluyeron en el gráfico, los valores se pueden consultar en la Tabla 3.2.	80

Figura 3.15. DTP obtenida por el modelo 2D-NLDFT para diferentes muestras de carbón.	82
Figura 3.16. Termogramas (líneas negras) y derivadas (líneas rojas) correspondientes a las muestras de carbón mesoporoso $P_{04}S_{00}$, $P_{00}S_{20}$, y $P_{04}S_{30}$.	83
Figura 3.17. Espectros Raman de diferentes muestras de carbón con sus respectivas curvas de deconvolución. Las líneas rojas discontinuas corresponden a los valores acumulativos de las bandas de ajuste.	84
Figura 3.18. Patrones de DRX para diferentes muestras de CM en polvo.	86
Figura 3.19. Patrones de SAXS: intensidad dispersada en función del módulo del vector de dispersión para diferentes muestras de carbón.	88
Figura 3.20. Potencial zeta para la muestra $P_{04}S_{10}$ en función del pH en una solución acuosa 1 mM de KCl.	90
Figura 3.21. Representación esquemática de una celda de litio-aire acuosa y no acuosa. Adaptación: [224].	91
Figura 3.22. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y DTP para las diferentes muestras de carbón tratadas con NaOH (a, b) y HF (c, d). Los valores a la derecha de las isotermas corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una $p/p_0=0,99$.	92
Figura 3.23. Variación de la concentración de LiCl en función del tiempo para diferentes muestras de CM monolíticos tratadas con NaOH.	95
Figura 4.1. Patrones de DRX obtenidos para diferentes electrocatalizadores.	103
Figura 4.2. Imágenes TEM e histogramas de las distribuciones de tamaño de partículas de Pt-Ru/ $P_{04}S_{15}$ (a-c) y Pt-Ru/ $P_{04}S_{30}$ (b-d), respectivamente.	104
Figura 4.3. Espectro EED del catalizador Pt-Ru/ $P_{04}S_{15}$.	105
Figura 4.4. Mapeo elemental de C, Pt y Ru para el catalizador $P_{04}S_{15}$. (Área analizada: $750\mu\text{m} \times 586\mu\text{m}$).	106
Figura 4.5. Voltamperograma cíclico para determinar la adsorción de CO adsorbido en el electrocatalizador Pt-Ru/ $P_{04}S_{30}$.	107
Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos de los catalizadores Pt-Ru/ $P_{04}S_{15}$ y Pt-Ru/ $P_{04}S_{30}$ en una solución CH_3OH 1 M / H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.	108

Figura 4.7. Cronoamperogramas de los catalizadores Pt-Ru/P ₀₄ S ₁₅ y Pt-Ru/P ₀₄ S ₃₀ en una solución 1 M Metanol/0,5 M H ₂ SO ₄ a un potencial de 0,5 V vs NHE.	108
Figura 4.8. Curvas de polarización a 90 °C para los catalizadores Pt - Ru/P ₀₄ S ₃₀ (▲) y Pt - Ru/Vulcan (○) utilizados como ánodos. Flujos de CH ₃ OH 1 M: 2 cm ³ ·min ⁻¹ y O ₂ seco: 200 cm ³ ·min ⁻¹	110
Figura 5.1. a) Procedimiento para la adsorción de PMO ₁₂ sobre carbón [244] y b) soluciones obtenidas después de filtrar y lavar el material híbrido.....	114
Figura 5.2. Caracterización electroquímica en configuración de: a) 3 electrodos y d) 2 electrodos (celda simétrica), b) electrodos de carbón y c) esquema de celda.	115
Figura 5.3. a) Porcentaje másico de PMO ₁₂ adsorbido en las diferentes muestras de carbón y b) regresión lineal de los datos de volumen total de poro vs % PMO ₁₂ adsorbido.	117
Figura 5.4. Mapeo elemental de los carbones híbridos: a) P ₀₄ S ₀₂ -PMO ₁₂ y b) P ₀₄ S ₃₀ -PMO ₁₂ (Área analizada: 750µm x 586µm).....	118
Figura 5.5. Espectros EED de los carbones híbridos a) P ₀₄ S ₀₂ -PMO ₁₂ y b) P ₀₄ S ₃₀ -PMO ₁₂	119
Figura 5.6. Voltamperogramas cíclicos de los carbones: a) P ₀₄ S ₀₂ , b) P ₀₄ S ₁₀ , c) P ₀₄ S ₃₀ y d) P ₀₄ S ₆₀ con y sin PMO ₁₂ a una velocidad de barrido de 1 mV·s ⁻¹	120
Figura 5.7. a) Capacitancias obtenidas a partir de los VC mostrados en la Figura 5.6 con sus respectivas barras de error (líneas rojas). b) Incremento de la capacitancia a medida que aumenta el contenido másico de PMO ₁₂ en el material híbrido (◆) y el área mesoporosa del carbón (●).....	122
Figura 5.8. a) Curvas GCD para el primer ciclo y b) estabilidad a 3.000 ciclos, ambas correspondientes a las muestras híbridas P ₀₄ S ₀₂ , P ₀₄ S ₃₀ y P ₀₄ S ₆₀ a una densidad de corriente de 0,5 A·g ⁻¹ en una solución acuosa 0,5 M H ₂ SO ₄	123
Figura 5.9. ESR en función de: a) densidad de corriente y b) número de ciclos a 0,5 A·g ⁻¹ . ..	124
Figura 5.10. Retención de capacitancia para las muestras de carbón P ₀₄ S ₀₂ , P ₀₄ S ₃₀ y P ₀₄ S ₆₀ híbridas en función de la densidad de corriente en solución acuosa de H ₂ SO ₄ 0,5 M.	125

- Figura 5.11.** Diagrama de Nyquist para los carbones híbridos: a) ciclo #1 y b) ciclo #3.000, obtenidos a potencial de circuito abierto. Los recuadros muestran un acercamiento a bajas frecuencias..... 127
- Figura 5.12.** Gráfica de Ragone para las muestras híbridas..... 128
- Figura 6.1.** Isotermas de adsorción de AM para las muestras de carbón $P_{04}S_{02}$ (●) y $P_{04}S_{60}$ (▲). Las líneas continuas y discontinuas corresponden al ajuste de los datos obtenidos con los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente. 133
- Figura 6.2.** Espectros FT-IR del AM y del carbón $P_{04}S_{10}$ antes y después de la adsorción del colorante. 139
- Figura 6.3.** a) Cinética de adsorción de AM sobre CM. Las barras de error se obtuvieron a partir de experimentos por duplicado, b) decoloración de las soluciones de AM puestas en contacto con los carbones en función del tiempo y c) ajuste con el modelo de pseudo-segundo-orden linealizado..... 142
- Figura 6.4.** Ajuste con la ecuación de difusión interpartícula de la adsorción de AM en las muestras de carbón $P_{04}S_{00}$ (Δ), $P_{04}S_{02}$ (\square), $P_{00}S_{20}$ (\circ) y $P_{04}S_{30}$ (∇), con tres regiones cinéticas: 1°-roja (línea punteada), 2°-azul (línea discontinua) y 3°-negra (línea continua). 145

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presenta una descripción general sobre las propiedades de los materiales carbonosos, en particular los carbones mesoporosos, los métodos de síntesis y las características que se requieren para mejorar su desempeño en algunos dispositivos de conversión y almacenamiento de energía (celdas de combustible y supercapacitores), así como para la adsorción de contaminantes en fase acuosa.

1.1 Materiales carbonosos

De acuerdo con el boletín número 1 del Grupo Español del Carbón [1], donde se discuten de manera detallada los términos relacionados con el carbón, los materiales carbonosos o de carbón, son todos aquellos materiales naturales y sintéticos que están compuestos mayoritariamente por átomos de carbono con una estructura grafítica, o al menos que poseen una organización bidimensional de láminas de átomos de carbono. Por su parte, el carbono hace referencia al elemento número 6 de la tabla periódica de los elementos, el cual posee en su estado fundamental una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ [1]. Esta configuración tan particular es la que hace posible que los átomos de carbono puedan adoptar tres tipos de hibridaciones (sp^3 , sp^2 y sp), las cuales dan como resultado diferentes formas alotrópicas de carbono, correspondientes a las estructuras del diamante y lonsdaleíta (sp^3), grafeno, grafito y carbón amorfo (sp^2) y a cadenas de átomos de carbono unidas por triples enlaces, denominadas carbinos (sp) [2]. También existen otras formas alotrópicas del carbono que involucran hibridaciones intermedias sp^n ($2 < n < 3$), donde los ángulos que forman los orbitales enlazados son menores a 120° , permitiendo obtener formas alotrópicas como los fullerenos, nanotubos de carbono (NTC) o las nanofibras de carbono (NFC), tal y como muestra en la Figura 1.1.

De todas las formas alotrópicas del carbono, las que más abundan son aquellas con hibridación sp^2 , de la cual el grafito es la estructura de carbono más estable a presión y temperatura ambiente. Como se puede observar en la Figura 1.1, el grafito se forma por el apilamiento de láminas de grafeno, las cuales son estructuras planas formadas por anillos



aromáticos condensados [2]. Los enlaces químicos intralaminares en la estructura del grafeno son covalentes entre los orbitales sp^2 , mientras que las interacciones entre los apilamientos en la estructura del grafito corresponden a fuerzas de Van Der Waals [2,3]. De este modo, los materiales carbonosos con hibridación sp^2 se relacionan con la estructura del grafito, la cual representa el máximo grado de ordenamiento para este tipo de hibridación [3].

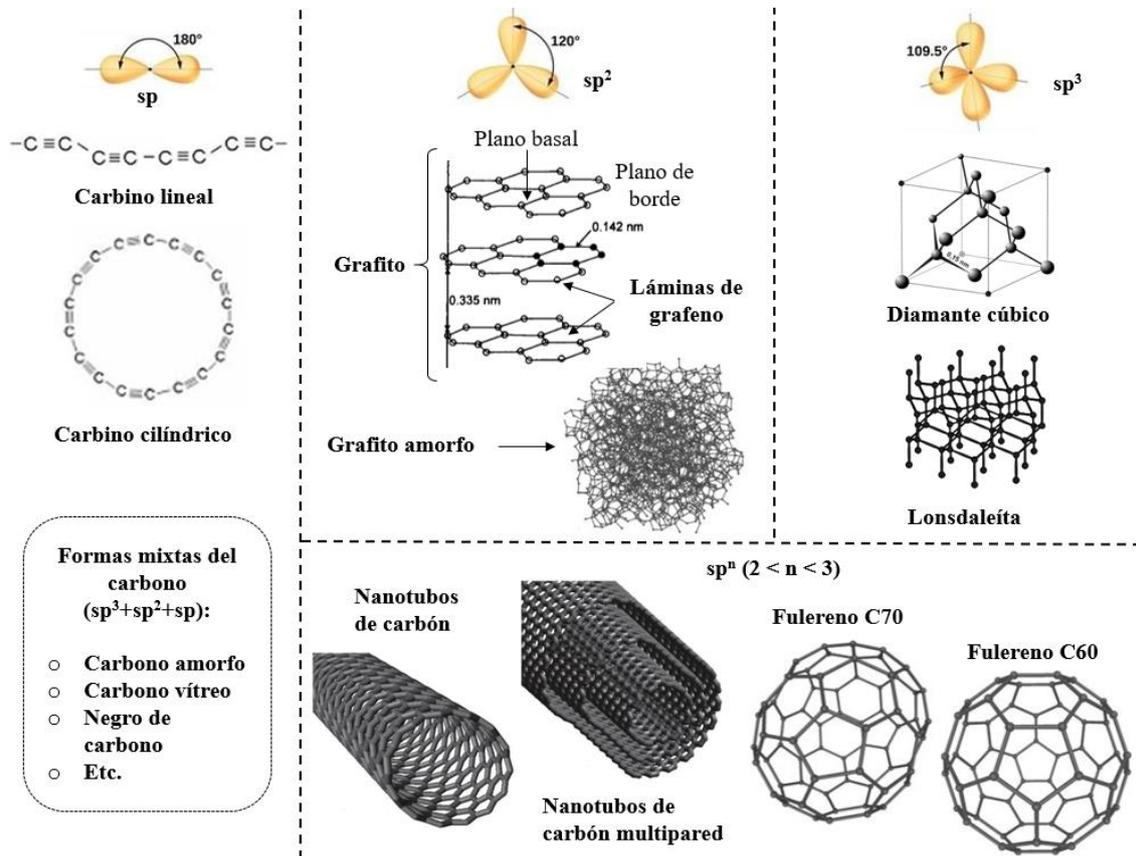


Figura 1.1. Formas alotrópicas del carbono según sus hibridaciones. Adaptación de [3].

Considerando la disposición de las láminas de grafeno en la estructura de los materiales de carbón, los mismos suelen clasificarse en carbones grafiticos y no grafiticos. En el primer caso, las láminas de grafeno están dispuestas de forma paralela para formar una red cristalina próxima a la red del grafito, mientras que en el segundo caso, independientemente de la presencia de láminas de grafeno bidimensionales, no hay ningún orden tridimensional, aun a pesar de que las láminas se encuentren más o menos paralelas [4]. A su vez, los carbones no grafiticos pueden subdividirse en carbones grafitizables y no grafitizables. En 1951, Franklin [5] estableció esa clasificación en función de si las láminas planas de grafeno se transformaban o no en grafito, mediante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (hasta $\approx 3.000\text{ }^\circ\text{C}$), proponiendo así los modelos estructurales que se muestran en la Figura 1.2. De acuerdo con las ideas de

Franklin, los carbones grafitizables contienen un conjunto de unidades turbostráticas orientadas de modo casi paralelo entre sí (pre-grafítico), mientras que en los carbones no grafitizables esas unidades están dispuestas de modo aleatorio, reticuladas unas con otras por especies de carbono desordenado [6,7].

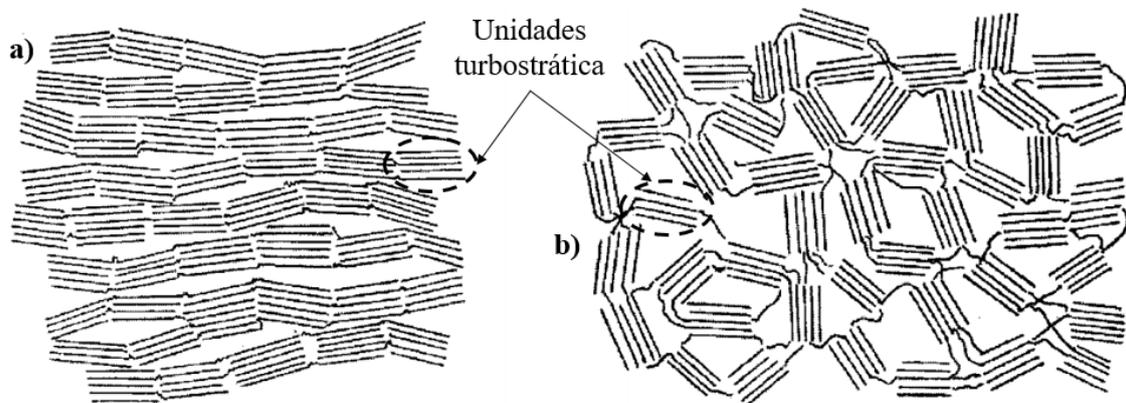


Figura 1.2. Esquemas propuestos por Franklin para las estructuras de los materiales no grafiticos a) grafitizables y b) no grafitizables. Adaptación de [6].

Para estudiar la nanoestructura de los carbones tratados térmicamente, por lo general, se analizan los parámetros L_a y L_c , los cuales se definen como la longitud y el espesor, respectivamente, de las cristalitas de grafito contenidas en los materiales de carbón [8], así como el parámetro d_{002} , que corresponde a la distancia interlaminar, como se muestra en la Figura 1.3. Tomando en cuenta estos parámetros y una serie de carbones grafitizables y no grafitizables analizados mediante rayos-X, Emmerich encontró [9] que, en el caso de carbones grafitizables, L_a alcanza valores alrededor de 100 nm en muestras tratadas a 3.000 °C, mientras que para carbones no grafitizables tratados a la misma temperatura, L_a alcanza apenas 10 nm. Así mismo, los valores de L_c para los carbones grafitizables son cercanos a los 100 nm, mientras que para carbones no grafitizables, se obtuvieron valores con un máximo de ≈ 4 nm.

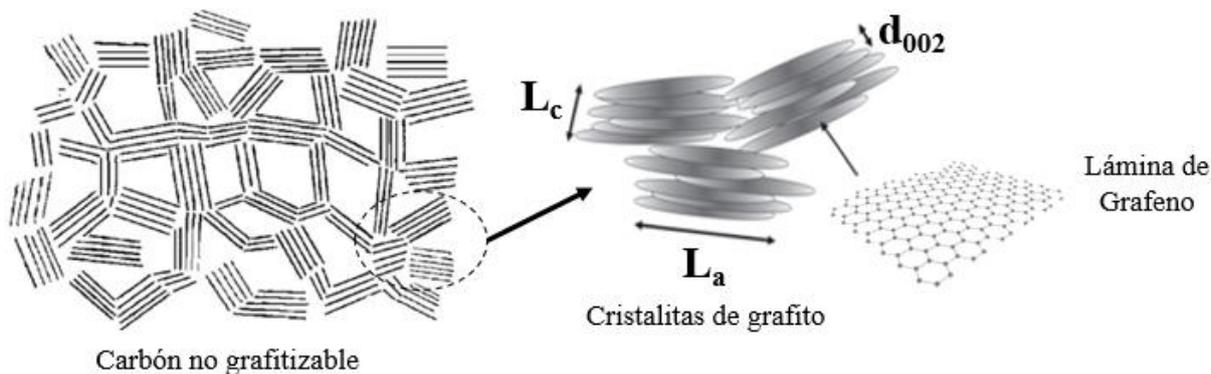


Figura 1.3. Arreglo de cristalitas de grafito en una matriz de carbón no grafitizable.

Adaptación de [3].

Como se puede observar en la Figura 1.4, conforme aumenta la temperatura durante el tratamiento térmico [10], las cristalitas crecen tanto en longitud (L_a) como en número de apilamientos (L_c). En los carbones no grafitizables, el crecimiento de las cristalitas está muy limitado a una o tres láminas de grafito orientadas localmente, por lo cual, los carbones no grafitizables son materiales carbonosos con un grado de grafitización muy bajo, bajas densidades aparentes y elevadas porosidades incluso después de un tratamiento térmico a alta temperatura. En los carbones grafitizables el crecimiento de las cristalitas es muy fácil debido a la orientación de los planos, incluso más allá de la orientación local establecida durante el proceso de carbonización. Por esta razón, los carbones grafitizables exhiben, además de un alto grado de grafitización, elevadas densidades aparentes y porosidades muy bajas [3,7]. Los carbones grafitizables, por lo general, se producen a partir de una fase líquida o gaseosa, mientras que los carbones no grafitizables se producen a partir de fases sólidas ya sea precursores naturales o poliméricos, tales como la sacarosa, almidón, celulosa, resina fenólica y brea [11–14].

Tiempo después de que Franklin [5] propusiera la clasificación de los carbones no grafiticos en grafitizables y no grafitizables, y a pesar de ser los términos aceptados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés, IUPAC) [4], en la comunidad científica surgieron otros términos para referirse a estos materiales. Así, a los carbones grafitizables se los llamó carbones blandos (“*soft carbons*”) y a los carbones no grafitizables, carbones duros (“*hard carbons*”), esto debido a que representaban directamente su apariencia, ya que la mayoría de los carbones grafitizables eran blandos y los no grafitizables duros [3]. En la literatura referente a la intercalación de Li, Na o K [15–17], es común referirse a los materiales carbonosos grafitizables y no grafitizables con dichos términos.

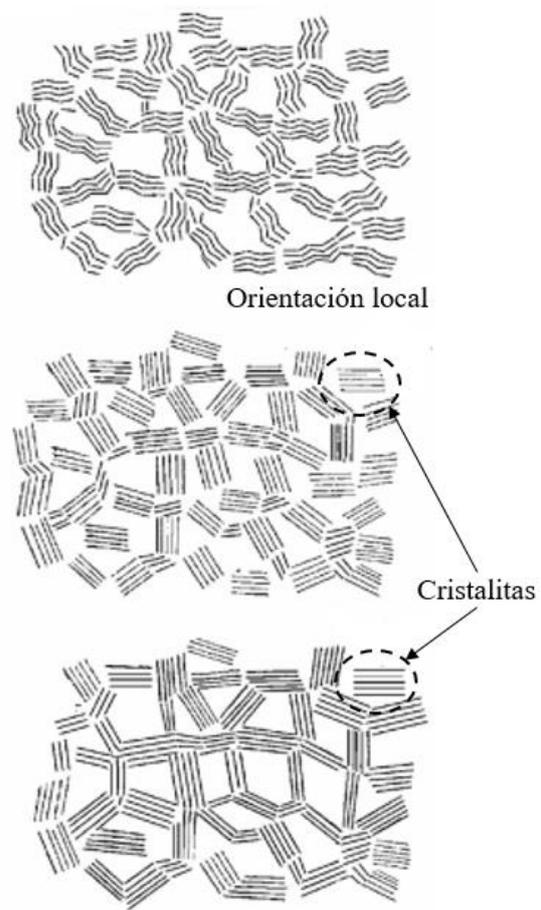
Carbón grafitizable (Carbón blando)

Nanotextura orientada en un plano



Carbón no grafitizable (Carbón duro)

Nanotextura orientada aleatoriamente



Incremento de la temperatura en tratamiento térmico

Figura 1.4. Modelos estructurales para carbones grafitizables y no grafitizables al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Adaptación de [3].

En resumen, los alótropos del carbono se clasifican según su tipo de hibridación, dando origen a tres estructuras básicas del carbono: diamante (sp^3), grafito (sp^2) y carbinos (sp), además de materiales carbonosos con hibridaciones intermedias como los NTC o NFC. Así mismo, la estructura del grafito es la más abundante y estable, por lo que es posible obtener una gran variedad de materiales carbonosos, los cuales pueden poseer desde estructuras semejantes al grafito, con una simetría plana altamente orientada, hasta materiales no grafitizables con una estructura altamente desordenada.

1.1.1 Carbones mesoporosos

Los carbones porosos son materiales que contienen poros en forma ya sea de cavidades, canales o intersticios. Las características de un material poroso varían según el tamaño, la

disposición y la forma de los poros, así como su porosidad. Dependiendo de las condiciones de síntesis, los poros en el material de carbón pueden encontrarse en forma aleatoria (carbón poroso) o con un elevado grado de ordenamiento (carbón poroso ordenado). En el último caso se observa un alto grado de periodicidad de los poros, el cual puede determinarse mediante técnicas de difracción de rayos X a bajo ángulo [18]. Por otro lado, de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC, los materiales porosos pueden clasificarse en tres categorías dependiendo el tamaño de sus poros [19]: microporosos (con tamaños de poro < 2 nm), mesoporosos (con tamaños de poro entre 2 y 50 nm) y macroporosos (con tamaños de poro > 50 nm). En la Figura 1.5 se muestran las diferentes formas y tamaños de poros que pueden estar presentes en un material carbonoso, así como su interconectividad, la cual es una característica muy importante que mejora significativamente la accesibilidad a los poros más chicos, por ejemplo, de fases líquidas involucradas en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía [20].

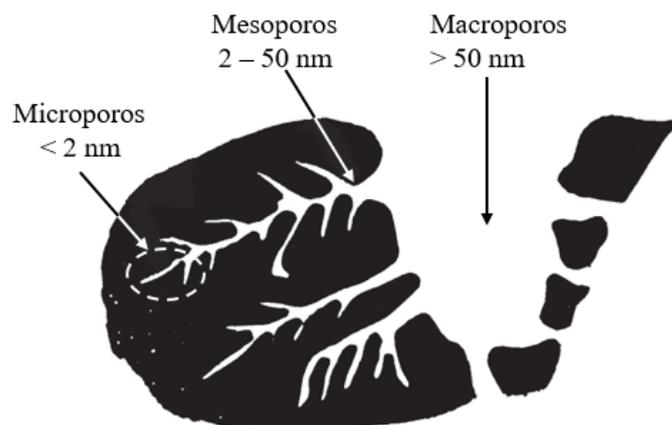


Figura 1.5. Representación esquemática de un carbón con sistema de poros interconectados y su clasificación según el tamaño de poro. Adaptación de [21].

Los carbones porosos, en particular los carbones mesoporosos (CM), son materiales ampliamente utilizados en muchas aplicaciones de interés científico y tecnológico, debido en gran parte a las propiedades fisicoquímicas que poseen, tales como, excelente estabilidad química, buena conductividad térmica y eléctrica, buena resistencia a la corrosión, baja densidad, y elevadas áreas superficiales específicas (ASE) y volúmenes de poro. Por esta razón, los CM juegan un papel muy importante en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, tales como, celdas de combustible [22–26], supercapacitores [27–31] y baterías de litio [15–17], así como en procesos de separación y almacenamiento de gases [32–

35], dosificación de farmacéuticos [36–38] y como adsorbentes de contaminantes y colorantes [39–43] en la remediación de aguas residuales.

Aunque en principio las elevadas ASE que poseen los CM deberían proporcionar un gran número de sitios de reacción o interacción para procesos relacionados con la superficie o la interfase, como adsorción, separación, catálisis y el almacenamiento de energía, esto no necesariamente se traducen en una mejora en el rendimiento de los materiales, ya que en muchos casos la accesibilidad de las moléculas a los poros puede ser un factor limitante.

Por tal motivo, una de las claves para el desarrollo de nuevos materiales de carbón porosos reside en el control de la estructura y el tamaño de los poros. Los canales mesoporosos uniformes y de tamaño controlado facilitan el transporte de iones y moléculas de gran tamaño a través del material, aumentando además la fracción de volumen total de poros a la que se puede tener acceso, superando las restricciones de tamaño que se encuentran ligadas a los materiales microporosos [44].

1.1.2 Síntesis: precursores y nanomoldeo

La síntesis de materiales carbonosos mesoporosos parte de la carbonización de los precursores orgánicos en ausencia de oxígeno. Durante dicho proceso los precursores orgánicos se transforman en materiales ricos en carbono y en compuestos volátiles a través de una serie de reacciones como son la pirolisis, ciclación, aromatización, policondensación, etc. [3]. Al comienzo de la pirolisis se liberan en forma de gases las moléculas alifáticas de bajo peso molecular, seguidas por los compuestos aromáticos de bajo peso molecular, principalmente porque algunos de los enlaces C-C en las moléculas orgánicas son más débiles que los enlaces C-H, dando lugar a que los átomos libres de carbono elemental comienzan a agruparse en formaciones organizadas conocidas como cristalitas elementales de grafito. A continuación, tienen lugar los procesos de ciclación y aromatización, asociados con la liberación de hidrocarburos de bajo peso molecular para después dar lugar a la policondensación de las moléculas aromáticas. Alrededor de 600 °C, se liberan principalmente oxígeno y nitrógeno en forma de CO₂, CO y (CN)₂ (cianógeno) junto con CH₄ (metano). Posteriormente, por encima de 1.000 °C, el gas producido es mayoritariamente H₂, debido a la policondensación de los compuestos aromáticos, obteniéndose sólidos carbonosos con cierto contenido de hidrógeno. Por encima de 1.300 °C casi todas las impurezas, compuestas principalmente por hidrógeno,

son eliminadas y los sólidos residuales obtenidos están compuestos en su mayoría por carbono, como se muestra en la Figura 1.6.

Por otra parte, los cambios químicos que se producen durante la carbonización dependen fuertemente tanto del precursor que se utilice como de las condiciones del tratamiento térmico (temperatura, rampa de calentamiento, atmósfera de gas inerte, etc.). Una de las propiedades de los carbones que dependen del tratamiento térmico es la conductividad eléctrica. Por ejemplo, Wang *et. al.* [45], analizando nanofibras de carbón (NFC) encontraron que la conductividad de los materiales aumenta considerablemente con la temperatura y tiempo de pirolisis en el intervalo de 600 a 800 °C, siendo el cambio de conductividad mucho menor a temperaturas entre 900 a 1000 °C. Esta dependencia se atribuye a la transformación activada térmicamente de los carbones desordenados a grafiticos. Por otro lado, Thomas *et. al.* [26] encontraron, en CM a base de resina resorcinol-formaldehído, que la temperatura de carbonización también influye en la porosidad de los materiales carbonosos. Al aumentar la temperatura de carbonización de 800 °C hasta 1.000 °C observaron que el ASE de los materiales disminuye de 700 m²·g⁻¹ a 670 m²·g⁻¹.

Temperatura °C	200	600	1000	1500
Principales productos gaseosos	Bajo peso molecular (alifáticos)	Alto peso molecular (aromáticos)	CO ₂ , CH ₄ , CO	H ₂
Reacciones en el residuo	Pirolisis Ciclación Aromatización	Policondensación	Carbonización	
Estado del residuo	Sólido	Sólido, gas o líquido	Sólido carbonoso	Material carbonoso

Figura 1.6. Esquema general de los productos gaseosos y de los cambios que en el carbón se producen durante la carbonización del precursor. Adaptación de [3].

Actualmente hay una gran variedad de precursores disponibles de muy diversa índole para la obtención de carbones, tales como, resinas fenólicas, celulosa, sacarosa, acetileno, petróleo y algunos de sus derivados plásticos, como polímeros y fibras sintéticas [46–48]. Por otro lado, las biomazas son otro tipo de precursores naturales ampliamente utilizadas en la síntesis de

carbones porosos debido a su gran disponibilidad en la naturaleza, como plantas o residuos agrícolas [49–52]. Sin embargo, desde el punto de vista del diseño de los materiales carbonosos, la principal desventaja que muestra este tipo de precursores es la complejidad para controlar la forma y tamaño de los poros. Si bien, estos materiales poseen elevadas ASE, en muchas ocasiones su accesibilidad es muy limitada.

Actualmente se conocen varios métodos para sintetizar carbones mesoporos, siendo el método de nanomoldeo o síntesis con plantillas (*nanocasting* o *template synthesis*) el que permite, no solo controlar y ajustar las distribuciones de tamaño de poro, sino también las propiedades estructurales y texturales, según el nanomolde que se utilice durante la etapa de síntesis del precursor [53]. Por lo general, esta técnica puede dividirse en dos grandes grupos: por nanomoldeo duro y por nanomoldeo blando [53–55]. El método de nanomoldeo duro resulta una herramienta muy poderosa para desarrollar materiales mesoporos difíciles de sintetizar mediante métodos convencionales y consiste básicamente en llenar con el precursor del carbón, un molde inorgánico formado por partículas de tamaño nanométrico con una estructura bien definida, para después calcinar el compuesto y retirar el molde, confiriendo así al carbón resultante una estructura porosa con la réplica inversa del molde, como se muestra en la Figura 1.7a con la utilización de nanopartículas de sílice como plantilla dura.

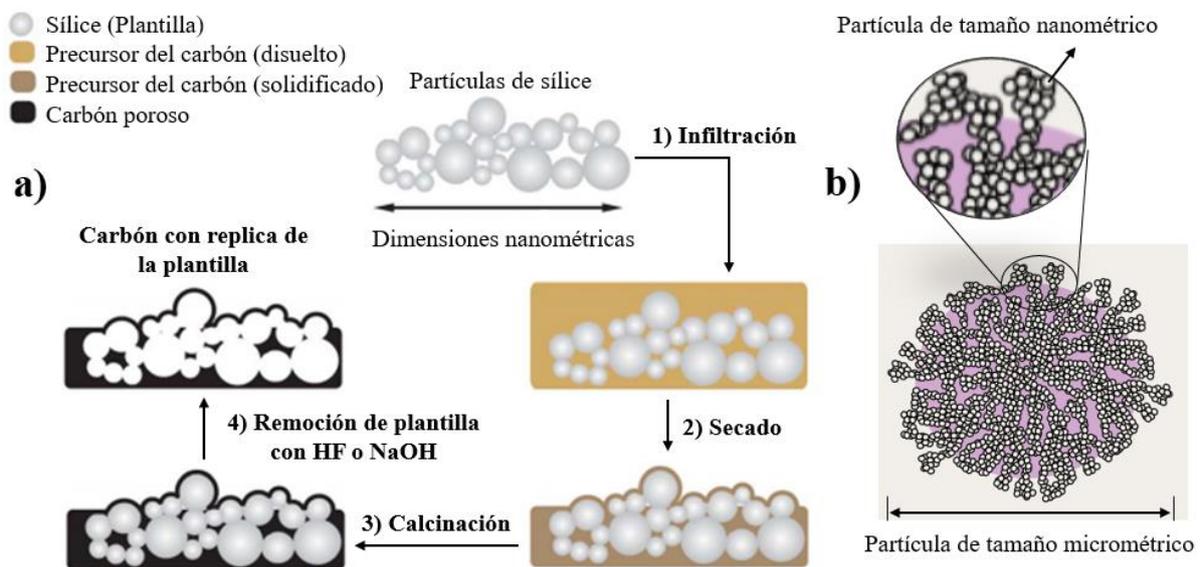


Figura 1.7. a) Proceso de nanomoldeo utilizando nanopartículas esféricas de sílice como nanomolde duro, adaptación de [55]. b) Esquema de la estructura de Sipernat 50[®] utilizada en este trabajo de Tesis como molde duro [56].

A diferencia de las nanopartículas de sílice utilizadas como nanomolde duro, en este trabajo de Tesis se propone la utilización de sílice comercial (Sipernat[®] 50), la cual consiste de partículas de tamaño micrométrico con paredes de espesor nanométrico formadas por aglomerados de nanopartículas, como se puede observar en la Figura 1.7b.

Aunque el nanomoldeo duro es una ruta muy eficaz para sintetizar materiales porosos, el diseño y la producción de las plantillas duras incrementa la complejidad del método de síntesis. Por esta razón, se propuso la síntesis de carbones mediante nanomoldeo blando [57–59], el cual emplea plantillas blandas que son moléculas orgánicas, como agentes tensoactivos anfifílicos o copolímeros de bloque (“*block copolymers*”), que pueden formar sistemas organizados, como vesículas, micelas o cristales líquidos [60]. La eliminación de plantillas blandas a menudo se hace por calentamiento, lo que permite obtener materiales de carbón mesoporosos no ordenados [57]. Por lo general, el uso de este tipo de plantillas conduce a la producción de carbones mesoporos con tamaño de poros por debajo de los 20 nm.

Por otro lado, Bruno *et. al.* [61] han reportado el uso del cloruro de poli-dialil-dimetilamonio (pDADMAC), un polielectrolito catiónico ($[C_8H_{16}NCl]_n$), para la obtención de CM no ordenados, y dependiendo de las condiciones de síntesis han preparado carbones mesoporos de diferentes tamaños. Si bien estos polielectrolitos no forman micelas, como ocurre en el caso de las plantillas blandas, han mostrado que su adsorción sobre el precursor actúa como un agente estabilizante. En el caso de geles de resorcinol-formaldehído porosos, se sabe que estos están formados por nanopartículas de tamaño nanométrico cargadas negativamente en medios básicos debido a los grupos fenólicos [62]. De acuerdo con Bruno *et. al.*, [61] en este tipo de precursores el agregado de este polielectrolito estabiliza las cargas de dichas nanopartículas para evitar su colapso y conservar la porosidad del material.

De esta manera, en el presente trabajo de Tesis se plantea la síntesis de CM desordenados mediante la combinación de un agente estabilizante y partículas de sílice, a partir de un precursor resorcinol-formaldehído para obtener materiales mesoporosos con una amplia distribución de tamaño de poro (DTP).

1.1.3 Antecedentes de síntesis

Knox *et. al.* [63] fueron pioneros en el uso de moldes de sílice para sintetizar CM mediante la polimerización de una mezcla de fenol-hexamina embebida en los poros de sílice gel, seguida

de la pirolisis de la resina en atmósfera de nitrógeno y la disolución del molde duro. Zakidov *et. al.* [64] sintetizaron carbones macroporosos con una estructura inversa al ópalo (un mineraloide, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), utilizado como molde duro, para lo cual infiltraron resina fenólica dentro de los poros intersticiales que se forman por el empaquetamiento compacto de las esferas de sílice con tamaños submicrométricos, seguido del curado de la resina a bajas temperaturas, remoción de la sílice por disolución con una solución acuosa de HF, y pirolisis de la resina. También se han sintetizado carbones nanoporosos utilizando como precursor brea con metafasas disueltas en quinolina a bajo vacío estático dentro del espacio del cristal coloidal de sílice [65]. El primer carbón mesoporoso ordenado (CMO) que se sintetizó exitosamente, utilizando como molde un tamiz molecular de sílice mesoporosa MCM-48 y sacarosa como precursor, fue reportado por Ryoo *et. al* [66], quien preparó el camino para varios procedimientos de síntesis utilizando diferentes moldes ordenados de sílice, como el SBA-15 (p6mm), SAB-16 (Im3m), KIT-6 (Ia3d), y FDU-1 (fcc), además de varios precursores de carbón tales como, sacarosa, glicerol, alcohol furfurílico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$), acenafteno ($\text{H}_{12}\text{H}_{10}$) y brea con mesofases [46,48,67–70].

Mediante el uso de los métodos antes mencionados, se han reportado varias estructuras de carbones con DTP bastante amplias (incluso superiores a los 50 nm), principalmente para soporte de catalizadores [71,72].

Aunque han sido propuestos varios métodos para la obtención de CM, existen pocas publicaciones que traten sobre la síntesis de CM en polvo con DTP de poro bimodal, en particular con poros inferiores a 10 nm y mayores a 20 nm. Las espumas de carbón mesocelular (*mesocellular carbon foams*) se han fabricado a partir de resina fenólica embebida dentro de los poros que poseen los moldes de espuma de aluminio-silicatos mesocelulares (*mesocellular aluminosilicate foams*, AlMCF) con una relación Al/Si alta [73], que muestran dos diferentes tamaños de poro centrados en 3,6 nm y 27 nm. Alternativamente, las espumas de carbón se pueden preparar utilizando espuma de sílice mesocelular (MSUF) como molde [74], lo que lleva a obtener un material con una distribución de mesoporos bimodal (4 nm y 30 nm), empleando como soporte para azufre y medio conductor para cátodos en baterías de litio-azufre. En ambos casos el ASE determinada por BET es elevada (más de $1.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), y el volumen total es de aproximadamente $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Otra vía propone sílice mesoestructurada SBA-15 y alcohol furfurílico, como molde y precursor, respectivamente, para la síntesis de carbones con tamaños de poro de 5,3 nm y 20 nm, ASE de $1,310 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y volumen de poros totales de

1,79 cm³·g⁻¹. También, se ha insertando óxido de hierro en el CM que permite la separación magnética y una gran capacidad de adsorción/inmovilización de biomoléculas [75].

Lee *et. al.* [76] han utilizado silicato de sodio para preparar, con bajo costo, un molde de sílice mesoporosa bimodal formado por nanopartículas entre 30 y 40 nm de tamaño con mesoporos tridimensionalmente interconectados con diámetros de 3,5 nm. Este molde, posteriormente se utilizó para sintetizar un carbón bimodal con una estructura mesoporosa con tamaños de poro de 4 y 30 nm. El área superficial y volumen de poro total del carbón bimodal fue 1.594 m²·g⁻¹ y 1,80 cm³·g⁻¹, respectivamente. Lei *et. al.* [77] sintetizaron un carbón grafitizable bimodal usando una mezcla de sílices coloidales (partículas de 10 y 36 nm de diámetro) impregnada con poliestireno. Los tamaños de poro que se obtuvieron fueron 9,5 nm y 34,5 nm, con un área superficial BET entre 299 y 562 m²·g⁻¹, con volúmenes de poro totales entre 1,13 y 2,28 cm³·g⁻¹, dependiendo de la proporción de los dos tipos de sílice coloidal.

Principalmente se han reportado dos métodos para la síntesis directa de carbones bimodales [78,79]. El primero [78] utilizó un proceso sol-gel con ortosilicato de tetraetilo (TEOS) con o sin partículas de sílice coloidal en presencia de sacarosa como precursor del carbón. Utilizando únicamente TEOS como fuente de sílice, se obtuvieron carbones con nanoporos en forma de gusanos unimodales con diámetros de poro de ≈ 2 nm, pero al utilizar una red de sílice derivada de TEOS y sílice coloidal como moldes, se obtuvieron carbones bimodales con diámetros de poro de ≈ 2 nm y ≈ 27 nm. Los carbones mostraron elevadas ASE (>1.500 m²·g⁻¹) y volúmenes de poro ($> 1,0$ cm³·g⁻¹). En el segundo método [79] el molde formado por nano-aglomerados de sílice se preparó in situ mediante el colapso inducido por secado de la estructura de sílice basadas en ortosilicato de tetrametilo (TMOS), junto con ciclodextrina metilada. La típica distribución bimodal se centró en 2,4 nm y ≈ 24 nm, con elevadas áreas superficiales (por ejemplo, 783 m²·g⁻¹) y volúmenes de mesoporos grandes (por ejemplo, 2,18 cm³·g⁻¹). El diámetro de los poros grandes se puede ajustar mediante la relación ciclodextrina/TMOS.

En este contexto, es importante encontrar métodos para la preparación de CM con propiedades estructurales, morfológicas y superficiales que puedan controlarse, ya que el desempeño óptimo de las aplicaciones depende directamente de las propiedades de los carbones utilizados.

1.1.4 Transporte iónico en carbones mesoporosos

Para lograr que los CM exhiban buenos desempeños en aplicaciones que involucran el transporte de iones, por ejemplo, en baterías de Li-aire, uno de los aspectos más importantes que debe tenerse en cuenta es la adecuada conectividad entre la micro/mesoporosidad del material para favorecer el rápido transporte de masa. Se ha sugerido que los carbones con un gran contenido de microporos y en consecuencia elevadas ASE, al ser puestos en contacto con el electrolito, este no penetra totalmente en los poros, e incluso cuando logra penetrar en su totalidad, las restricciones que tiene el movimiento de los iones a través de la estructura porosa dificulta su aplicación práctica en capacitores o como adsorbente de contaminantes, por dar algunos ejemplos [80]. También se ha demostrado que la inserción/desinserción repetitiva de los iones en la estructura porosa del material carbonoso, utilizado como electrodos en las baterías de Li, causa estrés estructural a niveles microscópicos que ocasionan la degradación o desintegración del carbón [15].

En la literatura pocos trabajos han estudiado el efecto del confinamiento sobre la difusión de solutos en CM. Chathoth *et. al.* [81] estudiaron los movimientos difusivos de dos líquidos iónicos (LI) confinados en un CM mediante experimentos de dispersión de neutrones cuasi elásticos (QENS). En estos trabajos, los autores muestran que la difusión es más rápida en la muestra confinada en comparación con el líquido bulk. Utilizando experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN), Cadar y Ardelean [82], estudiaron la dinámica de rotación y traslación de diferentes solventes como agua, ciclohexano y hexano confinados en carbones xerogeles, demostrando además que la fuerte interacción de las moléculas orgánicas con la superficie de la matriz carbonosa produce que la tortuosidad del sistema aumente en comparación con la que obtuvieron con moléculas de agua.

Los trabajos antes mencionados se realizaron en materiales con una distribución de tamaño de poro monomodal, por lo que faltan estudios que exploren el estudio de carbones mesoporoso bimodales para estudiar su efecto en la difusión de iones. Inagaki *et. al.* [83], destacaron que una suposición que se hace comúnmente en la literatura es que los CM pueden tener la ventaja de facilitar la difusión de reactivos o productos a través de los mesoporos, respecto a los carbones microporosos. Sin embargo, los autores también han enfatizado que no se han presentado resultados experimentales sólidos que exploren esta ventaja.

En este trabajo de Tesis se propuso realizar un análisis que pueda proporcionar información para comprender la importancia que tiene la estructura micro/mesoporosa del carbón, así como, la densidad de carga superficial sobre las propiedades de transporte en diferentes electrolitos. Para tal propósito se escogió estudiar la sal de cloruro de litio (LiCl) en agua como sistema modelo para explorar el fenómeno en estudio y también se estudió el trifluorometanosulfonato de litio (triflato de litio) en diglima (bis(2-methoxyethyl) ether), ya que este es un electrolito comúnmente utilizados en baterías de Li-aire.

1.2 Aplicaciones de carbones mesoporosos en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía

1.2.1 Soporte de catalizadores en celdas de combustible

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (*“Proton Exchange Membrane Fuel Cells”*, PEMFC) son dispositivos electroquímicos de conversión de energía, que convierten la energía química del combustible (hidrógeno o metanol) en energía eléctrica emitiendo únicamente agua y calor como subproductos. De esta manera, el desarrollo de estas tecnologías podría ayudar a reducir la dependencia energética en el uso de hidrocarburos y con ello disminuir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Además, si el hidrógeno utilizado en estos dispositivos se obtiene a partir de energías renovables, las PEMFC pueden considerarse amigables con el medio ambiente, ya que no generan productos contaminantes (por ejemplo, CO₂) y, por tanto, no contribuyen al efecto invernadero, por lo que estos dispositivos constituyen una alternativa prometedora en el suministro de energía eléctrica para sistemas estacionarios y móviles.

Aunque las PEMFC pueden ser alimentadas con diferentes combustibles (Tabla 1.1) [84], su funcionamiento se rige bajo el mismo principio. Estos dispositivos consisten en dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito, en este caso una membrana de intercambio protónico (*“Proton Exchange Membrane”*, PEM). Al hacer circular el combustible por el ánodo, y el oxígeno por el cátodo, se llevan a cabo las reacciones que se describen en la Tabla 1.1. Mientras que los protones migran a través de la PEM hacia el cátodo, los electrones circulan del ánodo al cátodo a través del circuito externo, entregando energía eléctrica a la carga. Los

electrones y protones terminan combinándose con el oxígeno en el cátodo para dar lugar a la reacción de reducción de oxígeno (RRO), lo que genera agua como producto.

Tabla 1.1. Tipos de PEMFC y reacciones electroquímicas que en ellas ocurren según el combustible suministrado.

Tipo de PEMFC	Temp. de operación	Reacciones en electrodos
Hidrógeno	60 – 140 °C	Ánodo: $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$
Metanol	30 – 80 °C	Ánodo: $CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ Cátodo: $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- = H_2O$

De los dispositivos de la Tabla 1.1, las celdas de combustible de metanol directo (“*Direct Methanol Fuel Cell*”, DMFC) son consideradas una alternativa para suministrar energía eléctrica a dispositivos electrónicos portátiles y móviles, debido al mayor número de electrones involucrados en la reacción, así como por la facilidad para almacenar y transportar el combustible respecto a otras celdas. Sin embargo, para ser comercialmente viables, las DMFC tienen que superar limitaciones como el alto costo que implica actualmente la utilización exclusiva de platino, como electrocatalizador para la RRO y catalizadores basados en Pt (generalmente Pt/Ru) para la reacción de oxidación de metanol (ROM), en el cátodo y ánodo, respectivamente (Figura 1.8). Ante esta situación, se ha buscado alternativas para sintetizar catalizadores que sean efectivos y de bajo costo. Idealmente, los electrocatalizadores basados en Pt deberían reemplazarse con materiales abundantes y no preciosos. Hasta ahora, muchas vías se han propuesto, entre ellas la síntesis de nanopartículas de Pt con nuevas morfologías y estructuras, nuevas rutas de síntesis de nanopartículas de bajo costo, catalizadores binarios o múltiples y nuevos soportes catalíticos para reemplazar el carbón Vulcan, que es el material comercial más utilizado.

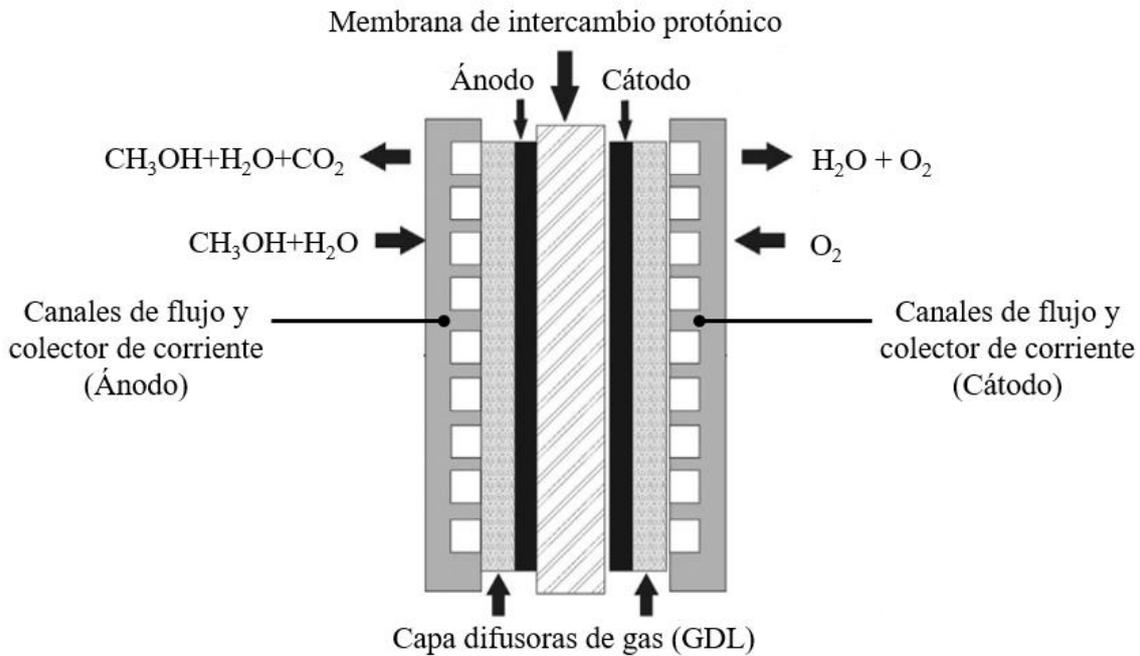


Figura 1.8. Sección trasversal de una DMFC. Adaptación de [85].

No obstante, a los esfuerzos en la investigación de electrocatalizadores alternativos al Pt, las aleaciones de Pt se han utilizado ampliamente como catalizadores para la ROM en las DMFC, debido a su gran desempeño. En particular, la aleación de Pt-Ru es el electrocatalizador más activo para la ROM, capaz de eliminar el problema del envenenamiento por CO en las DMFC. Sin embargo, se requiere una alta carga de catalizador ($2\text{-}8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) para lograr un rendimiento aceptable en la celda de combustible. Para que las DMFC sean comercialmente viables, se ha sugerido que las cargas de catalizador en el ánodo deben reducirse a $< 1,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ [86]. Por lo tanto, con la intención de reducir la carga de los metales en los electrodos de las DMFC, la actividad catalítica de los catalizadores debe aumentarse. Además, para prolongar la vida útil y aumentar el desempeño de las DMFC, deben mejorarse las propiedades tanto de los catalizadores como de los materiales utilizados como soporte [86,87].

En ese sentido, los carbones porosos son materiales de interés en el desarrollo de las celdas de combustible. En una PEMFC, el carbón poroso es el material más utilizado como soporte de electrocatalizadores, e incluso se ha utilizado como electrocatalizador catódico si posee ciertos grupos funcionales, como grupos nitrogenados [88,89]. Es el material básico en la capa de difusión de gas y en ocasiones suele incorporarse en las membranas compuestas para mejorar su resistencia mecánica. Así, los materiales utilizados como soporte desempeñan un papel clave para mejorar la utilización del catalizador, su actividad catalítica y su estabilidad. Para que el soporte pueda considerarse adecuado, debe de cumplir con las siguientes características: i) una

elevada ASE, así como, un adecuado tamaño de poros, necesarios para mejorar la dispersión de los metales catalíticos y el transporte de masa, ii) alta estabilidad electroquímica en las condiciones de operación de la celda de combustible, iii) alta conductividad eléctrica y iv) que permita el fácil reciclaje del catalizador utilizado, por ejemplo, quemando el carbón y recuperando los metales. Además, la interacción entre el catalizador y el soporte debe de ser buena para mejorar el desempeño de la actividad catalítica y la durabilidad del material. Los carbones porosos poseen intrínsecamente dichas propiedades [90,91].

Por lo general, para que el ánodo en una DMFC tenga un buen desempeño, se requiere que la zona trifásica (combustible-electrolito-electrodo) sea eficiente a nivel nanométrico, ya que es sobre la superficie de las nanopartículas del catalizador donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que involucran el transporte de electrones y protones. Por otro lado, el transporte de los reactivos en fase líquida (CH_3OH y H_2O), así como, de los productos que se generan durante las reacciones (CO_2) también debe ser eficiente. En los soportes de carbón poroso donde existe una gran cantidad de microporos ($< 2 \text{ nm}$) el transporte de masa de los reactivos y productos estará bastante limitado, por lo que la eficiencia del catalizador se verá comprometido debido a la baja utilización del catalizador [92–94]. Ahora bien, cuando el tamaño de los poros en el material poroso es mayor a los 50 nm , es decir, que posee macroporos, el área superficial se reducirá, lo que ocasiona una disminución en la carga de catalizador y su aglomeración, así como un aumento en la resistencia eléctrica del material [95]. Por otro lado, los CM con tamaños ajustables en el rango de 2 a 50 nm son excelentes candidatos para ser utilizados como soporte de catalizadores, ya que tienen el potencial de mejorar la dispersión del catalizador, incrementando la utilización del mismo.

Los materiales de negro de carbón (en especial el Vulcan XC-72) son los más utilizados como soportes de catalizadores de Pt y sus aleaciones para celdas de combustible en muchos estudios y aplicaciones comerciales [86]. Este material usualmente se prepara mediante la pirolisis de hidrocarburos. Los materiales de negro de carbón consisten en partículas casi esféricas de grafito con diámetros menores a 50 nm . Los materiales de negro de carbón se unen para formar aglomerados de partículas alrededor de 250 nm de diámetro. La morfología y distribución del tamaño de partículas en este tipo de materiales están determinadas por la materia prima utilizada y el proceso de descomposición térmica al que es sometida. Las áreas relativamente altas de estos materiales ($\approx 250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el carbón Vulcan XC-72), así como su bajo costo y fácil disponibilidad hace que los negros de carbón ayuden a reducir el costo

general de las celdas de combustible. Aunque los negros de carbón se utilizan ampliamente como soporte de catalizadores, aún muestran algunos problemas y desventajas respecto a otros materiales, como la presencia de impurezas de sulfuro orgánico y microporos o huecos profundos que atrapan las nanopartículas catalíticas haciéndolas inaccesibles para los reactivos, perjudicando la formación de región trifásica, lo que origina una reducción de la actividad catalítica. En consecuencia, los poros relativamente más grandes y accesibles (es decir, mesoporos) son deseables para tener un buen soporte de carbón. Finalmente, las propiedades mecánicas y el comportamiento a la corrosión, son otras características con las que deben de contar los soportes de carbón para mejorar la durabilidad de las celdas [85,96,97].

Varios trabajos se han enfocado en estudiar la influencia que tiene el tamaño de los poros sobre la actividad catalítica de CM. El mayor rendimiento que se encontró para un soporte catalítico fue al utilizar un carbón mesoporoso con tamaños de poro entre 20 y 25 nm [98–100]; lo cual muestra que un equilibrio entre una elevada área superficial del carbón y el tamaño de los poros, permite un mayor grado de dispersión del catalizador y una mejora en la eficiencia del transporte de reactivos y productos, respectivamente [92]. Sin embargo, el proceso de síntesis para obtener este tipo de materiales juega también un papel relevante, por lo que proponer vías de síntesis que no requieran de métodos complicados, y que permita además tener control sobre la distribución del tamaño de poros en los materiales, es de suma importancia para el desarrollo de este tipo de dispositivos electroquímicos.

1.2.2 Supercapacitores

Un supercapacitor o ultracapacitor, es un dispositivo de almacenamiento de energía capaz de almacenar carga en la interfase electrodo/electrolito. Los supercapacitores (SC) son dispositivos con alta densidad de potencia, pero baja densidad de energía en comparación con las baterías de litio. Un SC se ensambla con una configuración similar la de un capacitor convencional y una batería, integrada por dos electrodos y un material dieléctrico o un electrolito en solución. Sin embargo, el mecanismo de carga en este tipo de dispositivos es bastante diferente. El mecanismo de almacenamiento de carga en los SC puede dividirse en dos tipos: capacitancia de doble capa (“*double layer capacitance*”, DLC) y pseudocapacitancia. En el primer caso, la acumulación de carga es de manera puramente electrostática entre la interfase electrodo/electrolito (proceso no faradaico), mientras que en el segundo caso, la acumulación se genera debido a procesos redox superficiales que ocurren de manera rápida y reversible a

determinados potenciales (proceso faradaico). En ese sentido, los electrodos de carbón poroso, con grupos funcionales superficiales, exhiben adicionalmente interacciones químicas con el electrolito, lo que involucra la transferencia rápida y reversible de carga en la interfase electrodo/electrolito. La Figura 1.9 muestra la representación esquemática de un SC construido con dos electrodos de carbón poroso y una solución electrolítica [101–103].

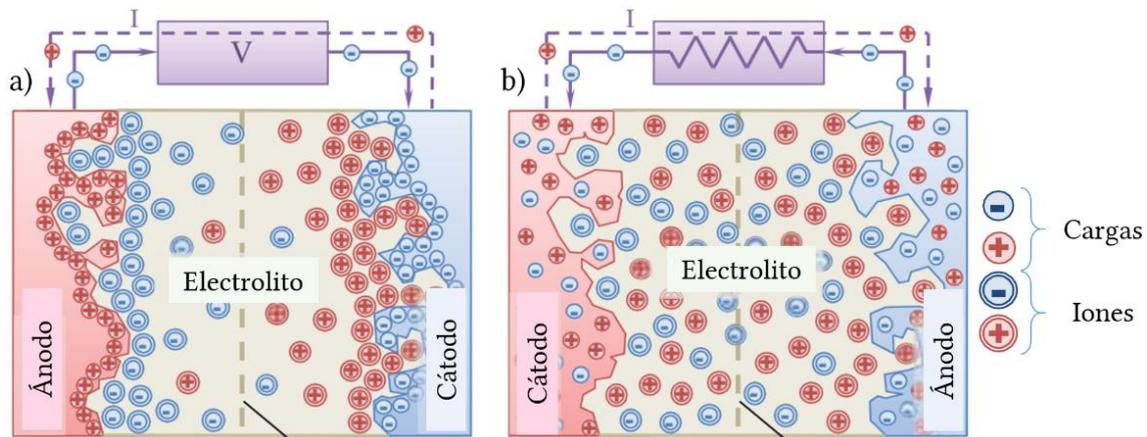


Figura 1.9. Representación esquemática de un supercapacitor de doble capa durante la a) carga (adsorción de iones) y b) descarga (desorción de iones). Adaptación de [103].

Desde la invención de los SC en 1966 por la compañía *General Electric* y su comercialización por NEC en 1978 [104], los científicos e ingenieros han logrado un gran progreso en mejorar su densidad de potencia, densidad de energía, seguridad, confiabilidad y reducción de costos para cumplir con los requisitos necesarios a fin de ser utilizados en diferentes aplicaciones. Estos dispositivos proporcionan altas densidades de potencia ($> 10 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$), procesos de carga/descarga muy rápidos (del orden de segundos) y elevada ciclabilidad ($> 10^5$ ciclos) [105,106]. Por tales motivos, en tecnologías avanzadas de transporte eléctrico, los SC son utilizados para asistir como dispositivos de potencia en vehículos eléctricos híbridos, donde el SC proporciona la potencia máxima durante la aceleración y subida de pendientes, y se recarga durante el frenado regenerativo.

El rendimiento global de un SC está determinado por las propiedades físicas tanto del material utilizado en los electrodos como del electrolito. Los SC normalmente se construyen utilizando como electrodos tres materiales: carbones activados (CA) [107], que proveen áreas superficiales elevadas, óxidos de metales de transición [108] y polímeros conjugados electroactivos [109]. Gran parte del porque los materiales carbonosos son ampliamente utilizados en los SC es debido a su bajo costo y formas versátiles con las que se cuenta, como

polvos, fibras, fieltros, láminas y monolitos [104]. En cuanto a los electrolitos líquidos, actualmente hay tres principales grupos: electrolitos acuosos, electrolitos orgánicos convencionales y electrolitos de líquidos iónicos. En los SC simétricos normalmente se utilizan electrolitos acuosos, donde la ventana de potencial está limitada típicamente a $\approx 1,0$ V (incluso si la ventana de estabilidad termodinámica de agua es de 1,23 V) [110]. Comparativamente, en medios orgánicos basados en sales como, por ejemplo, tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF_4) disuelto en acetonitrilo, la ventana de potencial para la carga y descarga del SC puede aumentar hasta 2,0 o 2,3 V [110]. Mejor aún, utilizando líquidos iónicos, las ventanas de potencial que se logran puede ser superiores, de 4,0 a 6,0 V [111]. Sin embargo, a pesar de lograr mayores ventanas de potencial con el uso de solventes orgánicos, esto implica tomar medidas seguridad y costos adicionales.

Considerando que en los SC la capacitancia de doble capa (C_{dl}) se relaciona con el área superficial (A), la constante dieléctrica (ϵ) y el espesor de la doble capa (d) mediante la siguiente relación lineal $C_{dl} = \epsilon \cdot A/d$, en una superficie no rugosa, la C_{dl} que se obtiene es de aproximadamente $10\text{-}20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [112]. Sin embargo, incorporando carbones porosos con elevadas ASE efectivas y dieléctricos más delgados (con espesores cercanos al de la doble capa), es posible aumentar tanto la C_{dl} como la energía en un factor de 10.000 o más, respecto a las capacitancias obtenidas con capacitores convencionales [113].

Se sabe que los microporos desempeñan un papel muy importante para la formación de la doble capa eléctrica [80]. Estudios teóricos y experimentales han demostrado que el almacenamiento de carga, en poros con tamaños de 0,5 a 2 nm, aumenta conforme disminuye el tamaño de los poros, debido a que, al ser más chicos, el acercamiento del centro de los iones con la superficie del electrodo es mayor. Así, poros con tamaños menores a 0,5 nm no contribuyen a la formación de la doble capa [114]. Una gran variedad de carbones con elevadas áreas superficiales se ha investigado, tales como, carbones activados (CA), nanotubos de carbón de multipared (NTCMP) y nanotubos de carbón de pared simple (NTCPS). La capacitancia suele variar entre 40 y $140 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para los CA [110], y entre 15 y $135 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para los NTC [115]. De acuerdo con la literatura, la ausencia de proporcionalidad entre la capacitancia y el área superficial de los materiales se debe principalmente a las limitaciones que tiene el electrolito (especialmente para electrolitos orgánicos) para acceder a la superficie total del carbón, como se ilustra en la Figura 1.10 [116]. En carbones con elevadas áreas superficiales, atribuidas principalmente a la presencia de microporos, dicha accesibilidad se ve más comprometida.

Además, la microporosidad contiene cuellos de botella que disminuyen drásticamente la movilidad de los iones y, por lo tanto, reduce la eficiencia del electrodo.

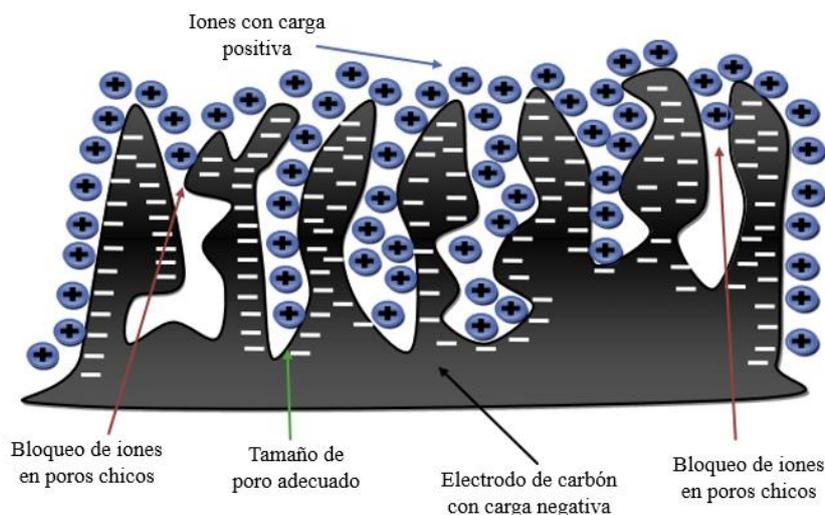


Figura 1.10. Esquema del efecto del tamaño de los poros en la adsorción de iones para la formación de la doble capa en un SC. Adaptación de [111].

Se ha propuesto que la presencia de mesoporos interconectados a la estructura microporosa es necesaria para mejorar la capacitancia de los materiales de carbón [29,30] ya que los mesoporos (generalmente entre 2 nm a 8 nm) puede aumentar la difusión de iones en los electrodos respecto a los microporos y mejorar la potencia a altas densidades de corriente, mientras que los microporos que son accesibles a los iones del electrolito únicamente contribuyen a aumentar el almacenamiento de energía (carga). El grupo de Yamada [117] sintetizó carbones porosos ordenados que contenían meso/macro/microporos con elevadas ASE mediante la técnica de nanomoldeo utilizado cristales coloidales. Los materiales mostraron valores de capacitancia de 200 - 300 F·g⁻¹ utilizando como electrolito una solución ácida. Se encontró que los microporos adyacentes a las entradas de los poros son efectivos en el almacenamiento de carga, y los poros más grandes que están interconectados son importantes para el fácil transporte del electrolito. Por ello, los materiales de carbón con estructuras porosas jerárquicas bien controladas serían apropiados para el diseño de electrodos de SC de alto rendimiento [31,118].

Así, para el desarrollo de SC es necesario un control adecuado del área superficial y el tamaño de poros del carbón que puedan adaptarse a los diferentes tipos de electrolito. Además, para favorecer la cinética en el transporte de carga y así garantizar un aumento en la capacitancia

y en la respuesta de entrega, es vital contar con materiales de carbón microporos interconectados a una estructura mesoporosa

Por otro lado, en el desarrollo de SC, la pseudocapacitancia originada por la presencia de especies electroactivas adsorbidas o ancladas a la matriz de carbón poroso es aprovechada para mejorar la capacitancia que aportan los materiales en los electrodos. Las especies más comúnmente estudiadas que muestran reacciones faradaicas rápidas y reversibles incluyen grupos funcionales superficiales oxigenados y nitrogenados, polímeros eléctricamente conductores y óxidos de metales de transición (por ejemplo, RuO_2 , MnO_x , etc.) [31,108]. Además de las especies antes mencionadas, el uso de los polioxometalatos (POM) con NTC [119], nanofibras de carbón (NFC) [120], aerogeles (AG) [121] y algunos CA también han sido considerados para aumentar la capacitancia de los materiales carbonosos. Los POM han mostrado ser interesantes debido a las reacciones redox reversibles multielectrónicas que exhiben, las cuales han resultado ser muy útiles para el almacenamiento de carga. Por ejemplo, la contribución de la doble capa y la pseudocapacitancia en los compuestos de NTCMP/ PMO_{12} muestran capacitancias de hasta $232 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, superior a la de algunos CA [122]. Otro ejemplo de este tipo de nanocompuestos es el AG/ PMO_{12} [121], donde la capacitancia que se obtiene con el AG es de $78 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, mientras que incorporando el POM la capacitancia llega a aumentar hasta $94 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que demuestra la contribución efectiva de la pseudocapacitancia para mejorar los valores de capacitancia del carbón y, por ende, el almacenamiento de energía.

Los POM son compuestos inorgánicos metal-oxígeno que se dividen en dos grandes grupos, los isopolioxometalatos y los heteropoliácidos. Los primeros contienen en su estructura un solo metal de transición unido a varios oxígenos, por ejemplo el $[\text{TaO}_{19}]^{8-}$, mientras que los segundos contienen uno o más elementos del bloque *p* o *d* como heteroátomos localizados en sitios estructuralmente bien definidos [123]. Los POM con una estructura general $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, donde X corresponde al heteroátomo (comúnmente P^{5+} , Si^{4+} o B^{3+}) y M el átomo metálico añadido (usualmente Mo o W), se dice que poseen una estructura del tipo Keggin, en honor James F. Keggin quien la propuso en 1933 [124]. Los POM además de poseer una estructura primaria bien definida son únicos por su versatilidad topológica y electrónica, manifestando reacciones de transferencia multielectrónicas paso a paso (por los orbitales *4d* que poseen), alta conductividad protónica y buena estabilidad en la mayoría de sus estados redox. Además, muestran una cinética de transferencia electrónica rápida. Por lo anterior, desde su descubrimiento en el siglo XIX, estos compuestos han llamado la atención entre la comunidad

científica para ser utilizados en diferentes áreas, tales como, electrocatálisis, electrónica molecular, sensores, supercapacitores e incluso en los campos de la medicina y bioquímica [123,125–127].

Los POM están constituidos principalmente por octaedros MO_6 , sin embargo, en algunos casos por pentaedros MO_5 y tetraedros MO_4 . La estructura tipo Keggin del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ hidratado puede considerarse como una partícula semiesférica, con un diámetro de aproximadamente 12 \AA , tal como se muestra en la Figura 1.11a. La Figura 1.11b ejemplifica la estructura del anión, la cual contiene un grupo fosfato al centro, unido mediante oxígenos, a doce grupos octaédricos MoO_6 . Cada tres octaedros (MoO_6) comparte un oxígeno denominado O_p (P-O), el cual a su vez está unido al grupo fosfato. Los oxígenos que enlazan grupos MoO_6 con otros, se les ha denominado oxígenos O_{b2} ($\text{Mo-O}_{b2}\text{-Mo}$). Los demás oxígenos se denominan O_{b1} ya que comparten Mo del mismo grupo $\text{Mo-O}_{b1}\text{-Mo}$. Cada átomo de Mo forma enlaces cortos ($1,65 \text{ \AA}$) con los oxígenos terminales O_t para dar lugar a los policationes oxomolibdeno ($\text{Mo}=\text{O}_t$)⁴⁺ [128]. En contraste, los enlaces entre el Mo y los O_p tienen mayor longitud ($2,43 \text{ \AA}$) y estos se localizan del lado opuesto a los enlaces cortos. Una fuerte polarización por parte de los electrones externos (pertenecientes a los oxígenos superficiales) hacia los iones Mo^{6+} le da un carácter muy ácido a toda la superficie de los oxígenos, particularmente a los O_t [126,129].

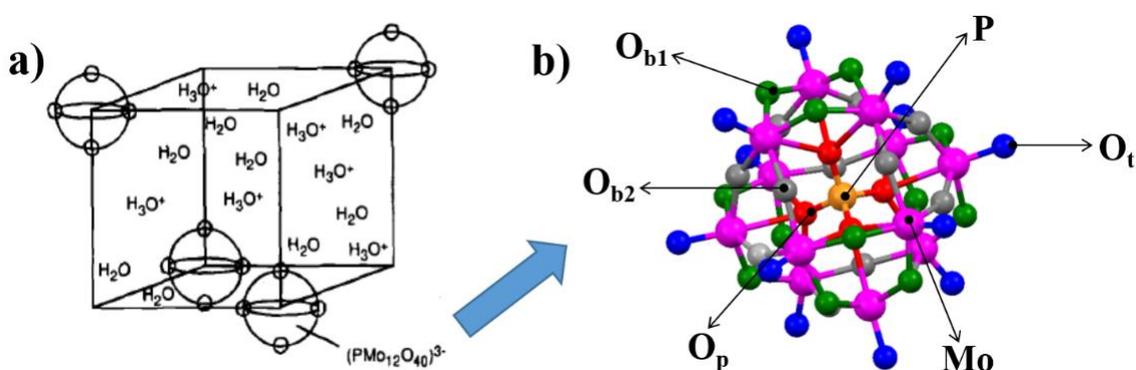


Figura 1.11. a) Esquema del $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ hidratado y b) estructura tipo Keggin del anión fosfomolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [129].

Por otra parte, el agua y los cationes H_3O^+ rotan con gran libertad llevándose a cabo la conducción de protones, como en los líquidos, por el mecanismo de Grotthuss. Por esta razón es que los heteropoliácidos poseen la máxima conductividad protónica conocida dentro de las partículas hidratadas [129]. Cabe resaltar que la propiedad fundamental que determina la química de los POM es la capacidad de los aniones de reducirse y oxidarse sin apenas modificar

su estructura. Dadas las propiedades de los POM, en este trabajo de Tesis se propone su utilización para aumentar la capacitancia de los CM prístinos.

1.3 Adsorción de contaminantes en fase acuosa

Con el rápido incremento de los procesos industriales, la contaminación del agua y la demanda de los recursos naturales se han convertido en un grave problema a nivel mundial [130]. Entre una gran variedad de contaminantes, los colorantes han despertado el interés y la preocupación pública debido a su amplia utilización en la industria textil, farmacéutica, de impresión, papel, cosméticos, cuero, comida e industrias plásticas. Debido a que muchos de los colorantes orgánicos son dañinos para los seres humanos y tóxicos para los microorganismos, la eliminación de estos contaminantes de las aguas residuales se ha convertido en las últimas décadas en una labor prioritaria [130,131].

Se han propuesto varios métodos para la eliminación de colorantes en aguas residuales, tales como la adsorción, la coagulación, la oxidación avanzada y la separación mediante membranas. Sin embargo, de todos ellos la adsorción es uno de los procesos más efectivos para el tratamiento y remediación de aguas residuales, el cual es utilizado por las industrias para reducir los contaminantes inorgánicos/orgánicos peligrosos presentes en los efluentes [132]. Aunque son muchos los factores que influyen en los procesos de adsorción, como la interacción adsorbato-adsorbente, el área superficial de adsorción, el tamaño de partícula, la temperatura, el pH y tiempo de contacto, el punto clave en el desarrollo de las tecnologías de adsorción reside principalmente en la eficiencia y eficacia por parte del adsorbente. Aunque existe una gran variedad de materiales, como zeolitas u óxidos metálicos, los CA son los más utilizados. Sin embargo, como ya se mencionó en apartados anteriores, a pesar de que poseen elevadas ASE, debido a la naturaleza microporosa que poseen, el acceso a los poros de estos materiales es muy limitado. Así, las moléculas de gran tamaño o las macromoléculas no pueden penetrar fácilmente en los microporos por lo que la adsorción se ve comprometida, lo que da como resultado una disminución en la utilidad de los poros y, por tanto, una disminución de la capacidad de adsorción en este tipo de materiales [133].

Los CM, por otro lado, proporcionan notables ventajas para la adsorción de moléculas voluminosas [134]. Han *et. al.* [135] estudiaron la adsorción de colorantes voluminosos sobre CM, los cuales prepararon por nanomoldeo utilizando como molde nanopartículas de sílice y

como precursor resina resorcinol formaldehído, encontrando que las capacidades de adsorción del carbón mesoporosos para los colorantes son mucho más altas que las obtenidas con un CA comercial.

De esta manera, los CM son una alternativa al uso de CA microporosos, siempre y cuando la estructura de los mesoporos este bien definida, y los materiales posean elevadas áreas superficiales y grandes volúmenes de poros, así como una DTP que favorezca la difusión de la fase líquida a través de la mayor cantidad de poros contenidos en el material para favorecer los procesos de adsorción [39,130,136]. En este trabajo de Tesis se propone la utilización de CM con tales características para adsorber azul de metileno, considerada una molécula modelo para la adsorción de colorantes.

1.3.1 Isothermas de adsorción: modelos de Langmuir y Freundlich

Las isothermas de adsorción son relaciones de equilibrio que permiten entender y explicar cómo interactúa el adsorbente con el adsorbato (contaminante), para dar una idea de la capacidad de adsorción que posee el material. Además son esenciales para optimizar y comparar los mecanismos de adsorción en diferentes materiales [137]. Las ecuaciones asociadas a los distintos modelos de isothermas de adsorción, son de suma importancia para el análisis de los sistemas de adsorción, las cuales se representan mediante un gráfico que relaciona la concentración del adsorbato contenido en la fase sólida (adsorbente) y su concentración residual en equilibrio en fase líquida. Este equilibrio se logra cuando la concentración del adsorbato permanece constante, como resultado de la transferencia neta cero del soluto adsorbido y desorbido por la superficie del adsorbente.

La comprensión de los mecanismos de adsorción, así como las propiedades de la superficie y el grado de afinidad de los adsorbentes, puede lograrse mediante el análisis de los parámetros fisicoquímicos que están sujetos a las suposiciones termodinámicas fundamentales propuestas por cada modelo [137–139]. Varios modelos de isothermas de adsorción se han propuesto en la literatura [137]. Sin embargo, los modelos de Langmuir [140] y Freundlich [141] son los más aceptados y ampliamente utilizados para describir los procesos superficiales de adsorción en sistemas de un solo componente.

La isoterma de adsorción descrita por el modelo de Langmuir asume que la adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente, y se ha utilizado exitosamente en

muchos procesos de adsorción en forma de monocapas. La ecuación de Langmuir está dado por la siguiente expresión [140]:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (1.1)$$

donde C_e y q_e es la concentración del adsorbato y la capacidad de adsorción en equilibrio, respectivamente, q_{max} la capacidad de adsorción máxima en monocapa, y K_L la constante de Langmuir.

La forma lineal de la isoterma de Langmuir puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \quad (1.2)$$

a partir de la cual se puede calcular los valores de q_{max} y K_L mediante la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente, obtenidas al graficar C_e/q_e vs. C_e .

La isoterma de adsorción descrita por el modelo de Freundlich considera una superficie de adsorción heterogénea que posee sitios desiguales disponibles con diferentes energías de adsorción. El modelo de la isoterma de adsorción de Freundlich se representa de la siguiente forma [141]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

La forma lineal de dicha ecuación está dada por la siguiente expresión:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (1.4)$$

donde K_F es la constante de Freundlich, y n es el factor de heterogeneidad, relacionado con la intensidad de adsorción del adsorbente. La gráfica de $\ln q_e$ vs. $\ln C_e$ se emplea para determinar el valor de K_F y n a partir de la intersección y pendiente, respectivamente. En general, el valor del coeficiente de correlación de la regresión lineal, R^2 , da una idea de que modelo puede considerarse que se ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos. Es así que mediante el modelo más adecuado, es posible obtener las capacidades de adsorción máximas de los materiales utilizados como adsorbentes y, así determinar, si son adecuados para su aplicación en los procesos de remediación de contaminantes [142].

1.3.2 Modelos cinéticos para el estudio de la adsorción de colorantes

Los mecanismos de control de los procesos de adsorción, como la reacción química, el control de la difusión o el coeficiente de transferencia de masa, son utilizados para determinar los modelos cinéticos. La cinética de adsorción de colorantes en materiales adsorbentes es un requisito previo para elegir las mejores condiciones operacionales en los procesos de adsorción a grandes escalas. El estudio de la cinética de adsorción muestra como la velocidad de adsorción de los solutos (contaminantes) controla el tiempo de residencia del adsorbato en la interfase de la solución. Esta velocidad es un parámetro muy importante, ya que permite diseñar el sistema de adsorción. De este modo, se han propuesto varios modelos cinéticos para entender la dinámica de adsorción y determinar su velocidad, siendo los de pseudo-primer-orden, pseudo-segundo-orden y difusión interpartícula los que se presentan a continuación [132].

El modelo de pseudo-primer-orden está dado por la siguiente ecuación [143]:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.5)$$

mientras que el modelo de pseudo-segundo-orden [144] llega a la siguiente expresión:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.6)$$

donde q_t y q_e son las capacidades de adsorción al tiempo t y en equilibrio, respectivamente, k_1 y k_2 las constantes de velocidad de adsorción de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden, respectivamente, y t el tiempo de contacto. En el caso del modelo de pseudo-primer-orden, la constante de velocidad k_1 y q_e pueden determinarse a partir de la pendiente y la intersección generadas por la regresión lineal del gráfico $\ln (q_e - q_t)$ vs t . Para el modelo de pseudo-segundo-orden, la constante de velocidad k_2 y q_e también se determinan a partir de la pendiente y la intersección generadas por la regresión lineal del gráfico t/q_t vs t . Sin embargo, recientemente se ha sugerido que los parámetros obtenidos a partir del modelo empírico de pseudo-segundo-orden carecen de sentido físico y no son extrapolables [145]. A pesar de ello, en este trabajo de Tesis ambos modelos se utilizan para comparar las constantes cinéticas obtenidas y evaluar así el efecto de las diferentes condiciones de síntesis sobre la cinética de adsorción en los materiales de carbón preparados.

Puesto que la adsorción se realiza en varios pasos que involucran el transporte de moléculas de soluto desde el seno de la fase líquida hasta la superficie de las partículas del adsorbente y después, a través del interior de la red porosa del sólido, Weber y Morris [146] han propuesto el modelo de difusión interpartícula para comprender dichos fenómenos de transporte. De acuerdo con este modelo, en la mayoría de los procesos de adsorción, la cantidad de soluto adsorbido varía casi proporcionalmente con $t^{1/2}$ en lugar del tiempo de contacto t , por lo que q_t puede expresarse de acuerdo con la siguiente ecuación [146]:

$$q_t = k' \cdot t^{1/2} \quad (1.7)$$

donde q_t es la capacidad de adsorción al tiempo t , k' la constante de velocidad de difusión interpartícula y $t^{1/2}$ el tiempo de vida media en segundos. Así, la constante de velocidad k' puede determinarse a partir de la regresión lineal de la gráfica q_t vs $t^{1/2}$ y el valor de la pendiente que resulte.

1.4 Objetivos del trabajo

El presente trabajo de Tesis tiene como objetivo general sintetizar carbón mesoporoso no ordenado y estudiar la influencia que tiene el agregado de un agente estructurante y una plantilla dura sobre las propiedades nanoestructurales y texturales de los materiales. Lo anterior con la finalidad de mejorar su desempeño en dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía, tales como, celdas de combustible de membrana polimérica y supercapacitores, así como también en procesos de adsorción para la remediación de aguas residuales.

1.4.1 Objetivos específicos

- Desarrollar vías de fabricación para obtener carbones mesoporosos no ordenados en forma de polvos y monolitos con tamaño de poros controlados.
- Generar estructuras mesoporosas monomodales y bimodales controladas mediante un método de formación de doble poro.
- Estudiar el transporte del ion Li^+ en carbones monolíticos mesoporosos en solvente acuoso y orgánico (diglima), y analizar la influencia de la carga superficial de los carbones en el transporte del Li^+ .
- Partiendo de los carbones sintetizados, utilizar los más adecuados como soporte para la síntesis de electrocatalizadores metálicos a base Pt y óxidos de Ru, evaluando su desempeño en una PEMFC de metanol directo.
- Estudiar la influencia de las DTP de algunos carbones sintetizados sobre la adsorción de moléculas pseudocapacitivas para incrementar la capacitancia/pseudocapacitancia de los materiales prístinos y así evaluar su posible utilización en supercapacitores.
- Estudiar la influencia de la DTP de algunos carbones mesoporosos sintetizados sobre los procesos cinéticos de adsorción de azul de metileno, utilizando como modelo de contaminante, para evaluar su posible utilización en la remediación de aguas residuales.

Capítulo 2

Parte experimental: síntesis y caracterización

En este capítulo se describirá el procedimiento de síntesis mediante el cual se obtuvieron CM en forma de polvos y monolitos, ambos a partir del mismo precursor. Así mismo, se describirán las condiciones experimentales bajo las cuales los materiales de carbón se caracterizaron tanto fisicoquímica como electroquímicamente, proporcionando además algunos conceptos sobre cada una de las técnicas utilizadas.

2.1 Síntesis de carbones mesoporosos

2.1.1 Carbones mesoporosos en polvo

La síntesis de los CM se llevó a cabo mediante la carbonización de resina resorcinol-formaldehído (RF), para lo cual se utilizaron como reactivos resorcinol (Sigma-Aldrich) y una solución de formaldehído al 37% m/m (Merck). El precursor se preparó en fase líquida utilizando como catalizador (C) acetato de sodio ($C_2H_3NaO_2$, Mallinck rodt) y una combinación de partículas de óxido de silicio (sílice, SiO_2) y polielectrolito, como agentes formadores de poro. Se utilizó sílice comercial particulada (Sipernat 50[®], Evonik Industries) como molde duro y como agente estabilizante el polielectrólito catiónico cloruro de poli-dialil-dimetil-amonio (pDADMAC 20% en H_2O , PM: 100.000–200.000 $g \cdot mol^{-1}$, Sigma-Aldrich). Para aumentar la viscosidad de la solución y mejorar la dispersión de las partículas de sílice, se utilizó glicerina (G, Biopack). Así mismo, para disminuir la tensión superficial del medio y favorecer la permeabilidad de la resina a través de los poros de la sílice, se utilizó metanol (MeOH, Biopack).

Con base en información reportada previamente por el grupo de trabajo [147–150], se consideró utilizar las siguientes relaciones másicas para la preparación de los precursores de carbón: $R/F=1,15$, $R/C=8,30$, $R/H_2O=0,0215$, $R/G=0,29$ y $R/MeOH=0,5$, siendo la relación entre el pDADMAC y la sílice una de las variables que se consideró para estudiar su efecto sobre la porosidad y DTP de los materiales.

El procedimiento general de síntesis se describe a continuación: en dos Erlenmeyer se preparó una solución y una dispersión utilizando agua desionizada Milli-Q. En el primero se disolvieron el resorcinol, pDADMAC y acetato de sodio (solución A), y en el segundo se agregó la glicerina y el metanol (MeOH), donde finalmente se dispersaron las partículas de sílice (dispersión B).

Una vez que se disolvieron y dispersaron por completo los reactivos, la solución A se adicionó a la dispersión B y esta se colocó en un baño de glicerina a 120 °C, previamente termostatzado, conectando el Erlenmeyer a un refrigerante y manteniéndolo dentro del baño de glicerina, como muestra la Figura 2.1a. Después de agitar la solución durante 20 minutos, con ayuda de una jeringa y un tubo de silicona, se agregó el primer volumen de formaldehído ($\approx 3 \text{ cm}^3$) por la parte superior del refrigerante. La solución se dejó en agitación constante durante 45 minutos (primera etapa de polimerización), antes de agregar el segundo volumen de formaldehído ($\approx 6,4 \text{ cm}^3$). La segunda etapa de polimerización tuvo una duración de 90 minutos bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura. Posteriormente, el Erlenmeyer se retiró del baño de glicerina y se enfrió a temperatura ambiente sin desconectar el reflujo. Durante el proceso de polimerización se observó que la solución cambió de color blancuzco (debido a la dispersión del SiO_2) a rosado, consistente con lo observado en otros trabajos que sintetizaron este tipo de resina [47].

A continuación, el producto obtenido (resina-pDADMAC- SiO_2) se filtró con papel Whatman grado 1 en un sistema de vacío conectado a un Kitasato con embudo (ver Figura 2.1b). Durante el filtrado se trató de extraer la mayor cantidad de líquido para dispersar con mayor facilidad el producto en una caja de Petri y favorecer el secado. La caja de Petri se colocó en la una estufa a 80 °C durante 24 horas.

El producto seco se pesó y se pulverizó en un molino hasta obtener un polvo fino, el cual posteriormente se colocó en dos crisoles de alúmina para ser carbonizado en un horno eléctrico tubular (Indef T-150) dispuesto de manera horizontal, como se muestran en la Figura 2.1c. La carbonización se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno con un flujo de $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y una rampa de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, hasta alcanzar una temperatura de 1.000 °C, la cual se mantuvo durante 120 minutos antes de interrumpir el calentamiento y dejar enfriar a temperatura ambiente. Puesto que el pDADMAC se descompone a partir de 200 °C [149,151] y la sílice no sufre alteración a la temperatura de carbonización, esta se removió de la matriz carbonosa mediante un tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH, 3 M) a 60 °C con reflujo y agitación constante, como se muestra en la Figura 2.1d.

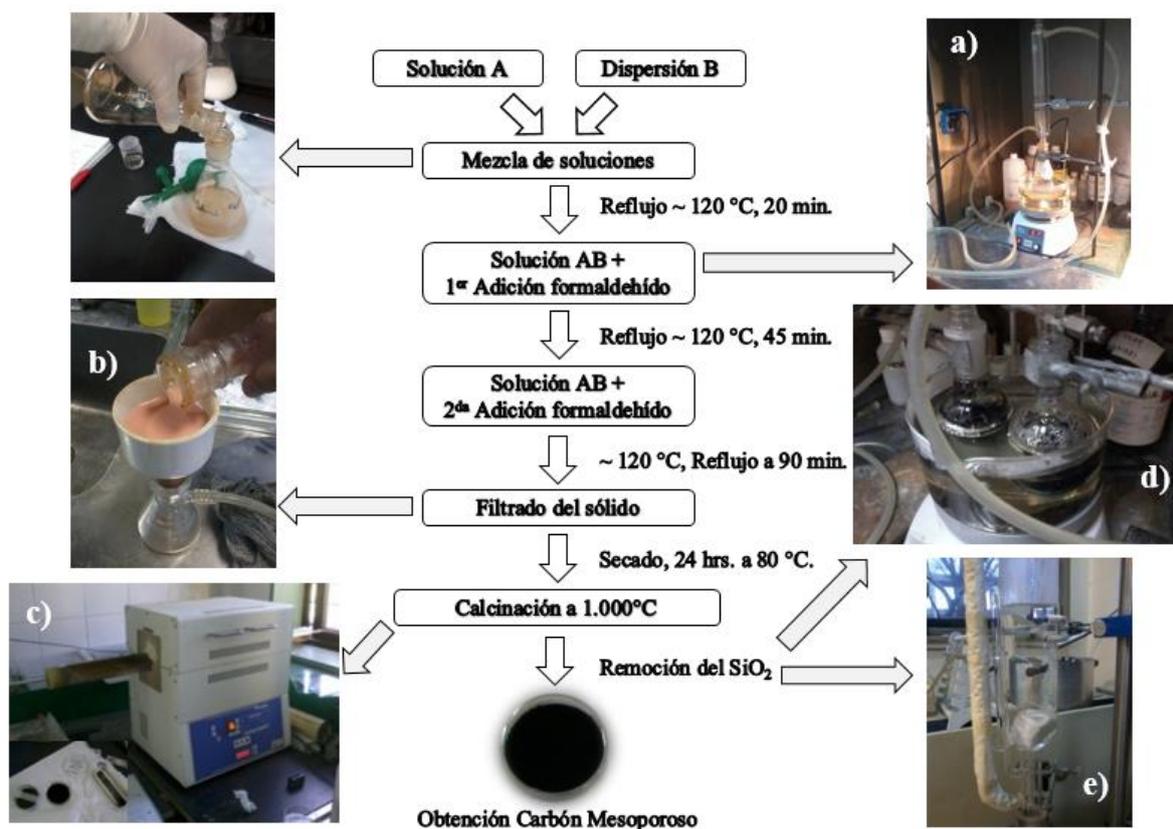


Figura 2.1. Síntesis de CM en polvo: a) reacción de polimerización en condiciones de reflujo; b) filtrado del producto con vacío; c) carbonización del producto seco; d) remoción del SiO₂ con tratamiento alcalino y e) lavado del carbón en un extractor Soxhlet.

Después de 24 horas de tratamiento, el carbón se filtró con vacío y se lavó con agua desionizada para eliminar las trazas de NaOH. Para un lavado eficiente del carbón, este se envolvió en papel filtro y se colocó en un Soxhlet (Figura 2.1e), el cual permitió realizar múltiples lavados durante 24 horas, tiempo suficiente para lograr que la solución de lavado alcanzara un pH neutro. Finalmente, el carbón se retiró del Soxhlet y se secó en la estufa a 120 °C durante 24 horas antes de ser almacenado para su posterior caracterización.

Con el propósito de estudiar el efecto del contenido de los agentes porogénicos sobre las propiedades texturales y fisicoquímicas de los CM, se sintetizaron una gran variedad de materiales, en un amplio intervalo de relaciones máxicas pDADMAC/SiO₂. Para identificar las muestras se adoptó la siguiente nomenclatura: P_xS_y, donde “x” denota la masa del polielectrólito e “y” la masa de sílice utilizadas durante la síntesis. A manera de ejemplo, la muestra P₀₄S₃₀ contiene 0,4 g de pDADMAC y 3,0 g de SiO₂.

En la primera serie de carbones que se sintetizó se mantuvo constante la masa de polielectrolito y se varió únicamente la masa de sílice. A esta serie de carbones se la llamó “P₀₄S_y” y se muestra en la Figura 2.2 (-●-).

Posteriormente se prepararon muestras con determinada cantidad de SiO₂, y se varió la cantidad de polielectrolito, lo que dio lugar a diferentes series de carbones que se nombraron “P_xS₀₁”, “P_xS₀₂”, “P_xS₀₅”, “P_xS₁₀” y “P_xS₂₀”, que son aquellas que cortan la serie principal “P₀₄S_y” (zoom de la Figura 2.2).

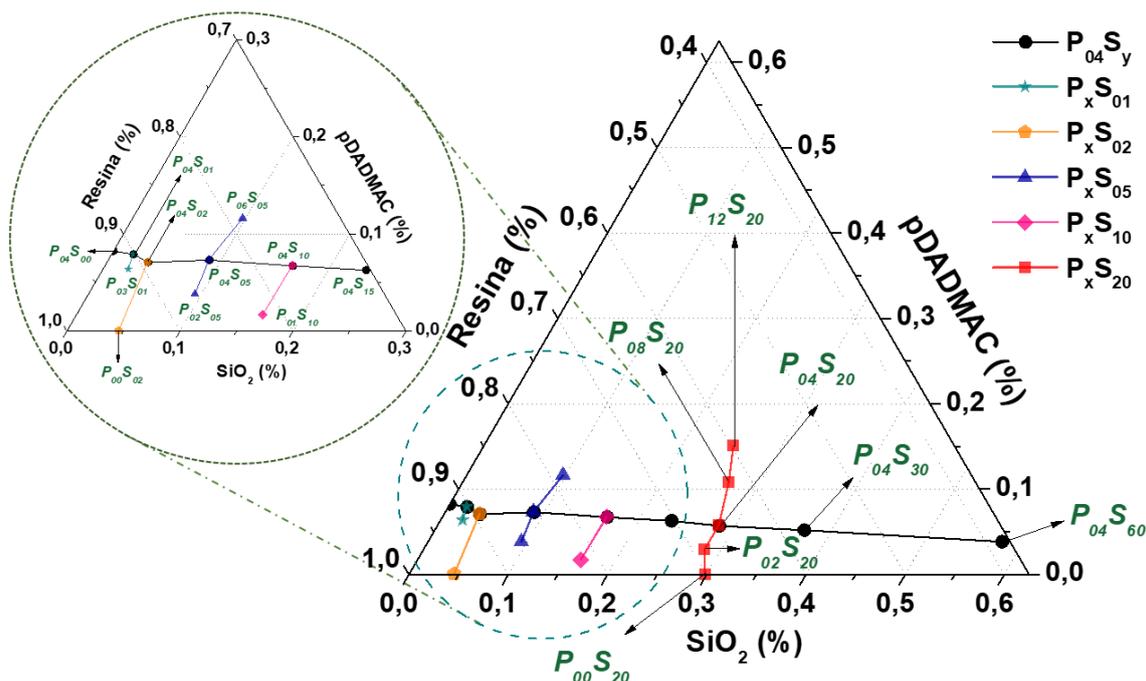


Figura 2.2. Series de CM sintetizados en función de las relaciones máxicas de resina, SiO₂ y pDADMAC.

Cabe aclarar que la masa de resina se determinó por diferencia entre la masa del producto seco y la masa de sílice utilizada en cada síntesis. Durante el filtrado del producto (Figura 2.2b) no se observó ningún precipitado en la solución, lo que llevo a suponer que toda la sílice quedo retenida en la resina. Para fines prácticos y de cálculo se consideró que toda la masa de pDADMAC y catalizador quedan ocluidos dentro de la resina obtenida.

En la Tabla 2.1 se resumen las masas de cada reactivo utilizadas en la síntesis de los carbones pertenecientes a las series antes mencionadas. También se reporta la masa de resina que será útil en la discusión y análisis de los resultados que se abordaran en el Capítulo 3.

Tabla 2.1. Composición másica de las soluciones utilizadas para la preparación de CM de las series: “P₀₄S_y”, “P_xS₂₀”, “P_xS₁₀”, “P_xS₀₅”, “P_xS₀₂” y “P_xS₀₁”.

Carbón	Solución A				Dispersión B (g)				F 37% (g)	Resina (g)
	R (g)	P (g)	H ₂ O (g)	C (g)	H ₂ O (g)	G (g)	SiO ₂ (g)	MeOH (g)		
P ₀₄ S ₀₀	4,01	0,42	84,47	0,48	103,35	14,19	0,00	9,83	9,81	4,67
P ₀₄ S ₀₁	4,02	0,41	82,85	0,49	101,15	14,23	0,10	8,74	9,44	4,65
P ₀₄ S ₀₂	4,00	0,41	82,86	0,51	101,30	14,09	0,21	8,31	9,80	5,15
P ₀₄ S ₀₅	4,06	0,41	82,24	0,59	100,94	14,06	0,50	8,02	9,30	4,67
P ₀₄ S ₁₀	4,00	0,40	82,05	0,48	100,47	14,03	1,00	8,04	9,40	4,61
P ₀₄ S ₁₅	4,00	0,41	82,61	0,48	100,45	14,02	1,51	8,02	9,39	4,55
P ₀₄ S ₂₀	4,06	0,41	82,47	0,62	100,62	14,04	2,04	8,06	9,46	4,73
P ₀₄ S ₃₀	4,06	0,42	82,42	0,49	100,68	14,01	3,05	8,25	9,74	4,71
P ₀₄ S ₆₀	4,04	0,41	82,04	0,48	101,39	14,03	6,15	8,06	9,44	4,07
P ₀₀ S ₂₀	4,00	0,00	81,08	0,49	102,83	14,10	2,04	8,49	9,60	4,78
P ₀₂ S ₂₀	4,02	0,20	81,16	0,49	100,49	14,17	2,00	8,48	9,39	4,84
P ₀₈ S ₂₀	4,04	0,80	83,85	0,48	101,78	14,06	2,02	8,00	9,16	4,68
P ₁₂ S ₂₀	4,01	1,20	85,29	0,49	101,50	19,92	2,02	8,36	9,59	4,78
P ₀₁ S ₁₀	4,00	0,10	81,24	0,48	101,71	14,01	1,00	8,08	9,41	4,94
P ₀₂ S ₀₅	4,03	0,20	81,47	0,48	101,02	14,67	0,51	8,30	9,42	4,66
P ₀₆ S ₀₅	4,00	0,60	82,86	0,49	100,73	14,09	0,51	8,40	9,40	4,09
P ₀₀ S ₀₂	4,00	0,00	80,39	0,49	100,85	14,09	0,26	8,19	9,41	5,38
P ₀₃ S ₀₁	4,01	0,30	82,40	0,49	100,33	14,04	0,11	8,02	9,40	4,34

R: Resorcinol, P: pDADMAC, C: Acetato de sodio, G: Glicerina, MeOH: Metanol, F: Formaldehído (Solución acuosa al 37% m/m).

La masa de agua que se reporta en la Tabla 2.1, incluye el agua contenida en la solución de pDADMAC y el agua de hidratación del acetato de sodio.

2.1.1.1 Adsorción de pDADMAC sobre partículas de SiO₂

Como se mencionó en el apartado 1.1.2, el pDADMAC es un agente estabilizante que se adsorbe sobre la superficie de las nanopartículas de RF para evitar su colapso. Sin embargo, bajo las condiciones de síntesis propuesta en este trabajo, además de haber nanopartículas de

RF en el medio de polimerización, existe la presencia de partículas de sílice, por lo que una fracción del polielectrolito podría adsorberse sobre estas. Para corroborar esta hipótesis se determinó el porcentaje de polielectrolito adsorbido sobre las partículas de SiO_2 , para lo cual se preparó una solución acuosa de pDADMAC 2% m/m. Posteriormente, en 5 cm^3 de dicha solución ($\approx 0.1019 \text{ g}$ de pDADMAC) se adicionaron $0,6870 \text{ g}$ de sílice. El volumen de solución de pDADMAC y la cantidad de sílice que se consideraron correspondieron a una composición similar a la utilizada para preparar el precursor de carbón $\text{P}_{04}\text{S}_{30}$. Es importante mencionar que la sílice ocupó más de la tercera parte del volumen de la dispersión. La mezcla se agitó durante 30 minutos y después se centrifugó para precipitar el SiO_2 . A continuación, el sobrenadante se extrajo y se secó en una estufa de vacío a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Por diferencia de pesos se pudo determinar que la masa residual promedio de pDADMAC fue de $0,0152 \text{ g}$, lo que indica que cerca del 86% del polielectrolito se adsorbió en la sílice.

2.1.2 Carbones mesoporosos monolíticos

Los CM monolíticos también se sintetizaron a partir de la carbonización de resina RF, modificando ligeramente el procedimiento empleado para preparar los CM en polvo. En este caso, las relaciones másicas que se mantuvieron constantes en la síntesis fueron las siguientes: $\text{R/C}=25$, $\text{R/F}=1,35$ y $\text{R/H}_2\text{O}=7,73$. Puesto que la cantidad pDADMAC y SiO_2 se variaron en cada síntesis, la masa de agua de la relación $\text{R/H}_2\text{O}$ no considera el agua contenida en la solución del polielectrolito (20% en agua). En comparación con la síntesis de carbones en polvo, la relación $\text{R/H}_2\text{O}$ es 360 veces mayor, ya que se buscó disminuir el contenido de agua para obtener una resina compacta. Con la finalidad de obtener carbones con espesor y geometría bien definidos, la resina RF se preparó usando como molde un tubo cilíndrico de vidrio. Al igual que los carbones en polvo, como catalizador, agente estabilizante y molde duro se utilizaron $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, pDADMAC y SiO_2 , respectivamente. El procedimiento general de síntesis se describe a continuación.

En un tubo de plástico de 50 cm^3 (tipo Falcón) se agregaron y mezclaron, en el orden en que se mencionan, los siguientes reactivos: acetato de sodio (C), Sipernat 50, formaldehído, pDADMAC y resorcinol, teniendo en cuenta que después de agregar el formaldehído, la dispersión se agitó y sonicó durante 10 minutos para después adicionar los reactivos restantes. Después de disolver los reactivos y dispersar la sílice, la mezcla se trasvasó al tubo de vidrio y este se sonicó durante 15 minutos para eliminar las burbujas de aire y evitar así la formación de huecos en el interior de la resina, ver Figura 2.3.

El proceso de polimerización se llevó a cabo en dos etapas, la primera a temperatura ambiente y la segunda a 70 °C durante 24 y 72 horas, respectivamente. Para la segunda etapa, los tubos de vidrio con resina se colocaron en una estufa, junto a un recipiente con agua para mantener una atmósfera húmeda durante la polimerización.

Finalizada la polimerización, los tubos se retiraron de la estufa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 48 horas antes de desmoldar las barras de resina. Posteriormente cada una de las barras se cortaron en discos de aproximadamente 1 mm de espesor con ayuda de una cortadora de precisión (Pace Technologies, PICO 155), como se muestra en la Figura 2.3.

Previo a calcinar los discos de resina, estos se secaron en una estufa a 105 °C durante 24 horas. Posteriormente se colocaron en dos navecillas de alúmina y estas se introdujeron en un horno tubular horizontal. La carbonización se llevó a cabo a 900 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹ y flujo de nitrógeno de 1 dm³·min⁻¹. En este caso, la rampa de calentamiento fue menor a la utilizada para los carbones en polvo, ya que, al ser la resina de los monolitos más compacta, se evitó así producir fracturas o incluso rupturas de los monolitos, como consecuencia de las tensiones internas generadas por las partículas de sílice y los gases que se producen durante la carbonización.

La remoción de sílice de los carbones monolíticos se llevó a cabo considerando dos tratamientos, por un lado, se utilizó una solución acuosa de NaOH 3 M a 60 °C sin agitación; y por el otro, una solución acuosa de ácido fluorhídrico (HF) al 9,6% p/p con agitación a temperatura ambiente, ambos durante 24 horas. Cabe mencionar que, durante el tratamiento de los monolitos con NaOH en reflujo, no se agitó la solución para evitar que los discos se rompieran. En el caso del tratamiento con HF, la solución no se calentó debido a que el recipiente donde se llevó a cabo tratamiento no se pudo adaptar a un sistema de reflujo, por lo que únicamente se agitó la solución, evitando el contacto directo del agitador magnético con los monolitos. Por último, para remover las trazas de NaOH y HF de los monolitos, estos se lavaron con agua desionizada en un Soxhlet y se secaron posteriormente en una estufa a 110 °C durante 24 horas para después ser almacenados y caracterizados.

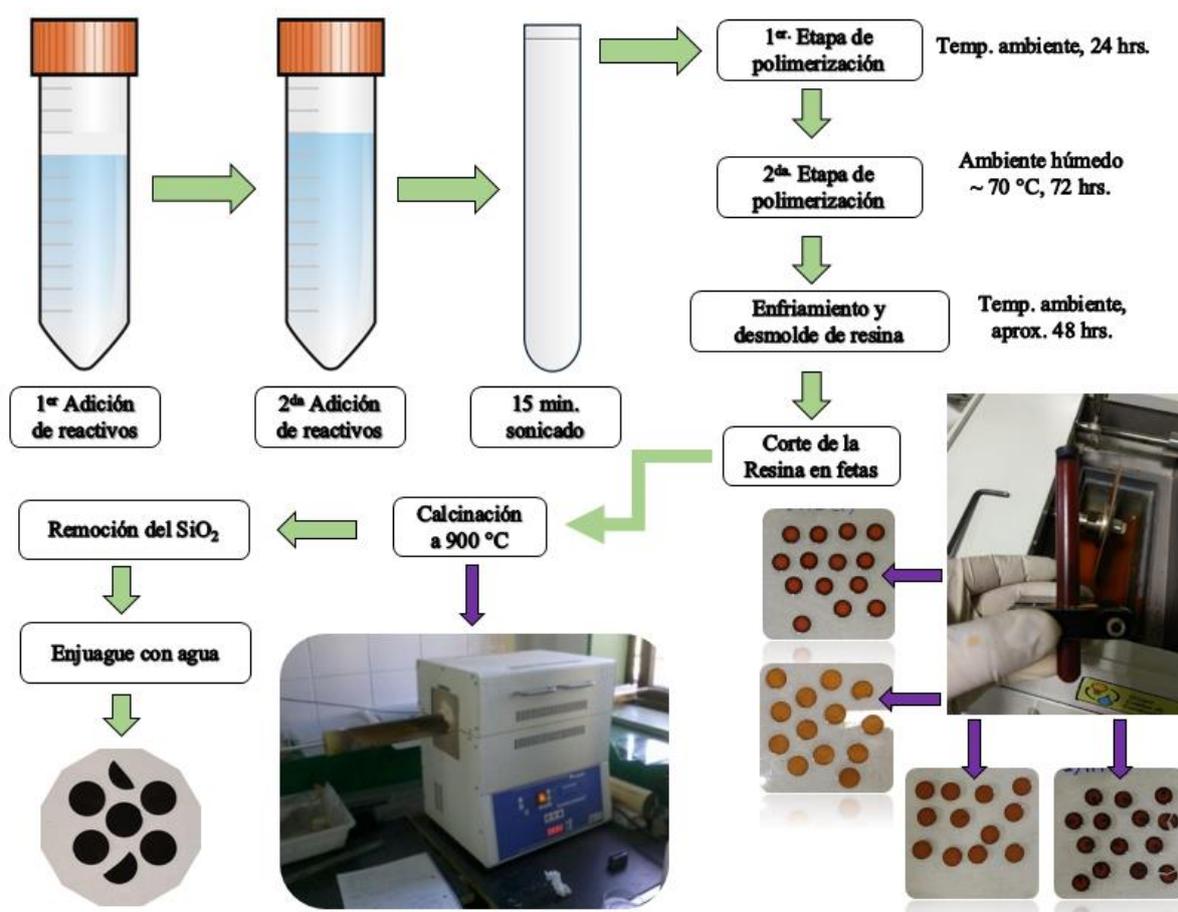


Figura 2.3. Proceso de síntesis de CM monolítico a partir de la preparación de una barra de compuesto RF-pDADMAC-SiO₂.

Para diferenciar e identificar los carbones monolíticos de los polvos se consideró la siguiente nomenclatura: M-P_xS_y, donde “M” hace referencia a monolito, “x” denota la masa de polielectrólito e “y” la masa de sílice utilizadas en cada síntesis. Así, la muestra de carbón monolítico M-P₀₄S₁₅, contiene 0,4 g de pDADMAC y 1,5 g de SiO₂.

A diferencia de los carbones en polvo, la variable que más se pudo explorar fue el contenido de pDADMAC, ya que pruebas realizadas mostraron que aún a bajos contenidos de sílice esta precipitaba en el fondo del molde, por lo que los carbones obtenidos por sucesivos cortes a lo largo de la barra no eran representativos de la composición global del sistema. Por otra parte, al utilizar bastante sílice (> 1,5 g), las barras obtenidas terminaban por romperse durante el secado debido a las tensiones internas que se producían por la contracción de la resina. Por esta razón se decidió mantener constante cierta cantidad de sílice y variar el contenido de pDADMAC. La masa de sílice que se utilizó fue de 1,5 g, ya que así se logró tener una distribución homogénea de la misma en todo el volumen del molde. La Tabla 2.2 resume las

composiciones másicas de los CM monolíticos que se sintetizaron, pertenecientes a las series denominadas como: M-P_xS₀₀ y M-P_xS₁₅.

Tabla 2.2. Composición másica para la preparación de resina RF precursora de los CM monolíticos. Series: M-P_xS₀₀ y M-P_xS₁₅.

Carbón	R (g)	C (g)	SiO ₂ (g)	P (g)	F 37% (g)	Resina (g)
M-P _{0,25} S ₀₀	6,02	0,25	0,00	0,26	12,08	10,51
M-P _{0,4} S ₀₀	6,07	0,25	0,00	0,40	12,14	10,72
M-P _{0,6} S ₀₀	6,01	0,25	0,00	0,60	12,02	10,82
M-P _{0,2} S ₁₅	6,02	0,25	1,50	0,16	12,01	10,38
M-P _{0,3} S ₁₅	6,02	0,25	1,50	0,25	12,00	10,47
M-P _{0,4} S ₁₅	6,04	0,25	1,50	0,40	12,06	10,67
M-P _{0,6} S ₁₅	6,04	0,24	1,51	0,62	12,07	10,87
M-P _{0,8} S ₁₅	6,08	0,25	1,50	0,81	12,03	11,10

R: Resorcinol, P: pDADMAC, C: Acetato de sodio, F: Formaldehído (Solución acuosa al 37% m/m).

2.2 Métodos de caracterización fisicoquímica

2.2.1 Caracterización textural

La textura de los CM, es decir, el ASE, el volumen de poro, tamaño de poro y DTP, así como del SiO₂, utilizado como molde duro, se determinó mediante el análisis de las isotermas de adsorción de N₂, las cuales se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020 a una temperatura criogénica de -196 °C (77 K). La masa de muestra que se consideró en todas las mediciones fue de mínimo 120 mg. Para remover todas las impurezas (como agua) que pudiesen estar adsorbidas sobre la superficie de los materiales, antes de realizar las medidas, todas las muestras de carbón y SiO₂ se sometieron a un proceso de degasado, el cual consistió en calentar las muestras a 220 °C y aplicar vacío durante al menos 16 horas.

El ASE de los materiales se obtuvo utilizando la ecuación de Brunauer-Emmentt-Teller (BET) y el volumen total de poro se determinó a una presión relativa (p/p_0) de 0,99. La DTP se obtuvo a partir de la rama de desorción utilizando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Este mismo modelo también se utilizó para determinar el volumen de mesoporos a partir de la rama de adsorción. El volumen de los microporos se calculó utilizando el modelo t-plot. Los parámetros texturales se normalizaron respecto a la masa de carbón después del desgasado. El análisis de los datos se realizó con el “software” MicroActive versión 4.0 (Micromeritics Instrument Corporation).

2.2.1.1 Isotermas de sorción de N₂

El término “sorción” puede definirse como el proceso de fijación o captura de un gas o vapor (sorbato) por parte de una sustancia en estado sólido o líquido llamado sorbente. Dicho término contempla tanto la absorción como adsorción. La absorción, es un fenómeno de volumen, ya que en él un líquido o gas ingresa al absorbente, mientras que la adsorción se usa generalmente para designar un fenómeno de unión entre un gas y la superficie de un material sólido o poroso, lo que hace que este fenómeno sea únicamente superficial. La adsorción puede dividirse en dos tipos: adsorción química (quimisorción) o adsorción física (fisorción) [152]. En la quimisorción se forman enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato, que son muy fuertes, mientras que en la fisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por fuerzas muy débiles, como las de Van der Waal. Así, mediante adsorción física de gases, es posible construir las isotermas de adsorción. Estas isotermas relacionan, a temperatura constante, la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y la presión relativa en equilibrio (p/p_o) cuando el gas se encuentra por debajo de su temperatura de saturación. Puesto que p corresponde a la presión parcial del adsorbato y p_o a la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido (a la temperatura de la isoterma), las presiones relativas varían entre 0 y 1 [153].

En las isotermas de fisorción es común encontrar una rama de adsorción y otra de desorción, las cuales indican lo que sucede durante el aumento y descenso de la presión de vapor del adsorbato. La adsorción es el fenómeno por el cual las moléculas de un gas son retenidas, la desorción es el fenómeno inverso, donde las moléculas adsorbidas se desprenden de la superficie volviendo al seno del fluido, como respuesta a la disminución de la presión del adsorbato [19].

Se ha observado que la forma de las isotermas indica la textura del material poroso. De acuerdo con la IUPAC, se pueden distinguir seis tipos de isotermas (Figura 2.4) [154,155]. La isoterma tipo I (Figura 2.4a) es característica de materiales microporosos, donde la adsorción

se da a bajas presiones relativas (p/p_0) por el incremento de la energía de adsorción causado por la proximidad del adsorbato a las paredes del poro, lo cual se refleja en el estrecho intervalo de presiones relativas necesario para alcanzar la meseta. Posteriormente, la curva se aplana de manera casi horizontal en el intervalo restante de presiones por la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido [153,156].

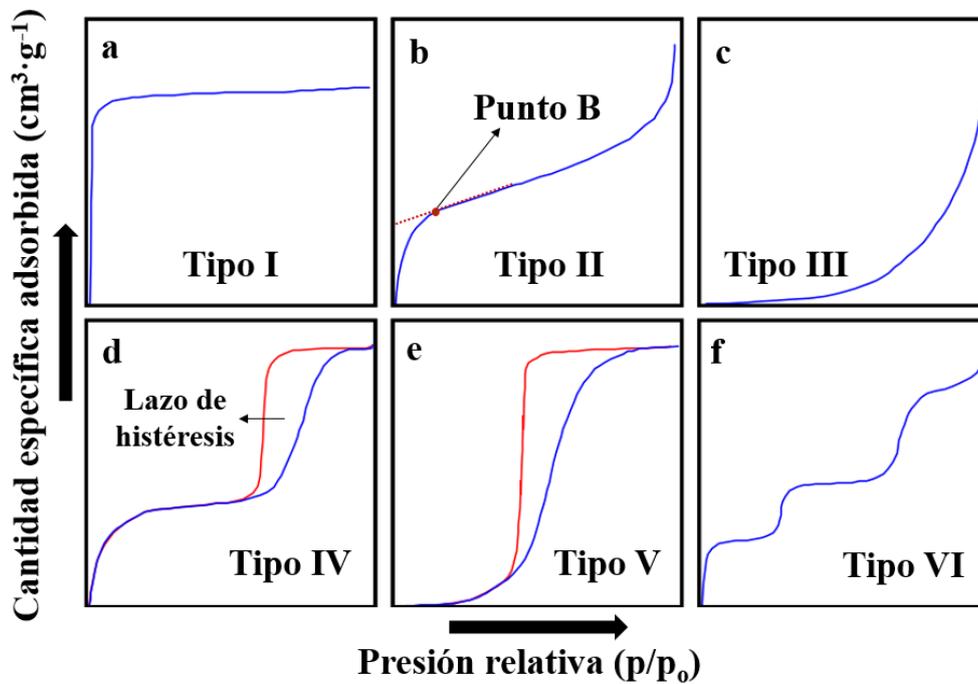


Figura 2.4. Tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC.

La isoterma II (Figura 2.4b) es cóncava a bajas presiones y conforme aumenta, la adsorción de gas incrementa de manera lineal hasta que finalmente la isoterma se hace convexa a altas presiones. Esta forma se obtiene con un adsorbente macroporoso, que permite se produzca la adsorción en multicapas sin restricciones a altas presiones [153]. El primer incremento de la isoterma (Figura 2.5, etapa 1 y 2) se debe a la formación de una capa adsorbida sobre el sólido, cuyo espesor aumenta con la presión (formación de multicapas, Figura 2.5, etapa 3). Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se logra observar el “punto B” a partir del cual la curva se hace cuasilineal (Figura 2.4b). Dicho punto representa el final de la formación de una monocapa y el inicio de multicapas de gas adsorbido sobre el material (Figura 2.5, etapa 4). El punto B es muy importante, ya que su ordenada da una estimación de la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa, que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, mediante la cual es posible determinar el ASE del material (modelo BET).

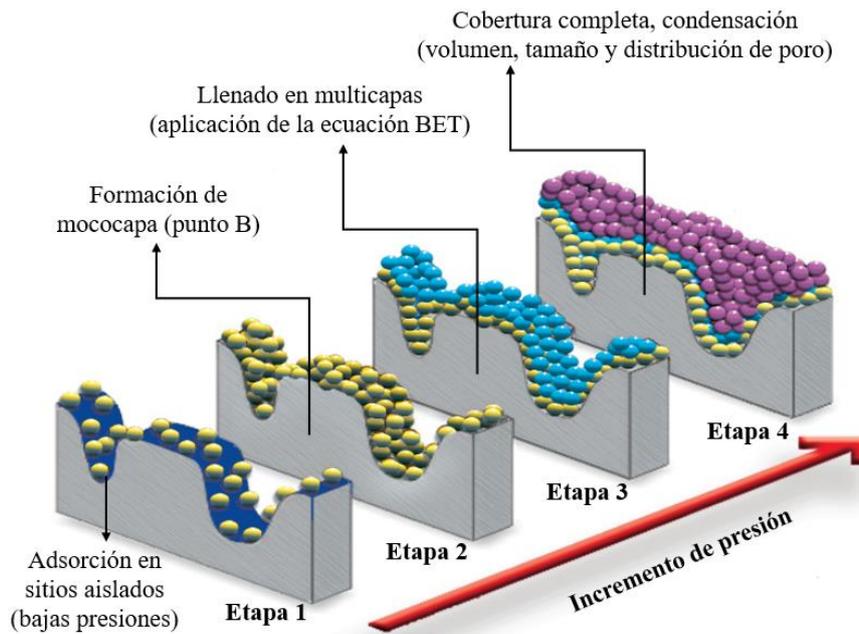


Figura 2.5. Etapas para el llenado de poros en función del aumento de la presión.
Adaptación de la referencia [157].

La isoterma tipo III no es muy común encontrarla en la práctica. Esta isoterma es convexa casi en todo el intervalo de presiones y no presentan el punto B. La forma de esta isoterma se debe a la débil interacción entre el adsorbente y el adsorbato. La elevación de la curva cerca de la presión de saturación es consecuencia de la adsorción en los macroporos (Figura 2.4c).

La isoterma tipo IV es característica de materiales mesoporosos y está muy relacionada con la isoterma tipo II. A presiones relativas intermedias se observa un incremento lineal, relacionado con la formación de multicapas. En este tipo de isotermas es común encontrar lazos de histéresis (Figura 2.4d), los cuales se forma cuando la rama de adsorción (línea azul) no coincide con la de desorción (línea roja). La razón de este lazo de histéresis es que la evaporación del gas condensado en los poros, durante la desorción, no tiene lugar tan fácilmente como su condensación, ya que una molécula que se evapora en un menisco curvado tiene mayor probabilidad de re-condensación que una que se evapora de una superficie plana [158].

La forma de la isoterma tipo V (Figura 2.4e), al igual que la tipo III, se debe a la débil interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, a altas presiones relativas la isoterma se asemeja a la tipo I o IV dependiendo si el material presenta micro y mesoporos.

Finalmente, la isoterma tipo VI (Figura 2.4f) o también llamada isoterma paso a paso ("*stepwise isotherm*"), corresponde a la adsorción capa por capa de gas sobre una superficie

altamente uniforme y homogénea (por ejemplo, el carbón grafitizado), por lo que es poco común encontrarla [153].

De acuerdo con la IUPAC existen cuatro tipos de histéresis [159]: H1-H4 como se muestra en la Figura 2.6. En la histéresis tipo H1 las ramas de adsorción y desorción son casi verticales y paralelas en un intervalo amplio de gas adsorbido (eje y de la Figura 2.6). La histéresis H2, a diferencia de la primera, es mucho más ancha y la rama de adsorción deja de ser paralela a la de desorción. Ambas histéresis son características de sólidos formados por partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o constituidos por aglomerados o agregados de partículas esferoidales. Un aglomerado es un conjunto de partículas unidas rígidamente entre sí y un agregado es un conjunto de partículas que son ligeramente coherentes, es decir, que muestran cierto orden. Si los poros tienen un tamaño y forma uniforme se obtiene una histéresis tipo H1, de lo contrario resulta una semejante a la H2. Este tipo de histéresis se observa comúnmente en materiales mesoporosos que poseen geometrías como capilares tubulares abiertos en ambos extremos o con secciones transversales con diferentes dimensiones, como poros con forma de cuellos de botella (“*bottle’s neck*”) donde hay diferencia en el tamaño del cuello y cuerpo del poro [158–160].

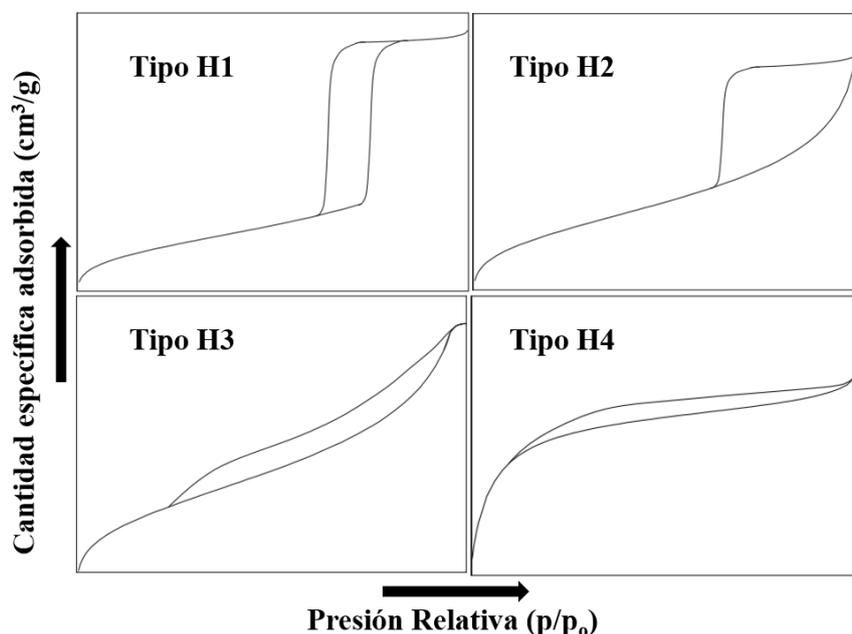


Figura 2.6. Tipos de lazos de histéresis según la IUPAC [161].

Las histéresis tipo H3 y H4 se forman con las ramas de adsorción y desorción casi horizontales en un amplio intervalo de presiones relativas (p/p_0). Estas histéresis se encuentran asociadas a sólidos con agregados o aglomerados de partículas (placas o láminas) que forman

poros en forma de ranuras o hendiduras (“*slit*”), con tamaño y forma uniforme (H4) o no uniforme (H3) [158,160], como por ejemplo zeolitas, carbones activados o arcillas. Además, a diferencia de la histéresis tipo H1 y H2, estas no muestran una meseta a altas presiones cercanas a la de saturación.

2.2.1.2 Área superficial: modelo Brunauer, Emmett y Teller (BET)

A simple vista las isothermas de adsorción-desorción dan una idea del tipo y tamaño de poros de un material. Sin embargo, mediante su análisis es posible obtener parámetros de gran utilidad como el área superficial. Distintos modelos matemáticos han sido desarrollados, siendo la ecuación BET la más utilizada y aceptada desde su deducción en 1938 [162].

La ecuación BET se basa en una extensión del modelo termodinámico de Langmuir (monocapa) a la formación de multicapas con un crecimiento infinito hasta llegar a la condensación capilar del gas. Esta ecuación surge de las siguientes suposiciones: 1) el calor que se libera durante la adsorción de la primera monocapa es constante, es decir, la superficie del adsorbente es uniforme (interacción adsorbente-adsorbato), 2) las interacciones laterales de las moléculas adsorbidas son despreciables, 3) las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie para que se adsorban más moléculas (interacciones adsorbato-adsorbato) y 4) en todas las capas de adsorbato que se formen, excepto en la primera, las condiciones de evaporación y condensación son iguales.

El intervalo de presiones relativas (p/p_o) en que puede considerarse adecuado el modelo se restringe a valores entre 0,05 a 0,35, donde se forma la monocapa de gas [160,163]. La ecuación de la isoterma de adsorción en multicapas está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{V_{ad}}{V_m} = \frac{C \cdot p}{(p_o - p)[1 + (C - 1)(p/p_o)]} \quad (2.1)$$

donde V_{ad} es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial p , V_m el volumen necesario para formar una monocapa de adsorbato y C la constante BET, relacionada con la diferencia de energía de interacción adsorbato-adsorbente en la primera capa y la energía de condensación de la capa n -sima sobre la $(n-1)$ sima. A valores bajos de p/p_o y $C \gg 1$, la ecuación BET se transforma en la ecuación de Langmuir. Reescribiendo de manera lineal la ecuación 2.1 se obtiene la siguiente ecuación [159]:

$$\frac{1}{V_{ad}} \cdot \frac{p/p_o}{1 - p/p_o} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_o} \quad (2.2)$$

En esta ecuación lineal, la pendiente y la ordenada al origen vienen dadas por: $m = (C - 1)/(C \cdot V_m)$ y $b = 1/(C \cdot V_m)$, respectivamente. Así, la constante BET y el volumen de la monocapa (V_m) pueden calcularse a partir de las siguientes expresiones:

$$C = 1 + \frac{m}{b} \quad (2.3)$$

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad (2.4)$$

Una vez que se conoce el valor de V_m (en cm^3 en CNPT), el área superficial (A_s) del material se calcula a partir de la siguiente ecuación [156]:

$$A_s = (V_m/22414) \cdot N_A \cdot a \quad (2.5)$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y a el área transversal de la molécula utilizada como adsorbato. Las áreas transversales, a una temperatura de 77 K, que suelen considerarse para las moléculas de N_2 , He, H_2O y CO_2 son de 0,162, 0,117, 0,125 y 0,142 nm^2 , respectivamente [158,161].

2.2.1.3 Volumen y distribución de tamaño de poro

El método t-plot [164] es ampliamente utilizado para determinar el volumen de microporos. Este método se basa en la construcción de la curva t , que relaciona la variación de la cantidad de gas adsorbido en función del espesor estadístico de la capa t , calculada a partir de una isoterma estándar de un sólido no poroso. Es claro que no existe una isoterma de referencia adecuada para cada material con la cual pueda obtenerse t . Sin embargo, han surgido varias propuestas, entre las cuales está el desarrollado de ecuaciones semi-empíricas que pueden ser consideradas. Las expresiones más utilizadas para el cálculo de t se muestran a continuación [165–168]:

$$t = 3,54 (-5/\ln p/p_o)^{1/3} \quad \text{Halsey}$$

$$t = (13,99/(0,034 - \log p/p_o))^{1/2} \quad \text{Harkins - Jura}$$

$$t = 3,7(5/\ln p/p_o)^{1/3} + p/p_o^{1/2} - 0,8 \quad \text{Cranston - Inkley}$$

$$t = 0,88(p/p_o)^2 + 6,45(p/p_o) + 2,98 \quad \text{Carbon Black, STSA}$$

STSA: "Statistical Thickness Surface Area".

Después de graficar la cantidad de gas adsorbido en función del espesor t , obtenido a partir de la isoterma de referencia (para este trabajo se consideró la ecuación de Halsey), el volumen de microporos se determina a partir de la línea recta trazada en la zona de una monocapa, a valores de t entre 0,35 a 0,5 nm (en el caso de N_2 , el espesor de una monocapa es de 0,354 nm). Mediante una extrapolación lineal es posible determinar el volumen de gas adsorbido cuando el espesor t es igual a 0, en ese caso se tiene que el radio del poro es igual al radio del menisco, como se puede ver en la Figura 2.7. El volumen adsorbido a $t = 0$ se define como el volumen de microporos. Para un material que no tiene microporos, la extrapolación de la línea a $t = 0$ pasa por el origen, lo que es igual a decir que el volumen adsorbido es cero [169,170].

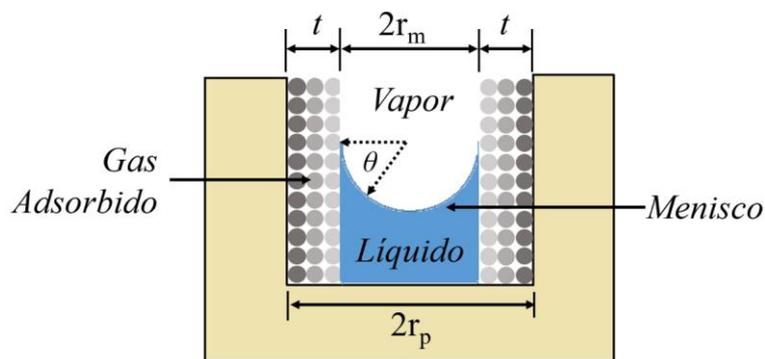


Figura 2.7. Esquema del llenado de un poro cilíndrico mediante multicapas de adsorbente, con espesor t .

Por otro lado, analizando las isotermas de adsorción en la zona intermedia y hasta altas presiones, es posible obtener información sobre los mesoporos. Así, varios métodos han sido propuestos para describir la adsorción en multicapas sobre los poros, siendo el modelo BJH [171] el comúnmente utilizado para determinar el volumen de los mesoporos y la DTP. Este método se basa en la condensación capilar, que ocurre a presiones relativas mayores a 0,4, y está dada por la siguiente expresión (ecuación de Kelvin):

$$r_m = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot v_1 \cdot \cos\theta_c}{R \cdot T \cdot \ln(p/p_o)} \quad (2.6)$$

donde r_m es el radio de la curvatura del menisco (interfase condensado-vapor), v_1 y σ el volumen molar y la tensión superficial del líquido condensado, respectivamente, R la constante de los gases, T la temperatura y θ_c el ángulo de contacto formado entre el líquido y la pared del poro. En la práctica θ_c es muy difícil de determinar y, en general disminuirá a medida que t aumente, por lo que posiblemente $\theta_c \rightarrow 0$ cuando alcance un valor de 3 o 4 diámetros moleculares, por lo que para fines prácticos θ_c siempre se toma como cero.

A medida que aumenta la presión del adsorbato, aumenta el espesor t de la capa adsorbida sobre las paredes del poro (Figura 2.7). Mediante la ecuación de Kelvin (ec. 2.6), es posible determinar el radio de la curvatura del menisco y, suponiendo una geometría de poro definida (generalmente poros cilíndricos o en forma de ranura) es posible determinar el radio del poro (r_p) mediante la siguiente ecuación:

$$r_p = r_m + t \quad (2.7)$$

donde el espesor t , se calcula a partir de la ecuación propuesta por Halsey [165]. Repitiendo el cálculo de r_p a lo largo de la isoterma en un intervalo de $0,4 < p/p_o < 0,98$, donde se encuentra el lazo de histéresis, es posible obtener la DTP. Así mismo, midiendo el volumen de gas adsorbido o desorbido (rama de adsorción o desorción, respectivamente) a varias presiones, se llega a una estimación del volumen de mesoporos [160].

Otro método utilizado para determinar la DTP es la teoría del funcional de la densidad (DFT) [172], con el cual es posible describir comportamientos de fisorción de fluidos confinados en materiales porosos. El enfoque se basa en los principios establecidos de la mecánica estadística y supone necesariamente una estructura sólida como modelo y una topología de poros. Además, supone que los poros de diferentes tamaños tienen la misma forma regular, ya sean cilíndricos o de ranura, y generalmente se considera que cada poro se comporta de manera independiente [173,174]. En este trabajo se consideró el modelo 2D-NLDFT (“*Two-Dimensional Nonlocal Density Functional Theory*”) para determinar la DTP de algunas muestras de carbón, para lo cual los datos de las isotermas se analizaron con el “*software*” MicroActive versión 4.0 (Micromeritics Instrument Corporation) considerando una geometría de poro en forma de ranura (“*slit*”).

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: “*Scanning Electron Microscopy*”) es una técnica de caracterización muy importante y ampliamente utilizada en el campo de la investigación de nuevos materiales, ya que permite analizar la morfología microestructural y la composición química de la muestra. Esta técnica se basa en la generación de un haz de electrones de alta energía que se hace incidir sobre la muestra, generándose diversas interacciones como se muestra en la Figura 2.8. Para la SEM, los electrones secundarios (más comunes) y los electrones retrodifundidos son los que se utilizan para generar las imágenes. Así mismo, la emisión de rayos X (característicos de cada elemento) son

analizados por un detector para obtener información sobre la composición química de la muestra, a esta técnica se le conoce como espectroscopia de energía dispersiva (EED). En microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés: “*Transmission Electron Microscopy*”) los electrones difractados, al pasar a través de la muestra, generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Finalmente, tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se pueden proyectar en una pantalla [175–177].

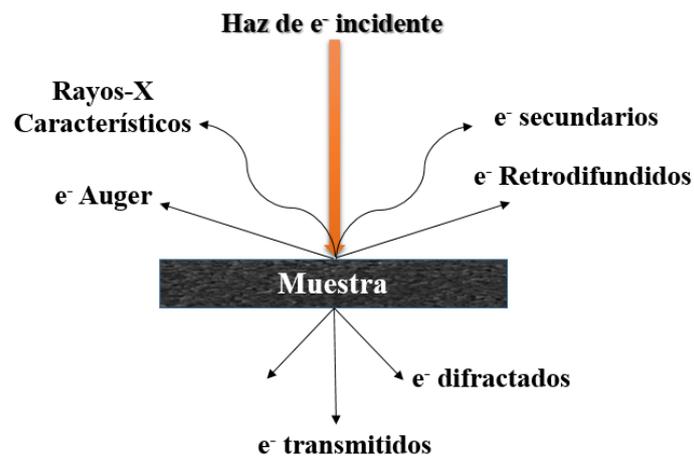


Figura 2.8. Señales que se producen en una muestra al interactuar con un haz de electrones de alta energía. Adaptación de [175].

Para estudiar el efecto de los agentes porogénicos sobre la morfología de los carbones sintetizados, las imágenes SEM de los materiales se obtuvieron en un microscopio electrónico Carl Zeiss NTS-SUPRA 40 operado a 5 kV.

2.2.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva que proporciona información sobre la estructura cristalina de sólidos. La difracción es generada cuando una radiación monocromática en el intervalo de rayos X incide sobre los átomos del material analizado. Si el material posee una estructura cristalina, la radiación difractada estará compuesta por un gran número de ondas que se refuerzan mutuamente, formando así los patrones de difracción. La forma del patrón de difracción dependerá de la estructura cristalina del material analizado. Casi todos los sólidos cristalinos tienen un patrón de DRX único en términos de reflexiones observadas y las intensidades de picos, por lo que con esta técnica es posible identificar nuevos

materiales, así como fases cristalinas presentes y sus propiedades estructurales, tales como tamaño de cristal, composición, orientación preferencial de defectos de la estructura, etc. Durante el análisis, la muestra se escanea en un intervalo de 2θ para que todas las direcciones posibles de difracción de la red sean exploradas, debido a la orientación aleatoria del material analizado.

Para el análisis de los CM sintetizados en este trabajo, los patrones de DRX en polvo se recolectaron en un difractómetro Siemens D5000 empleando una fuente de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) que opera a 40 kV y una corriente de 30 mA. Las medidas se realizaron a diferentes ángulos, de 20 a 100° con un tamaño de paso de 0,05 grados cada cuatro segundos.

Para determinar la separación interplanar (d_{002}) de las cristalitas de grafito contenidas en las muestras de carbón, se utilizó la posición máxima del pico (002) de los difractogramas y la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación [178]:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad (2.8)$$

donde n es un número entero, λ , la longitud de onda de los rayos incidentes, d , el espacio interplanar que genera la difracción, y θ el ángulo de difracción.

El tamaño de las cristalitas de grafito en el plano (L_a) así como a lo largo del eje c (L_c , tamaño de apilamiento), se calcularon utilizando las ecuaciones de Scherrer [179] (ecuaciones 2.9 y 2.10), para lo cual se consideró el ancho de pico a media altura (B_a y B_c) de los picos de Bragg (100) y (002), respectivamente.

$$L_a = 1,84 \cdot \lambda / (B_a \cdot \cos \theta) \quad (2.9)$$

$$L_c = 0,89 \cdot \lambda / (B_c \cdot \cos \theta) \quad (2.10)$$

Las medidas de dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés: “*Small-angle X-ray Scattering*”) se realizaron en un equipo XEUSS 1.0 (XENOCSS) equipado con un detector de rayos X Pilatus 100 k (DECTRIS, Switzerland), con una fuente de Cu K α 1,2 ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) y una distancia muestra-detector de 1.334,94 mm. Los patrones de SAXS fueron recolectados como una función del módulo del vector de dispersión, definido como:

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{sen } \theta}{\lambda} \quad (2.11)$$

donde θ es la mitad del ángulo de dispersión. Cada patrón de difracción SAXS corresponde al promedio de tres conjuntos de datos recolectados durante 120 segundos, con un intervalo de q de 0,0005 a 0,27 \AA^{-1} (el intervalo de 2θ fue de 0,007 ° a 3,789 °).

2.2.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman usualmente se considera una técnica alternativa a la DRX. Sin embargo, como los fenómenos físicos en ambas técnicas son diferentes, la información estructural que ambas proporcionan suele ser complementarias, más no equivalentes. Al igual que la DRX, esta técnica es no destructiva y se basa en analizar la dispersión de la luz monocromática cuando esta se hace incidir sobre la muestra. Como resultado de la interacción entre el haz de luz y las moléculas de la muestra, una pequeña porción de luz se dispersa de manera inelástica experimentando cambios en su frecuencia respecto a la del haz incidente (dispersión Raman), dicho desfasamiento permite construir los espectros Raman. Aplicada en materiales carbonosos, esta técnica permite inferir las características físicas internas de la muestra, así como el grado de desorden de los dominios cristalinos (apilamiento de láminas de grafeno) [180,181].

Para estudiar la microestructura de los materiales carbonosos sintetizados en polvo, los espectros Raman se recolectaron en un equipo LabRAM HR Raman (Horiba Jobin Yvon) equipado con dos rejillas monocromadoras y un dispositivo de carga acoplado a un detector. La luz dispersada se recogió con una resolución espectral de $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Como fuente de excitación se utilizó una línea de láser de argón a 514,5 nm. Las mediciones se realizaron con una geometría de retrodispersión con un aumento de 50X.

El análisis y deconvolución de los espectros Raman se llevó a cabo utilizando la función pseudo-Voigt, expresada de la siguiente forma [182]:

$$f_{pV} = (1 - \eta) \cdot f_G + (\eta) \cdot f_L \quad (2.12)$$

Dicha función está formada por la combinación lineal de una función Gaussiana, f_G , y una función Lorentziana, f_L , donde el parámetro η describe la forma del pico del espectro. Si $\eta = 0$ la función se comportará de manera Gaussiana y si $\eta = 1$ de manera Lorentziana. Si el valor de η se encuentra entre 0 y 1, la función se comportará como la combinación de ambas funciones [183].

2.2.5 Tamaño de partícula de carbones en polvo mediante LALLS

La dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS, por sus siglas en inglés: “*Low Angle Laser Light Scattering*”) es una técnica ampliamente utilizada para determinar tamaños de partículas en suspensión, en el orden de 0,1 a 3.000 μm , bajo el principio de que el ángulo de

difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula [184]. El análisis de los CM en polvo se llevó a cabo en un equipo Mastersizer 2000S (Malver), para lo cual las muestras se dispersaron en agua milli-Q con agitación a 1.750 rpm.

2.2.6 Estabilidad térmica por termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica que permite determinar la estabilidad térmica de un material y la fracción de componentes volátiles al monitorear los cambios de masa cuando la muestra se calienta a una velocidad constante. La medición normalmente se hace en presencia de aire o en atmósfera de gas inerte (N_2 , He o Ar), y el cambio de masa se monitorea en función de la temperatura. En ocasiones, derivando la curva obtenida es posible detectar con mayor facilidad los cambios de pendiente relacionados con pérdidas bruscas de masa [185].

Para estudiar la estabilidad térmica de los CM en polvo, diferentes muestras fueron analizadas en un sistema térmico analizador DTA-TG DTG-50 (Shimadzu). Las medidas se llevaron a cabo colocando en una celda de alúmina aproximadamente 5 mg de muestra para posteriormente calentarla desde temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$) hasta los $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y un flujo de aire de $40\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.7 Densidad de carga superficial: Titulación Boehm

La titulación de Boehm es una técnica comúnmente utilizada para determinar grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de materiales carbonosos, incluidos los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos (Figura 2.9).

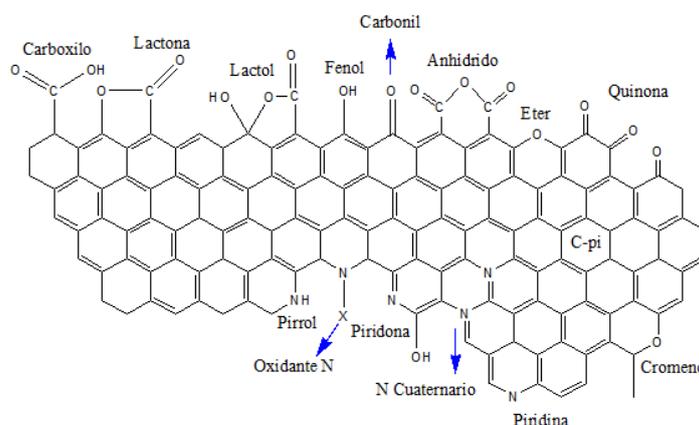


Figura 2.9. Grupos nitrogenados y oxigenados sobre la superficie de carbón. Adaptación de [186].

Considerando que dichos grupos funcionales poseen diferentes grados de acidez, estos pueden ser neutralizados mediante bases con diferente fuerza, como el hidróxido de sodio (NaOH), el carbonato de sodio (Na₂CO₃) y el bicarbonato de sodio (NaHCO₃). Basado en este principio se puede determinar, por diferencia entre cada una de las bases, el número de moles correspondiente a cada grupo funcional en la superficie de carbón [187–189].

De acuerdo con Goertzen *et. al.* [187], la titulación de Boehm se puede realizar de dos maneras: directa o por retorno (“*back titration*”). En la primera, las bases (B) que se ponen en contacto con el carbón, se titulan directamente con una solución de ácido clorhídrico, mientras que en la segunda, cada base es acidificada con ácido clorhídrico (HCl) y posteriormente titulada con una solución de NaOH. En ambos casos los resultados son similares. Sin embargo, acidificando la base con HCl la eliminación del CO₂ es más rápida lo que permite disminuir los errores experimentales. Por esta razón, las titulaciones Boehm que se realizaron en este trabajo de Tesis fueron por retorno.

Para titular las muestras de carbón, primero se prepararon y estandarizaron las soluciones de NaOH y HCl 0,05 M. Todas las soluciones se prepararon por pesada y se utilizó agua Milli-Q a temperatura ambiente. Las sales antes de ser utilizadas se secaron en una estufa con vacío durante 24 horas a 110 °C, con la finalidad de eliminar la humedad. Las soluciones se almacenaron en recipientes de vidrio, los cuales se sellaron y presurizaron con nitrógeno.

Para estandarizar la solución de NaOH, se titularon aproximadamente 0,1 g de biftalato de potasio (C₆H₄(COO)₂HK, Productos Químicos Timper) en un volumen determinado de agua. La solución de NaOH se adicionó gota a gota mediante una jeringa. La cantidad de solución que se agregó se determinó tarando la balanza analítica con la jeringa llena, y cuantificando en cada agregado la pérdida de masa. Este procedimiento se realizó en todas las titulaciones. Dado que las soluciones se prepararon a una concentración muy diluida, la conversión de masa a volumen se realizó considerando la densidad del agua a 25 °C (0,99704 g·cm⁻³).

Las valoraciones se realizaron de manera potenciométrica utilizando un pH-metro HANNA HI 221. Durante las titulaciones la solución se agitó y burbujeó con un flujo constante de nitrógeno y se verificó que el puente salido del pH-metro quedara completamente sumergido en la solución, tal como se muestra en la Figura 2.10. Para determinar el punto equivalente se construyeron graficas de pH en función del volumen agregado. La solución estandarizada de NaOH fue utilizada para titular y estandarizar la solución de HCl, siguiendo el mismo procedimiento antes descrito.

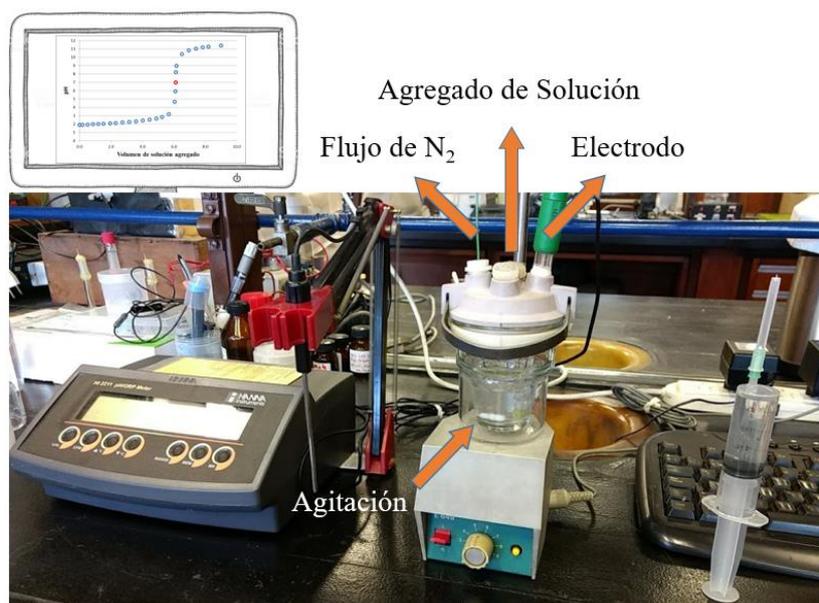


Figura 2.10. Equipamiento para titulaciones potenciométricas.

Posteriormente se prepararon 50 cm^3 de las restantes bases (NaHCO_3 y Na_2CO_3), conteniendo una cantidad conocida de la misma, que se pusieron en contacto con las muestras de carbón. Tanto los carbones en polvo como los monolitos se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo lo más fino y uniforme posible, así se favoreció la difusión de las bases a través de toda la estructura porosa del material. A continuación, en diferentes frascos de 50 cm^3 , se colocaron 200 mg de carbón y 10 cm^3 de la base correspondiente. Después de sellar los frascos, las soluciones se mantuvieron en agitación constante durante mínimo 24 horas. Para obtener las soluciones (NaOH , NaHCO_3 y Na_2CO_3) sin trazas de carbón (alícuotas), cada una se filtró con papel filtro común de laboratorio (Papel filtro cualitativo grado 1, Whatman) y un embudo.

Para acidificar las alícuotas se consideraron las siguientes proporciones: para la solución de NaOH y NaHCO_3 , por cada 5 cm^3 de solución se adicionaron 10 cm^3 de HCl $0,05 \text{ M}$, mientras que para la base Na_2CO_3 , por cada 5 cm^3 de solución se adicionaron 15 cm^3 de ácido. Estas relaciones surgen de considerar la naturaleza monoprótica y diprótica de cada base. Por último, cada base acidificada se tituló con la solución estandarizada de NaOH $0,05 \text{ M}$ siguiendo el mismo procedimiento antes descrito. El procedimiento general de la titulación Boehm se resume en la Figura 2.11. De acuerdo con la literatura [188], a pesar de que las bases pueden interactuar con los grupos hidroxilos que posee el papel filtro (hechos a base de celulosa), estos no afecta la cuantificación de los grupos superficiales. Sin embargo, para descartar dicha variable, las bases sin tratamiento (blancos) también fueron filtradas y tituladas.

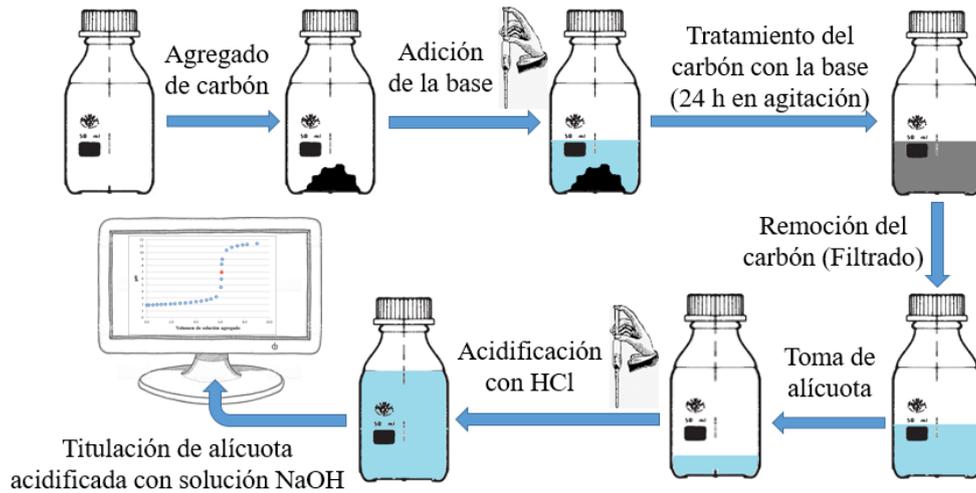


Figura 2.11. Representación esquemática de titulación de Boehm. Bases: NaOH , NaHCO_3 y Na_2CO_3 .

Considerando los moles involucrados en el proceso de titulación por retorno, es posible deducir la ecuación 2.13 [187], la cual se utilizó para determinar los moles de los grupos funcionales (n_{CSF}) presentes en la superficie de las muestras.

$$n_{CSF} = \frac{n_{HCl}}{n_B} \cdot V_B \cdot C_B - (V_{HCl} \cdot C_{HCl} - V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}) \frac{V_B}{V_a} \quad (2.13)$$

Donde, C_B y V_B es la concentración y volumen de la base (NaOH , NaHCO_3 o Na_2CO_3) que se puso en contacto con el carbón ($0,05 \text{ M}$ y $10\text{-}15 \text{ cm}^3$), V_a , el volumen de alícuota que se tomó de la base filtrada, C_{HCl} y V_{HCl} , la concentración (estandarizada) y volumen de solución utilizada para acidificar la alícuota (V_a), C_{NaOH} y V_{NaOH} , la concentración (estandarizada) y volumen de solución de NaOH que se gastó durante la titulación y n_{HCl}/n_B , la relación ácido y base según la estequiometría de la reacción (1 para el caso del NaOH y NaHCO_3 , y 2 para el Na_2CO_3). Finalmente, la densidad de carga superficial (ρ_{CSF}) de cada material se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{CSF} = \frac{n_{CSF}}{m_{\text{Carbón}} \cdot S_{BET}} \quad (2.14)$$

donde, $m_{\text{Carbón}}$ y S_{BET} corresponden a la masa y ASE del carbón analizado, respetivamente.

2.2.8 Potencial zeta

El potencial zeta, definido como la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria del fluido que contiene los iones cargados de forma opuesta a la partícula

dispersa [190], se analizó en algunas muestras de carbón. Estas medidas se realizaron en un equipo Zetasizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.), para lo cual la muestra de carbón se dispersó apropiadamente en varias soluciones acuosas con diferentes valores de pH. Este valor de pH se ajustó en cada suspensión mediante el agregado de una solución acuosa de HCl o NaOH, midiendo el valor de pH en un pH-metro HI 3222 (Hanna Instruments); la fuerza iónica se fijó utilizando una solución 1,0 mM de KCl. Todas las suspensiones se estabilizaron por lo menos 30 minutos a fin de obtener valores de pH y lecturas de potencial zeta constantes.

2.2.9 Transporte de sales de litio en agua y solventes orgánicos

La difusión de sales de litio, a través de los CM monolíticos, se estudió analizando la variación de la concentración de la sal en función del tiempo a medida que esta difunde desde el carbón al seno de la solución en agitación constante. Los CM monolíticos se llenaron con dos soluciones de litio: 1) cloruro de litio (LiCl) en agua y 2) triflato de litio (CF₃SO₃Li, LiTf) en diglima (C₆H₁₄O₃). Las medidas de conductividad se llevaron a cabo en una celda de vidrio compuesta por un bulbo mezclador y dos placas de platino cubiertas de negro de platino (electrodos) separadas y dispuestas una frente de la otra.

Antes de medir los dos sistemas, se determinó la constante de celda (K_c) midiendo la resistencia de una solución acuosa de KCl (0,01 M) de conductividad específica (κ_{KCl}) conocida [191], mediante la expresión:

$$K_c = \frac{\kappa_{KCl}}{(R_{sl} - R_{sv})} \quad (2.15)$$

donde R_{sl} y R_{sv} corresponden a las resistencias de la solución de KCl y del solvente (agua), respectivamente. La constante de celda obtenida resultó ser $K_c = 0,114 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$.

La solución de LiCl se preparó con una concentración 0,1 M (C_o), utilizando agua milli-Q fresca. Tanto el LiCl como los monolitos analizados se secaron en una estufa de vacío a 110 °C durante 24 horas antes de ser utilizados. En el caso de las soluciones de triflato de litio (LiTf) en diglima, para evitar la hidratación de la sal y del solvente durante la preparación de la solución LiTf-diglima 0,1 M (C_o) y para el llenado de la celda de conductividad con el solvente, se trabajó en una caja seca (MBRAUN) en atmósfera de argón, con un contenido de oxígeno menor a 0,1 ppm y un contenido agua por debajo de 2 ppm.

El llenado de los monolitos con la solución acuosa de LiCl se realizó en una línea de vacío para sacar el aire de los poros, y lograr el llenado de los mismos al llevar el sistema a presión

atmosférica. Para tal propósito, en un vial de vidrio se colocaron las muestras de carbón (aproximadamente 140 mg) y se adicionó la solución hasta que estos quedaran completamente cubiertos. A continuación, el vial se colocó en la línea y se hizo vacío hasta observar que el carbón dejó de burbujear. En algunas muestras el vacío se aplicó durante un par de horas y en otras durante varios días, según la porosidad del material. En el caso del sistema LiTf-diglima, los carbones se llenaron dentro de la caja seca colocándolos en frascos de vidrio con la solución. Los frascos se taparon y se dejaron estacionados como mínimo durante 14 días, para asegurar el llenado de los poros.

Una vez llenos los carbones con las soluciones se realizaron las medidas de conductividad. Para el sistema de LiCl en agua, la celda de conductividad se llenó con agua milli-Q fresca y se colocó en un baño de aceite previamente termostatizado a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. El agua se mantuvo en constante agitación durante toda la medida utilizando un buzo magnético que se colocó dentro de la celda, como se muestra en la Figura 2.12e-h. El volumen de agua en la celda se calculó utilizando la densidad del agua a 25°C , una vez que se determinó la masa por diferencia de pesos entre la celda llena y vacía.

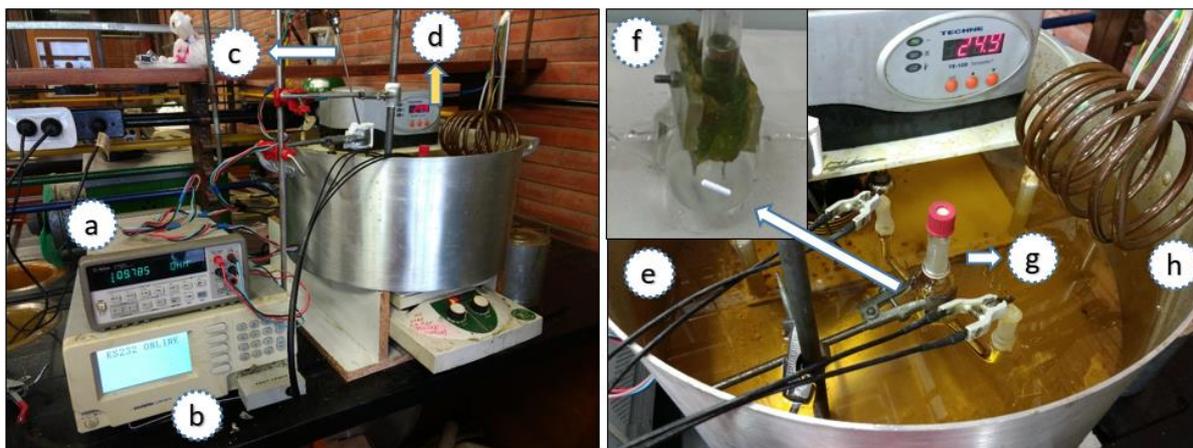


Figura 2.12. Equipamiento para medidas de conductividad: a) multímetro conectado a termocupla, b) conductímetro, c) termocupla, d) termostato con agitación, e) baño de aceite, f) agitador magnético, g) celda de conductividad y h) serpentín con reflujos de agua fría.

Una vez que la celda alcanzó el equilibrio térmico se comenzó a medir la resistencia del agua. A continuación, los carbones, llenos con la solución de LiCl, se retiraron del vial, se secaron con papel “tissue” para remover la solución que moja la superficie y se agregaron a la celda de conductividad. Es importante mencionar que todos los monolitos se agregaron al mismo tiempo evitando que estos golpearan las placas de platino. Para determinar el volumen de la solución dentro del material, se consideró la masa de solución dentro de los carbones y la

densidad del agua a 25 °C. Dicha masa se obtuvo mediante la diferencia de pesos de los carbones antes y después del llenado.

Para las medidas de conductividad en diglima se siguió el mismo procedimiento antes descrito, solo que el llenado de la celda con el solvente puro se realizó dentro de la caja seca, para evitar la hidratación del solvente. Además, antes de retirar de la caja seca la celda y los frascos con los monolitos (en solución LiTf-diglima), estos se cerraron muy bien para así evitar la degradación del solvente.

Para la recolección de los datos durante las medidas de conductividad, se utilizó un conductímetro LCR GwINSTEK, Figura 2.12b. Se aplicó un voltaje AC de 100 mV a 1 kHz de frecuencia, y se determinó la resistencia en función del tiempo, considerando un circuito equivalente RC en paralelo. La resistencia de la solución se midió en función del tiempo mientras el sistema se mantuvo en agitación continua, hasta observar un valor de resistencia constante. Posteriormente, para determinar la conductividad específica, κ , de la solución en función del tiempo se utilizó la ecuación 2.15.

Para determinar la variación de la concentración del electrolito en función del tiempo, a partir de la medida de la conductividad específica de la solución, se consideraron los siguientes métodos:

- 1) En el caso de LiCl en agua se utilizó un método iterativo de ajuste de c vs t . Primero se calculó $c(t) = \kappa(t)/\Lambda^\circ = [1/R(t) - 1/R_{sv}] K_c/\Lambda^\circ$, suponiendo que la solución es tan diluida en sal de litio que su conductividad molar, Λ , es igual a su valor a dilución infinita, Λ° . Luego, con este valor de $c(t)$, se calculó Λ utilizando la ecuación de Onsager, y con este valor se volvió a calcular $c(t)$ y así sucesivamente hasta obtener dos valores sucesivos de $c(t)$ tal que la diferencia entre ambos fuera menor al 0,1% para todo t .
- 2) En el caso de LiTf en diglima, $c(t)$ se calculó utilizando la ecuación $\kappa(c)$ que relaciona la conductividad específica de la solución con la concentración de sal, reportada recientemente por Horwitz *et al.* [192].

Posteriormente se ajustó la concentración en función del tiempo con el modelo de difusión a través de un bloque (“slab”) de espesor 2δ utilizando la ecuación 2.16 [193]:

$$\frac{c(t)}{c_f} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(\frac{-q_n^2 D_p t}{\delta^2}\right) \quad (2.16)$$

donde $c(t)$ es la concentración del electrolito en la solución en función del tiempo t , c_f la concentración que se alcanzó al final de la medida, D_p el coeficiente de difusión de la sal en los poros y q_n las raíces no nulas de la relación $\tan q_n = -\alpha \cdot q_n$, donde α es un parámetro definido como $\alpha = V_c / KV_p$, donde V_c es el volumen de la solución en la celda de conductividad, V_p el volumen de poro y K la constante de partición en los poros.

El coeficiente de partición se calculó como:

$$K = \frac{C_{sn}^f V_{sn}^f}{V_p (C_0 - C_{sn}^f)} \quad (2.17)$$

donde C_{sn}^f es la concentración final de la solución luego de la extracción, V_{sn}^f es el volumen de solución luego de la extracción y C_0 es la concentración de la solución de llenado. Los valores de q_i son: $q_1=1,5708$, $q_2=4,7124$, $q_3=7,8540$, $q_4=10,9956$, $q_5=14,1372$, y $q_6=17,2788$.

En medios porosos es común expresar el coeficiente de difusión aparente como:

$$D_p = \frac{\varepsilon \cdot D_{bulk}}{\tau} \quad (2.18)$$

donde D_{bulk} es el coeficiente de difusión del electrolito en el seno de la solución, y τ es un parámetro adimensional conocido como tortuosidad, que tiene en cuenta la longitud real de los poros en comparación con un poro lineal ideal. Otros factores que afectan la constante de difusión en los poros, como las interacciones del soluto con la superficie, también están incorporadas en ese factor, por lo cual τ se conoce también como tortuosidad aparente.

2.3 Técnicas de caracterización electroquímica

Se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas para evaluar el desempeño de los CM como soporte de catalizadores y electrodos para supercapacitores. A continuación, se describen de manera general los fundamentos de la voltamperometría cíclica (VC), del ciclado galvanostáticos de carga-descarga (GCD) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Es importante aclarar que, para fines prácticos, tanto las condiciones experimentales de estas técnicas como la elaboración de los electrodos caracterizados se describirán detalladamente en el Capítulo 4 y 5, enfocados a las dos aplicaciones antes mencionadas.

2.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica muy versátil que consiste en aplicar un barrido de potencial, entre E_i y E_f , a una velocidad constante y medir la densidad de corriente (j) del sistema como respuesta a la perturbación. El barrido de potencial se realiza tanto de ida (E_i a E_f) como de vuelta (E_f a E_i) durante un cierto número de ciclos, de ahí que se denomine voltamperometría cíclica, como se indica en la Figura 2.13. Esta técnica puede utilizarse en una configuración de tres electrodos (electrodo de trabajo, de referencia y contra-electrodo) o de dos electrodos, donde el contra-electrodo actúa como electrodo de referencia.

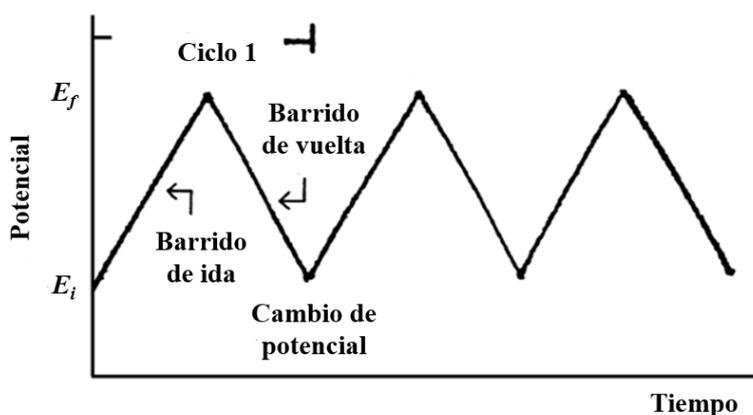


Figura 2.13. Variación lineal de potencial en función del tiempo durante una VC.

Al graficar la densidad de corriente (j) vs el potencial (E), se obtiene el denominado voltamperograma cíclico. Analizando dicho voltamperograma es posible obtener parámetros sobre los procesos que ocurren sobre la superficie del electrodo, tales como: el número de electrones transferidos en las reacciones redox (reducción-oxidación), constantes de velocidad, coeficientes de difusión, capacitancia del material, reversibilidad del sistema, entre otros [194].

2.3.2 Carga-descarga galvanostática

El ciclado galvanostático de carga y descarga es una técnica electroquímica estándar utilizada para evaluar el rendimiento y la vida útil de baterías y supercapacitores electroquímicos. Esta prueba consiste en aplicar una corriente constante ($+i$), controlada por una estación de prueba, hasta que se alcanza un voltaje establecido (V_{max}) para luego ser invertida ($-i$) hasta regresar al voltaje mínimo o de corto circuito. Mediante el análisis de las curvas de ciclado es posible determinar la carga (capacidad) y, por tanto, la capacitancia en faradios (F) de un capacitor, así como la capacidad en amperes-hora de una batería en cada

ciclo, evaluando así la estabilidad de los dispositivos al ciclado de carga (por lo general más de 1.000 ciclos) [195].

2.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

En esta técnica, la impedancia de la celda electroquímica se determina aplicando un voltaje sinusoidal de pequeña amplitud al electrodo de trabajo, dando como resultado la generación de una corriente cuya amplitud y ángulo de fase se miden con respecto al voltaje sinusoidal aplicado. Debido a que la impedancia es una función de la frecuencia, para obtener un espectro de impedancia, se debe examinar un determinado intervalo de frecuencias. La EIS proporciona la conexión directa entre el sistema real con un circuito equivalente idealizado que incorpora componentes eléctricos discretos (R, C y L) conectados en serie o paralelo. Así, mediante el ajuste de los circuitos equivalentes, es posible determinar parámetros del sistema tales como, resistencia a la transferencia de carga, resistencia del electrolito, capacitancia de la doble capa, etc. [196]

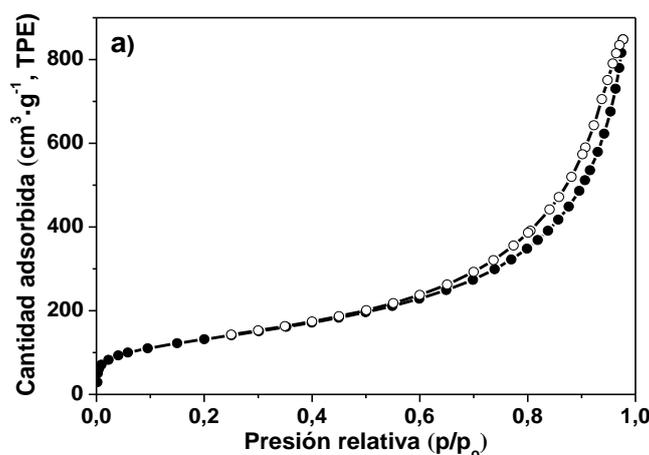
Capítulo 3

Estructura de los carbones mesoporosos

Con el propósito de estudiar el efecto del SiO₂ y pDADMAC, utilizados como agentes formadores de poro (AFP), sobre las propiedades texturales y microestructurales de los CM, en este capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a los carbones descritos en el Capítulo 2.

3.1 Caracterización de SiO₂ utilizado como molde duro

La Figura 3.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y la DTP de las partículas de sílice comercial (Sipernat 50[®]) utilizadas como molde duro para sintetizar los precursores de los CM. Como puede observarse, la forma de las isotermas corresponde al tipo IV, característica de materiales mesoporosos. La histéresis que forman ambas isotermas es del tipo H3, la cual está asociada con agregados o aglomeraciones de sólidos con tamaño de partículas similares. Si observamos la Figura 3.2, podremos notar que el Sipernat 50[®] está formado por partículas de sílice que en su conjunto tienen una estructura tipo esponja, lo cual es acorde con los resultados obtenidos de las isotermas. Por otro lado, la DTP (Figura 3.1b) muestra un amplio intervalo de tamaños de poro, entre 3 y 80 nm, con un pico centrado alrededor de los 20 nm.



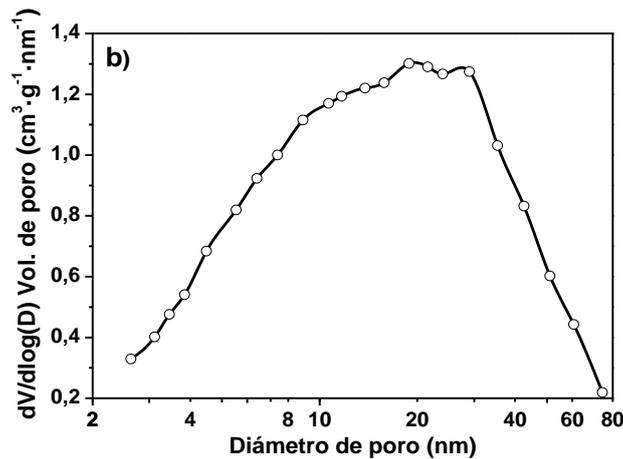


Figura 3.1. a) Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K; b) DTP de sílice en polvo (Sipernat[®] 50) obtenida a partir de la rama de desorción.

De acuerdo a los datos reportados por el fabricante [56], la densidad compacta del Sipernat 50[®] es de $0,175 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, si consideramos que las partículas se acomodan en un empaquetamiento compacto, el volumen intersticial es de 26%, por lo cual, la densidad aparente de las esferas de sílice es de $0,236 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Entonces, si la densidad de la sílice compacta es $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, esto indicaría que solo un poco más del 10% del volumen del Sipernat[®] está ocupado por sílice y el volumen restante corresponde a espacio vacío. Además, considerando el ASE del Sipernat 50[®] y el volumen que ocupa el mismo, se determinó que el tamaño de las nanopartículas individuales de sílice que forman la estructura tipo esponja es de aproximadamente 6 nm.

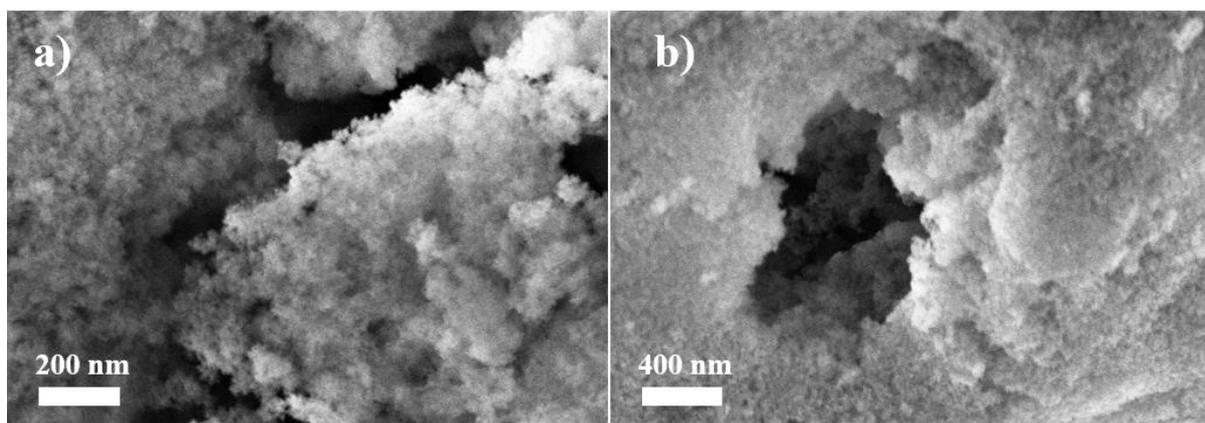


Figura 3.2. Imágenes SEM de sílice Sipernat[®] 50 con estructura tipo esponja formada por pequeños agregados de partículas. Magnificación: a) 200.000x y b) 100.000x.

Respecto a la distribución de tamaño de partículas de sílice (Figura 3.3), esta se extiende en un amplio intervalo de 2 a $250 \mu\text{m}$, con un pico intenso centrado en aproximadamente $70 \mu\text{m}$, y un pequeño hombro alrededor de $15 \mu\text{m}$. El ASE calculada para la sílice fue de $475 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, el

volumen de mesoporos de $1,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, y el volumen de microporos fue despreciable. Con lo cual, la sílice utilizada como molde duro posee un gran espacio libre sin la contribución de microporos y, aproximadamente, el 75% del volumen corresponde a poros mayores a 50 nm (Figura 3.2), los cuales pueden ser completamente accesibles a líquidos, como es el caso del líquido precursor (resina RF) con el que se sintetizaron los carbones. Además, el área externa de las partículas de sílice es despreciable en comparación con la superficie interna porosa de las partículas.

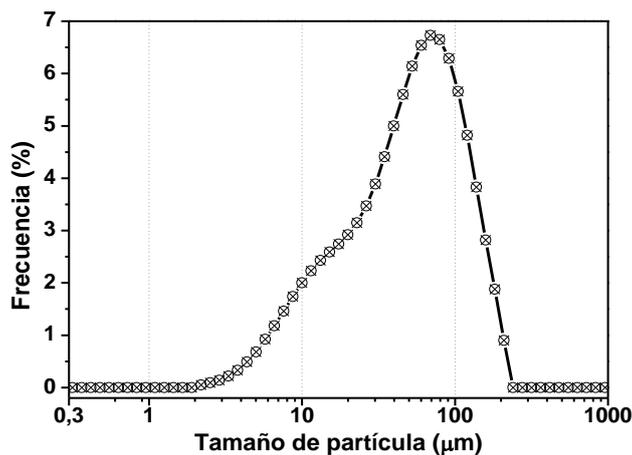


Figura 3.3. Distribución de tamaño de partícula de Sipernat 50[®].

3.2 Propiedades texturales

3.2.1 Efecto del contenido de SiO_2 y pDADMAC sobre la DTP y tamaño de partícula

El efecto de los AFP sobre la DTP se analizó en función de dos parámetros de síntesis: el volumen de poro (espacio vacío) de la sílice (V_S) y el volumen de la resina (V_R) resorcinol-formaldehído (RF). La relación entre ambos volúmenes determina la fracción de resina RF que puede penetrar dentro de los poros de la sílice.

Para obtener una aproximación de la densidad de resina RF se utilizaron los discos obtenidos a partir de la barra de resina durante la síntesis de los carbones monolíticos M-P₀₂₅S₀₀, descrita en el Capítulo 2. La densidad de cada pieza se determinó a partir de la masa, medida por pesada, y el volumen calculado a partir de medir su diámetro (aprox. 11,2 mm) y su espesor con un

calibre Vernier. La densidad promedio que se obtuvo para cada monolito de resina fue de $0,919 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Como se mencionó en el Capítulo 2, para estimar la masa de resina obtenida en cada síntesis, esta se calculó restando a la masa del producto seco (resina-pDADMAC-SiO₂) la masa de sílice utilizada en cada caso. Así, los valores de V_R se determinaron dividiendo la masa de resina por su densidad.

El volumen de poro de la sílice, V_S , se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$V_S = m_s \cdot \phi \cdot \rho^{-1} \quad (3.1)$$

donde m_s , es la masa de sílice utilizada en cada síntesis, ϕ su porosidad (0,893) y $\rho = 0,236 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ su densidad aparente. La Tabla 3.1 resume los valores de V_R y V_S calculados para todas las muestras de CM sintetizados, correspondientes a las series: “P₀₄S_y” “P_xS₀₁”, “P_xS₀₂”, “P_xS₀₅”, “P_xS₁₀” y “P_xS₂₀” descritas en el Capítulo 2. En la serie “P₀₄S_y” se varió el contenido de sílice y en las restantes series el contenido de polielectrolito.

Tabla 3.1. Volumen de resina RF, volumen de poro de la sílice y su relación para las distintas series de CM sintetizados.

Muestra	V_R (cm ³)	V_S (cm ³)	V_R/V_S	Muestra	V_R (cm ³)	V_S (cm ³)	V_R/V_S
P ₀₄ S ₀₀	5,08	0,00	∞	P ₀₀ S ₂₀	5,20	7,72	0,67
P ₀₄ S ₀₁	5,06	0,38	13,37	P ₀₂ S ₂₀	5,27	7,57	0,70
P ₀₄ S ₀₂	5,60	0,79	7,05	P ₀₈ S ₂₀	5,09	7,64	0,67
P ₀₄ S ₀₅	5,08	1,89	2,68	P ₁₂ S ₂₀	5,20	7,64	0,68
P ₀₄ S ₁₀	5,02	3,78	1,33	P ₀₁ S ₁₀	5,38	3,78	1,42
P ₀₄ S ₁₅	4,95	5,71	0,87	P ₀₂ S ₀₅	5,07	1,93	2,63
P ₀₄ S ₂₀	5,14	7,72	0,67	P ₀₆ S ₀₅	4,45	1,93	2,31
P ₀₄ S ₃₀	5,12	11,54	0,44	P ₀₀ S ₀₂	5,85	0,98	5,96
P ₀₄ S ₆₀	4,43	23,27	0,19	P ₀₃ S ₀₁	4,72	0,42	11,35

La Figura 3.4 muestra la distribución de tamaño de partícula de algunas muestras de carbón en polvo de la serie “P₀₄S_y”, determinada a partir de la técnica LALLS (ver sección 2.2.5), así como los tamaños correspondientes a los máximos obtenidos de la misma.

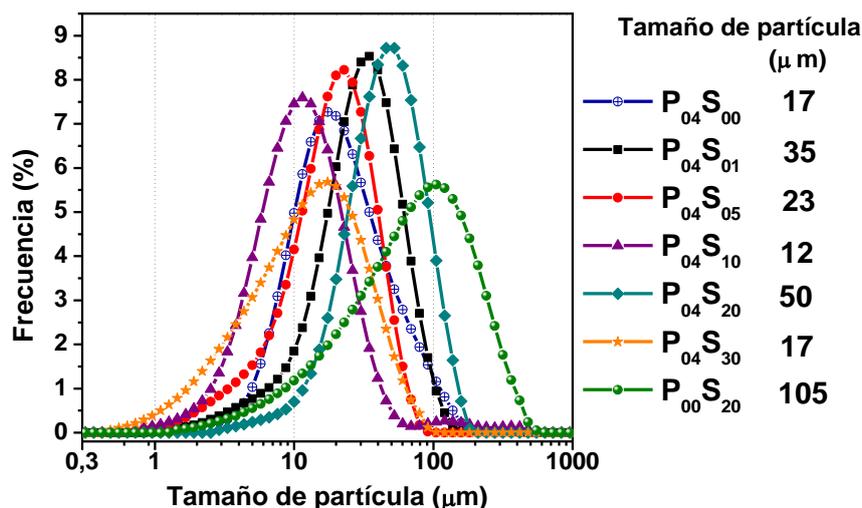


Figura 3.4. Distribución de tamaño de partícula de carbones mesoporosos en polvo.

El tamaño de partícula para las muestras de carbón de la serie “P₀₄S_y” se encuentra en un intervalo entre 10 y 50 µm. Sin embargo, no existe una relación entre el tamaño de partícula y el contenido de sílice. En cuanto a la muestra P₀₀S₂₀, libre de pDADMAC, posee un tamaño máximo alrededor de 105 µm.

Por otro lado, la Figura 3.5a muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la serie de carbones en polvo “P₀₄S_y”, desde la P₀₄S₀₁ a la P₀₄S₆₀. También se incluyen las muestras P₀₄S₀₀ y P₀₀S₂₀, correspondientes a los carbones preparados sin sílice y sin pDADMAC, respectivamente. Sus correspondientes DTP, obtenidas a partir del modelo BJH con la rama de desorción, se muestran en la Figura 3.5b. Con el fin de analizar la evolución de los poros que se forman en las diferentes muestras, el volumen de los mesoporos (obtenidos por BJH con la rama de adsorción) se separaron en poros por debajo (“mesoporos chicos”) y por encima de los 10 nm (“mesoporos grandes”), como se muestra en la figura 3.5c. La separación entre mesoporos chicos y grandes se hizo en 10 nm ya que en ese tamaño se observa claramente una división entre los dos picos de las DTP.

Los carbones porosos obtenidos usando únicamente sílice (P₀₀S₂₀) o pDADMAC (P₀₄S₀₀) como AFP presentan una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis H1 que, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [197], es característico de materiales formados por aglomerados de partículas o esferas uniformemente empaquetadas que conducen a una DTP bastante estrecha. Estos carbones obtenidos usando un único AFP en la síntesis, muestran una DTP monomodal relativamente estrecha, con picos alrededor de 9 nm para P₀₀S₂₀ y 16 nm para P₀₄S₀₀.

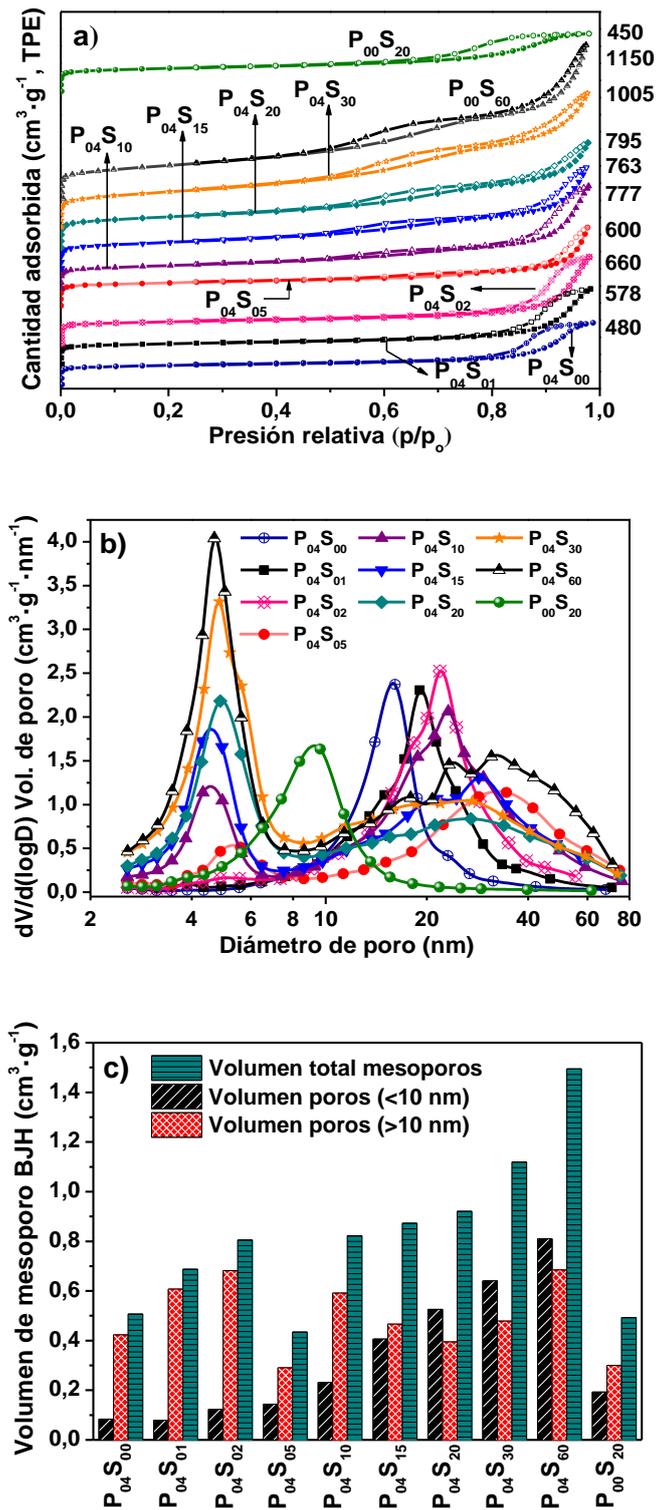


Figura 3.5. a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K. Los valores a la derecha corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una p/p₀=0,99; b) DTP obtenida por el método BJH a partir de la rama de desorción; c) volumen de mesoporos para los carbones de la serie “P₀₄S_y” y el P₀₀S₂₀.

En las muestras $P_{04}S_{01}$ y $P_{04}S_{02}$, con bajos contenidos de sílice, se observa la persistencia de una DTP monomodal, donde el pico de 16 nm se desplaza a 25 nm (ver Figura 3.5b). El volumen de “mesoporos chicos” de estas muestras es bajo, mientras que el volumen de “mesoporos grandes” tiende a aumentar conforme aumenta el contenido de sílice, tal como se observa en la Figura 3.5c. Así mismo, se observa una disminución considerable en el volumen de “mesoporos grandes” para la muestra $P_{04}S_{05}$ y al mismo tiempo se puede observar un pequeño pico alrededor de 5 nm en su DTP.

En las muestras con altos contenidos de sílice ($P_{04}S_{10}$ a $P_{04}S_{60}$), se puede apreciar la aparición gradual de dos lazos de histéresis en las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , como se muestra en la figura 3.5a, lo que es indicativo de redes mesoporosas bimodales bien desarrolladas y definidas. Para los carbones de la serie “ $P_{04}S_y$ ” puede observarse que, a pesar de aumentar el contenido de sílice, el tamaño de los “mesoporos chicos” se mantiene en 5 nm. Sin embargo, estos poros contribuyen al aumento del volumen de poro conforme aumenta el contenido de sílice en el medio de polimerización (ver Figura 3.5c).

Por otra parte, la distribución de tamaño de los “mesoporos grandes” se hace más ancha, y su contribución al volumen de poro tiende a disminuir al aumentar el contenido de sílice, como se muestra en la Figura 3.5c.

Es útil comparar los volúmenes de poro obtenidos de la serie de carbones “ $P_{04}S_y$ ” con el obtenido para la muestra $P_{00}S_{20}$ (libre de pDADMAC), como se muestra en la Figura 3.5c. El volumen total de mesoporos en la serie “ $P_{04}S_y$ ” tiende a aumentar gradualmente con el contenido de sílice, y dicho aumento de volumen se debe principalmente a la contribución de los “mesoporos chicos”. En la muestra $P_{04}S_{20}$, el volumen total de poro es casi el doble que el de la muestra $P_{00}S_{20}$, ambas con la misma cantidad de sílice, pero una de ellas sin el agente estabilizante, lo que indica un efecto sinérgico al usar ambos AFP. En resumen, los resultados obtenidos para la serie “ $P_{04}S_y$ ” indicarían la formación preferencial de mesoporos menores a 10 nm a medida que aumenta la fracción másica de sílice en la composición del precursor de carbón.

Para confirmar que los mesoporos chicos de 5 nm se originan por el uso de sílice como molde duro, se realizaron las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de dos muestras ($P_{04}S_{10}$ y $P_{04}S_{30}$), antes y después de remover la sílice, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.6. Las DTP de ambas muestras, antes de eliminar la sílice, muestran una banda ancha entre 20 y

30 nm, que solo pueden ser originadas por la presencia de pDADMAC. Después de eliminar la sílice de los carbones con NaOH, se observa la aparición de un pico muy pronunciado alrededor de 5 nm en ambas muestras. Sin embargo, en el caso del carbón P₀₄S₃₀, la banda ancha se vuelve ligeramente más intensa y parece desplazarse a tamaños de poro más chicos. En el caso del carbón P₀₄S₁₀ la banda ancha no sufre cambios significativos. Además, nótese que el pico en 5 nm es de menor intensidad respecto al carbón P₀₄S₃₀, muy probablemente a consecuencia del bajo contenido de sílice.

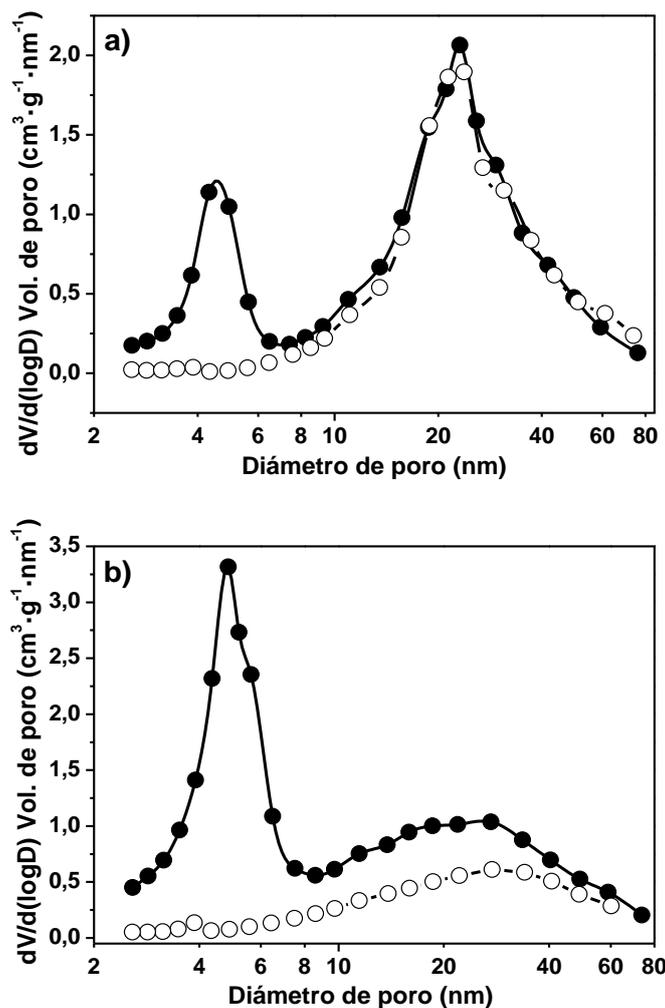


Figura 3.6. DTP obtenida a partir de la rama de desorción para las muestras: a) P₀₄S₁₀ y b) P₀₄S₃₀, antes (○) y después (●) de remover la sílice utilizada como molde duro.

Basándose en los resultados obtenidos, se concluye que el máximo en la DTP alrededor de 5 nm es consecuencia de la disolución de la sílice, y dicha eliminación también contribuye a la formación de mesoporos grandes que modifican ligeramente la mesoporosidad de los materiales en la región de 10 a 50 nm.

La microestructura de los CM se analizó mediante SEM. La Figura 3.7a-c muestra las imágenes obtenidas de las muestras $P_{04}S_{00}$, $P_{00}S_{20}$ y $P_{04}S_{30}$, respectivamente. Como puede observarse el carbón $P_{04}S_{00}$, obtenido utilizando únicamente pDADMAC como AFP, muestra una estructura esponjosa pobremente empaquetada, formada por partículas de carbón en forma globular de aproximadamente 10 nm, como se indica en la zona marcada con un círculo. Además, esta muestra presenta una estructura abierta con un máximo en su DTP cercana a 16 nm (ver Figura 3.5b). La muestra $P_{00}S_{20}$, obtenida utilizando únicamente sílice como AFP, muestra una estructura globular mucho más compacta en comparación con la muestra $P_{04}S_{00}$, como se señala en la región marcada con círculo discontinuo. Aunque los tamaños de poro no se pueden apreciar muy bien en las micrografías, los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 indican que los poros tienen un tamaño en el intervalo de 7 a 12 nm (Figura 3.5b).

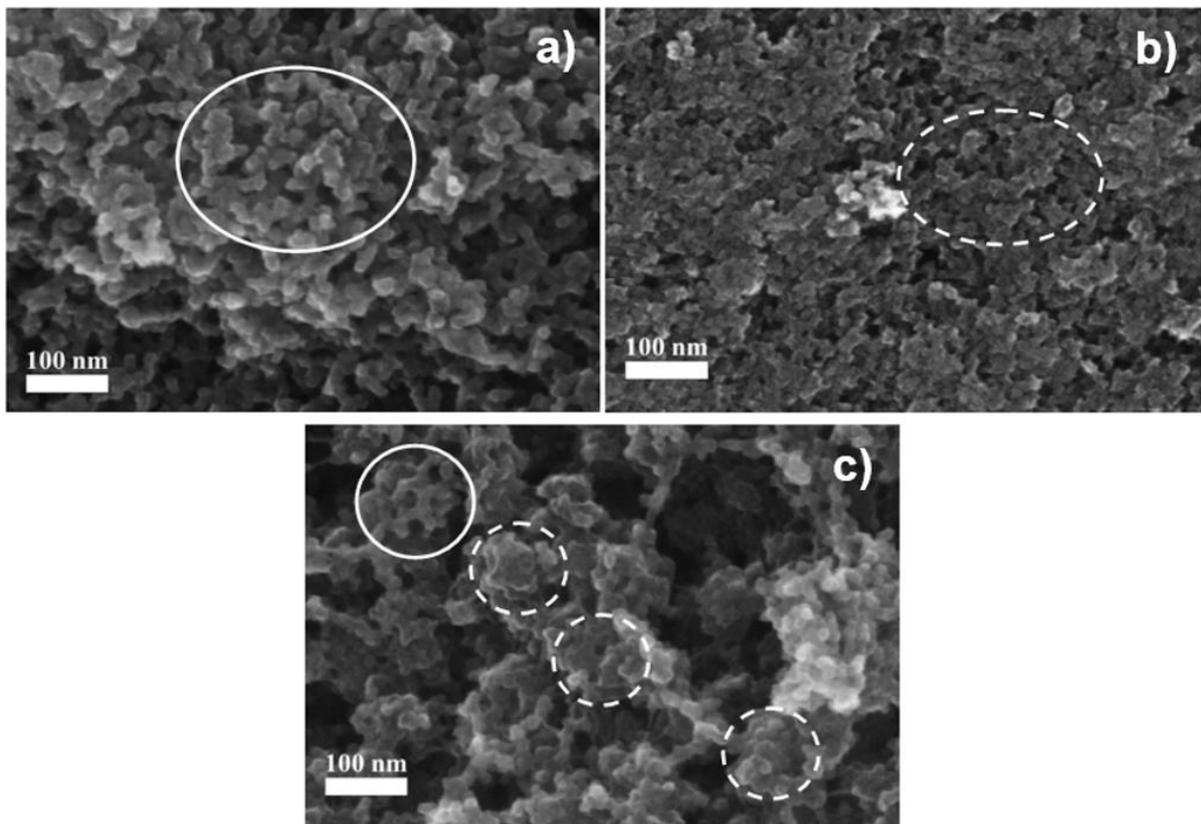


Figura 3.7. Imágenes SEM de las muestras: a) $P_{04}S_{00}$, b) $P_{00}S_{20}$, y c) $P_{04}S_{30}$.

Magnificación: $\times 400.000$.

En el caso de la muestra $P_{04}S_{30}$, Figura 3.7c, se puede observar una estructura jerárquica de poros originada por la presencia de ambos AFP. La micrografía muestra la presencia de regiones formadas por nanopartículas de carbón interconectadas, las cuales se indican con

círculos, similares a la muestra P₀₄S₀₀ (Figura 3.7a). Sin embargo, hay otras regiones, marcadas con líneas discontinuas, que muestran conglomerados de nanopartículas de carbón con empaquetamientos más cerrados, similar a la muestra P₀₀S₂₀ (Figura 3.7b).

¿Cómo podemos explicar el pico alrededor de 5 nm que presentan las muestras de carbón obtenidas usando sílice? Como se mencionó en la sección 3.1, el Sipernat 50[®] tiene una estructura esponjosa formada por el agregado de nanopartículas de sílice con forma globular de aproximadamente 6 nm de diámetro, las cuales originarían poros cercanos a ese tamaño, por réplica al ser removida la sílice. Entonces, los “mesoporos grandes” (> 10 nm) serían generados por la presencia de pDADMAC en la mezcla resina/sílice. Se demostró que el polielectrólito catiónico, como el pDADMAC, se adsorbe sobre la superficie de las nanopartículas de resina RF estabilizando y estructurándolas, evitando el colapso de su estructura porosa durante el secado y logrando así la formación de mesoporos en los carbones [26,61]. En el método de síntesis propuesto, el pDADMAC también se adsorbe [198] sobre la superficie de la sílice cargada negativamente [199] como consecuencia del pH (6,15) inicial del medio de polimerización (dispersión obtenida al mezclar la solución A y suspensión B del procedimiento de síntesis). Esta hipótesis se confirmó de manera experimental (ver sección 2.1.1.1), pues cerca del 86% del polielectrólito se adsorbe en la sílice. Sin embargo, debido a la complejidad del medio de polimerización, el grado de penetración del pDADMAC dentro de los poros de sílice no se pudo determinar durante la síntesis de los materiales.

De acuerdo con la literatura [200,201] el radio de giro para el pDADMAC en solución, con un peso molecular promedio de 100.000 – 200.000 g·mol⁻¹, es alrededor de 20 a 40 nm. Aunque la fuerza electrostática promueve la penetración del polielectrólito en los poros, la forma en que se adsorbe y el espacio ocupado por el pDADMAC dentro de los poros no fueron posibles de determinar bajo las condiciones de polimerización. Por consiguiente, se supuso que solo una fracción del volumen total de poro de la sílice fue accesible para el pDADMAC. Por lo tanto, la estructuración de la resina RF por parte del pDADMAC en presencia de sílice porosa es complicada de dilucidar, pero sí está claro que el pDADMAC fuera y dentro de los mesoporos de la sílice es responsable de la formación de poros mayores a 10 nm.

Además, al eliminar el pDADMAC y la sílice del carbón se promueve la formación de macroporos (poros mayores a 50 nm) que no pueden ser detectados mediante la técnica de adsorción-desorción de N₂, pero que son claramente visibles en las imágenes SEM de la Figura 3.8.

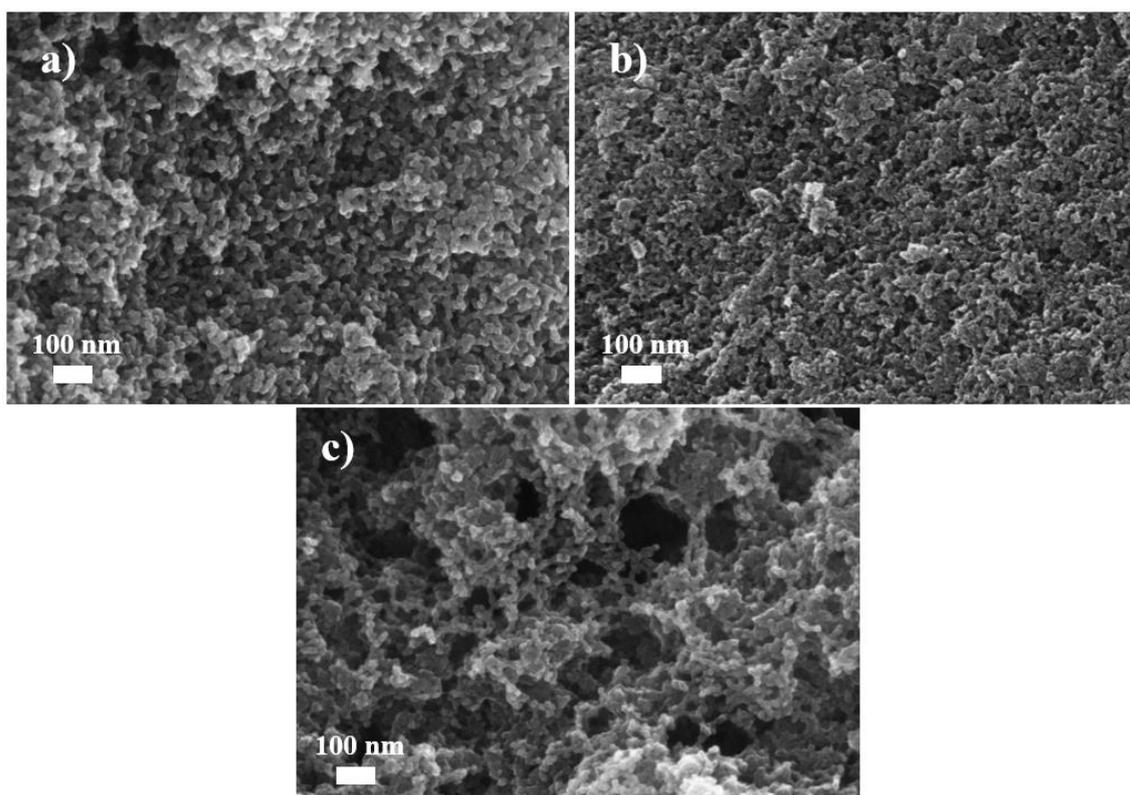


Figura 3.8. Imágenes SEM de las muestras a) $P_{04}S_{00}$, b) $P_{00}S_{20}$, y c) $P_{04}S_{30}$.
Magnificación: $\times 200.000$.

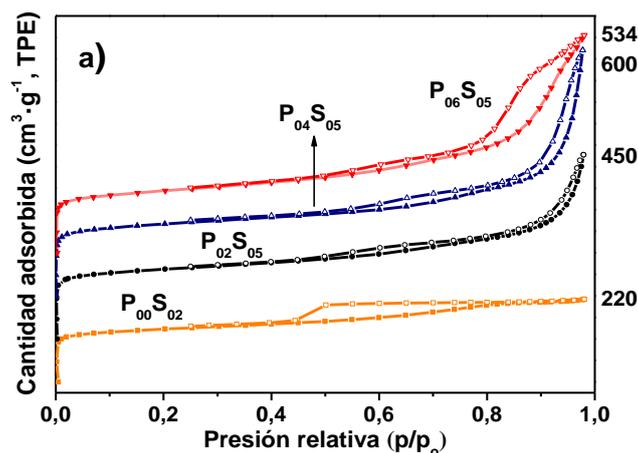
En las imágenes SEM a baja magnificación de la Figura 3.8a-c puede observarse la presencia de poros mayores a 50 nm en los CM, principalmente en la muestra $P_{04}S_{30}$. Para un análisis de los macroporos, comúnmente se realizan pruebas en un porosímetro de mercurio, al cual no fue posible acceder en este trabajo de Tesis.

Después de analizar el efecto de la sílice sobre la DTP en los carbones, a continuación, se analizará el efecto del contenido de pDADMAC. Para tal propósito, se prepararon diferentes series de carbones modificando la cantidad de pDADMAC y manteniendo constante cierta cantidad de sílice. Así, en la serie “ P_xS_{05} ” y “ P_xS_{20} ”, la masa de pDADMAC se incrementó gradualmente de 0 a 1,2 g, con un contenido de sílice constante de 0,5 y 2,0g, respectivamente. Además, en la serie “ P_xS_{05} ” la relación V_R/V_S se mantuvo por encima de 2,3, mientras que en la serie “ P_xS_{20} ” la misma se fijó por debajo de 0,7, como puede observarse en la Tabla 3.1.

Nótese que la serie “ P_xS_{05} ” corresponde al precursor con la misma cantidad de sílice que la muestra $P_{04}S_{05}$. Dicha muestra se seleccionó como referencia debido a que tiene una relación $V_R/V_S \approx 2,6$ y exhibe un pequeño pico alrededor de 5 nm. Esto se puede ver claramente en la Figura 3.5c, ya que precisamente en esa muestra se observa un cambio abrupto en la tendencia

de los volúmenes de poro. Los volúmenes de “mesoporos grandes” y totales son los más bajos, y es a partir de $P_{04}S_{05}$ donde comienza a aumentar paulatinamente el volumen de los “mesoporos chicos”. Adicionalmente, se consideró la muestra obtenida sin pDADMAC ($P_{00}S_{02}$) con una relación resina/sílice elevada ($V_R/V_S = 5,96$). La isoterma de adsorción-desorción de N_2 , la DTP obtenida a partir de la rama de desorción (modelo BJH) y el volumen de mesoporos obtenido de la rama de adsorción (modelo BJH) para la serie “ P_xS_{05} ” y la muestra $P_{00}S_{02}$ se muestran en la Figura 3.9a-c.

La muestra $P_{00}S_{02}$ presenta una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis H2, característico de poros interconectados por constricciones que se generan en los espacios vacíos [202]. El lazo de histéresis muestra una desorción más pronunciada alrededor de $p/p_o = 0,5$ debida posiblemente a la evaporación producida por cavitación, por lo que no se recomienda usar esta rama para determinar la DTP en muestras con poros chicos [203], pero alguna información útil puede obtenerse de ella. De acuerdo con la literatura [20], los resultados para la muestra $P_{00}S_{02}$ sugieren la existencia de mesoporos conectados a través de cuellos con diámetros por debajo de 6 nm, y una contribución despreciable de poros mayores a 6 nm. Además, la formación de poros por debajo de 6 nm para la muestra $P_{00}S_{02}$, sin pDADMAC, nos permite concluir que la presencia del polielectrolito en relaciones V_R/V_S altas, evita la formación de mesoporos más chicos, como se mostró para la serie “ $P_{04}S_y$ ”.



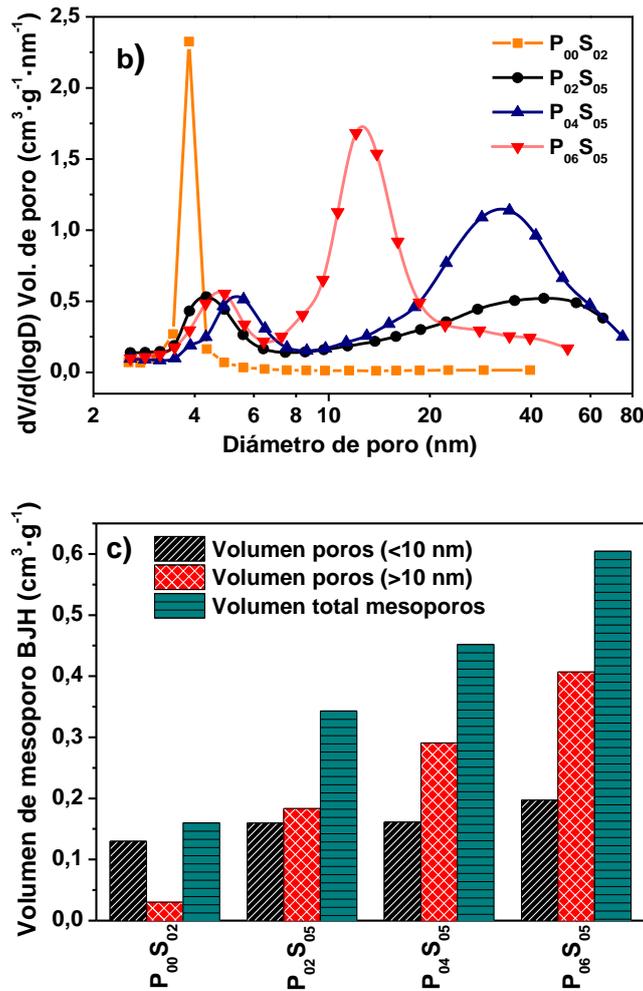


Figura 3.9. a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Los valores a la derecha corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una $p/p_0=0,99$; b) DTP obtenida por método BJH a partir de la rama de desorción; c) volumen de mesoporos para los carbones de la serie “ P_xS_{05} ” y el $P_{00}S_{02}$.

La DTP obtenida a partir de la rama de adsorción para la muestra $P_{00}S_{02}$, Figura 3.10, proporciona información acerca del espesor de la réplica que deja la sílice al ser removida, y presenta un pico con un máximo alrededor de 6,5 nm. Este resultado apoyaría la suposición de que las partículas de sílice están constituidas por aglomerados de nanopartículas con diámetros cercanos a los 6 nm. Si comparamos las DTP obtenidas a partir de la rama de desorción (Figura 3.9b) y adsorción (Figura 3.10) para el carbón $P_{00}S_{02}$, podemos observar que en la primera DTP aparece un pico muy agudo, mientras que en la segunda DTP el pico se hace más ancho. Esto sugiere la presencia de mesoporos con diámetros cercanos a 6 nm, conectados a través de cuellos con diámetros por debajo de dicho tamaño [197].

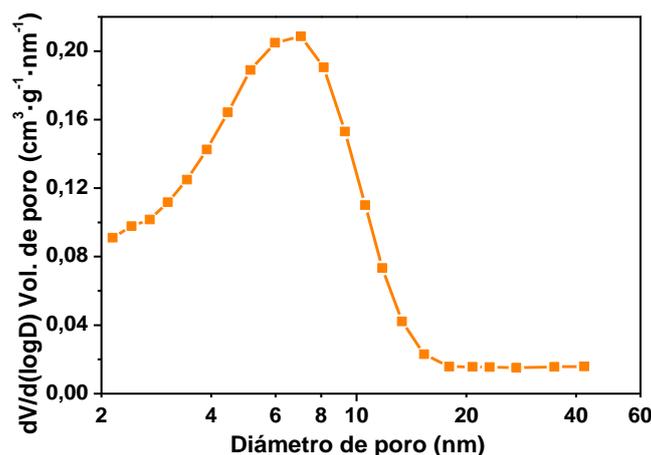


Figura 3.10. DTP obtenida de la rama de adsorción de la muestra P₀₀S₀₂.

Las tres muestras restantes de la serie “P_xS₀₅” muestran una DTP bimodal, donde el desplazamiento de los picos relacionados con los “mesoporos chicos” es mucho menor en comparación con el desplazamiento que muestran los picos correspondientes a los “mesoporos grandes”. La muestra P₀₂S₀₅ tiene una DTP muy ancha en los “mesoporos grandes”, que se angosta y se corre hacia tamaños de poro menores a medida que aumenta la cantidad de pDADMAC (muestras P₀₄S₀₅ y P₀₆S₀₅). En la Figura 3.9c se observa que la fracción de volumen para los “mesoporos grandes” tiende a aumentar a medida que aumenta el contenido de pDADMAC, tendencia que no se observa en el caso de los “mesoporos chicos”.

De esta manera, se concluye que para una relación $V_R/V_S > 2,3$, las partículas de sílice deberían llenarse por completo de resina, pero también cierta fracción de resina podría quedar fuera de la sílice, la cual puede ser estructurada por el pDADMAC para formar “mesoporos grandes”.

Para profundizar el estudio del efecto de la relación V_R/V_S y del pDADMAC sobre la DTP de los CM, se preparó una nueva serie la cual se denominó “P_xS₂₀”. Esta serie posee altos contenidos de sílice y una relación $V_R/V_S \approx 0,7$. Los resultados se muestran en la Figura 3.11a-c, en donde además se incluyó la muestra P₀₀S₂₀ con un lazo de histéresis simple y una DTP monomodal con un máximo alrededor de 9 nm. Como se puede observar en la Figura 3.11b, la presencia del polielectrolito catiónico tiene un efecto muy marcado sobre la DTP de esa serie.

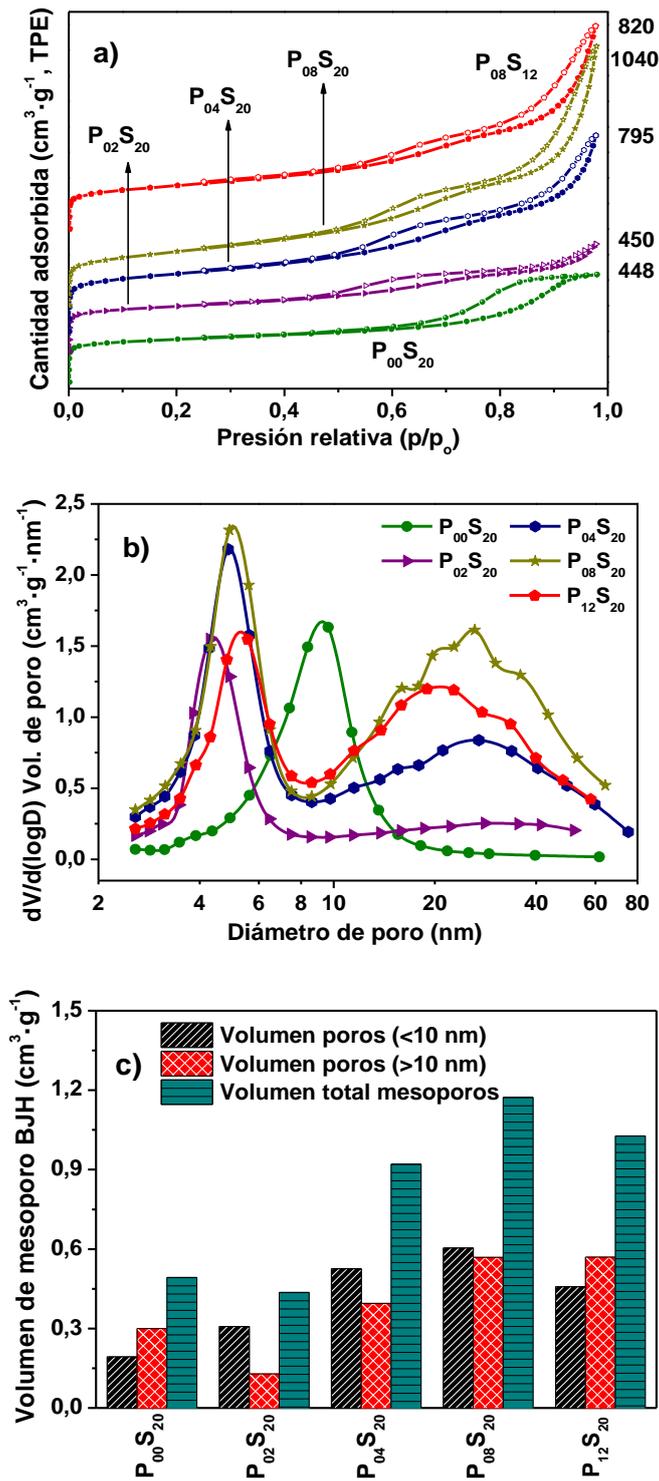


Figura 3.11. a) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K. Los valores a la derecha corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una $p/p_0=0,99$; b) DTP obtenida por el método BJH a partir de la rama de desorción; c) volumen de mesoporos para los carbonos de la serie " P_xS_{20} " incluido el $P_{00}S_{20}$.

Los “mesoporos chicos” con tamaño entre 4 y 6 nm se observan en todas las muestras de la serie “ P_xS_{20} ” cuando se incorporó pDADMAC en el medio de polimerización. En estas muestras, cuando $V_S > V_R$, la polimerización debería llevarse a cabo dentro de los poros de la sílice, ya que toda la resina podría llenarlos, y el pDADMAC se adsorbería en la superficie interna de la sílice sin que se bloqueen sus poros, afectando únicamente la formación de los “mesoporos chicos” del carbón. Debido a que la cantidad de pDADMAC en la serie “ P_xS_{20} ” aumenta desde la muestra $P_{02}S_{20}$ hasta la $P_{12}S_{20}$, pueden observarse dos lazos de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 3.11a), los cuales corresponden a los picos angostos entre 4-6 nm y a los picos anchos alrededor de 25 nm, en la DTP de la Figura 3.11b.

Es interesante notar que la distribución de tamaño de “poros grandes” en esta serie (Figura 3.11c) es menos uniforme respecto a las dos series anteriores, $P_{04}S_x$ y P_xS_{05} (Figura 3.5c y Figura 3.9c, respectivamente). Una explicación aceptable para este comportamiento es que, independientemente de la cantidad de pDADMAC presente en el medio de polimerización, cuando el volumen de resina es menor al volumen de la sílice, toda la resina penetra en los poros de la sílice llenando preferente y parcialmente los macroporos, como se intenta esquematizar en la Figura 3.12. Por lo tanto, después de la carbonización y remoción de la sílice, los huecos que se originaron como consecuencia del llenado parcial de la sílice con la resina (zonas blancas del esquema en la Figura 3.12) podrían contribuir al ensanchamiento de la distribución de tamaño de “poros grandes”, como se observa en la Figura 3.6b para la muestra $P_{04}S_{30}$, con una relación $V_R/V_S = 0,44$ (ver Tabla 3.1). Además, en esa misma figura puede apreciarse también que dicho ensanchamiento no ocurre para el caso de la muestra $P_{04}S_{10}$, debido probablemente a que la relación V_R/V_S (1,33) es superior al de la muestra $P_{04}S_{30}$, lo que implica que el volumen de resina es mayor al de sílice, y por tanto, sus poros se llenan completamente sin que queden huecos que contribuyan al ensanchamiento.

Continuando con el análisis de la serie P_xS_{20} , el volumen total de mesoporos aumenta abruptamente para las muestras $P_{04}S_{20}$, $P_{08}S_{20}$ y $P_{12}S_{20}$, con una contribución casi equivalente de “mesoporos chicos” y “mesoporos grandes”, probablemente como consecuencia de un cambio en la distribución de pDADMAC entre los mesoporos y macroporos dentro de la sílice.

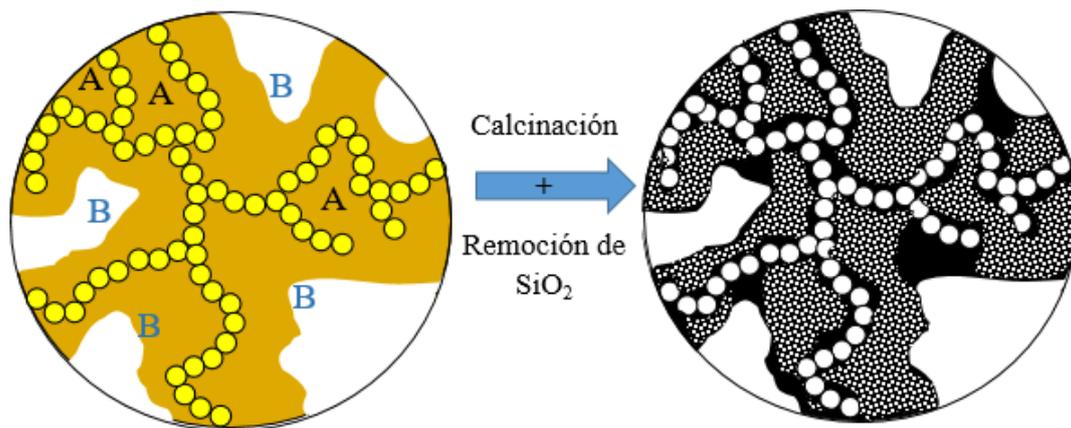


Figura 3.12. Esquema de la arquitectura de los carboneros mesoporosos bimodales con microporos. La cadena de esferas amarillas representa el conglomerado de nanopartículas de sílice, A y B las regiones de los meso y macroporos, ambos conectados a una estructura microporos representada por pequeños puntos.

Finalmente, se preparó un conjunto de muestras denominadas “P_xS_y”, donde la fracción de sílice y pDADMAC se varió simultáneamente, pero el contenido de este último fue menor al de la serie “P₀₄S_y” (ver Figura 2.1). La DTP y el volumen de los mesoporos de dichas muestras se presentan en la Figura 3.13a-b.

Como puede observarse, la DTP de la serie “P_xS_y” muestra una tendencia similar a la “P₀₄S_y”, pero los volúmenes de mesoporos totales son, en general, más bajos respecto a esta última serie. En la Figura 3.13a se puede observar una DTP monomodal con “mesoporos grandes” para la muestra P₀₃S₀₁, la cual tiene una relación $V_R/V_S = 11,35$, mientras que todas las demás muestras de la serie, tienen una relación $V_R/V_S < 3$, exhibiendo una DTP bimodal. Como era de esperar, los “mesoporos chicos” aumentan con el contenido de sílice, mientras que el tamaño de los “poros grandes” se afectó de manera apreciable por la adición de los AFP. La Figura 3.13b confirma que el volumen de “mesoporos chicos” aumenta con el contenido de sílice, lo que está en acuerdo con lo observado en la serie “P₀₄S_y”.

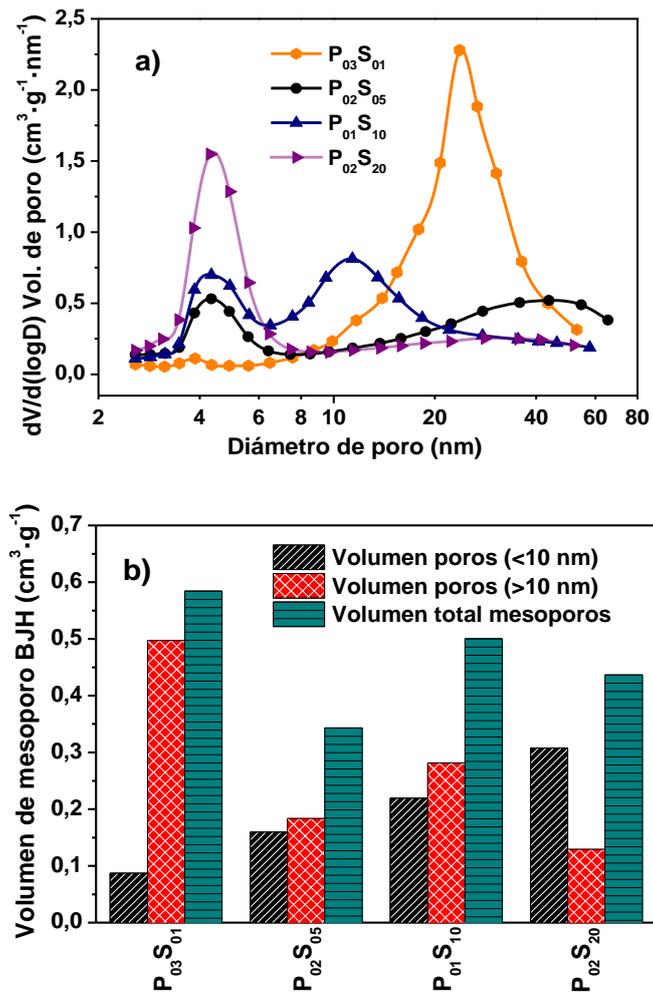


Figura 3.13. a) DTP obtenida por el método BJH (rama de desorción) y b) volumen de mesoporos para las muestras de carbón de la serie “ P_xS_y ”.

En resumen, el análisis realizado a diferentes muestras de CM en un amplio intervalo de V_R/V_S , modificando además la fracción másica pDADMAC/sílice, proporcionó información de utilidad necesaria para diseñar materiales con una DTP mono y bimodal deseada, siendo esta última posible únicamente al utilizar ambos AFP simultáneamente.

La sílice es un molde duro eficaz para producir carbones con mesoporos menores a 10 nm (“mesoporos chicos”), pero también contribuye con mesoporos grandes cuando la relación V_R/V_S es baja. Dicha contribución sería consecuencia del llenado parcial con resina de los poros de la sílice. El polielectrólito catiónico utilizado es un eficaz formador de mesoporos, pero el mecanismo de formación en presencia de sílice es más complicado de entender. El pDADMAC puede estabilizar la resina RF, pero también puede ser adsorbido sobre la superficie de las partículas de sílice. A altas concentraciones de pDADMAC, la resina se puede estabilizar fuera o dentro de los macroporos de sílice, formando poros con diámetro mayor a 10 nm. A medida

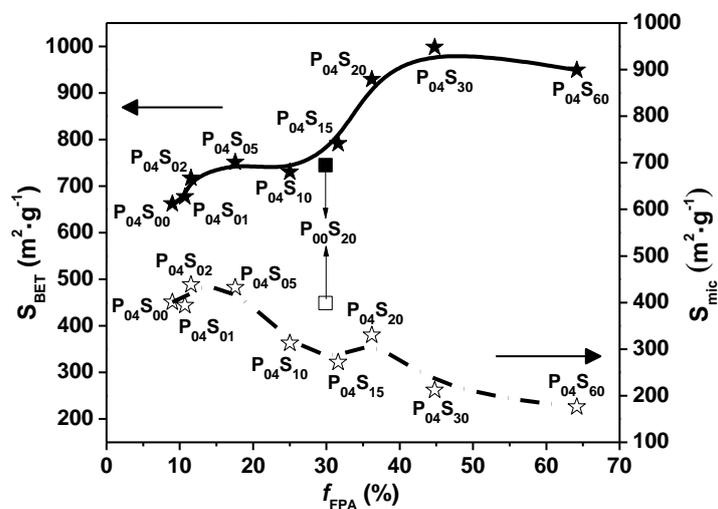
que aumenta el contenido de sílice y, por lo tanto, disminuye la relación de pDADMAC/sílice, el polímero puede penetrar en los poros de la sílice y, en consecuencia, ambos AFP contribuyen a la generación de mesoporos bimodales.

3.2.2 Efecto del contenido de SiO₂ y pDADMAC sobre el área superficial y volumen de poro

La Figura 3.14a-b muestra el ASE, la fracción de área superficial de los microporos, el volumen total de poro y el volumen de microporos en función de la fracción de masa de los AFP, definida como: $f_{AFP} = (m_{pDADMAC} + m_{Sílice}) / (m_{pDADMAC} + m_{Sílice} + m_{RF})$, para las muestras de carbón de las series “P₀₄S_y” y P₀₀S₂₀.

Los carbones obtenidos usando únicamente sílice o pDADMAC como AFP (muestras P₀₀S₂₀ y P₀₄S₀₀), tienen un área superficial total y de microporos alrededor de 700 m²·g⁻¹ y 400 m²·g⁻¹, respectivamente, mientras que su volumen total de poro es de aproximadamente 0,7 cm³·g⁻¹. El CM P₀₄S₀₀, obtenido únicamente con pDADMAC, tiene un ASE similar a las reportadas previamente [15,204], mientras que para el CM obtenido únicamente con sílice, como molde duro (P₀₀S₂₀), no hay mucha información en literatura.

En general, todas las muestras presentaron elevadas ASE con muy poca contribución de los microporos, y un gran volumen de poro a medida que se incrementó la cantidad de los AFP. Este resultado podría atribuirse a la generación de “mesoporos chicos” que tienen una mayor contribución al ASE en comparación con los “mesoporos grandes”, como se analizó en la sección 3.2.1.



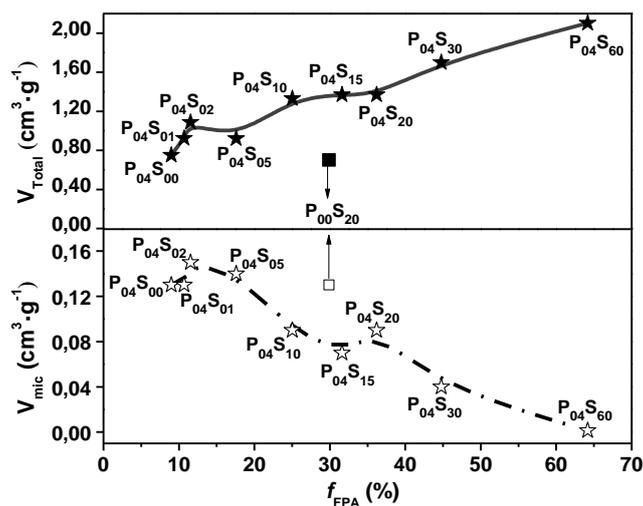


Figura 3.14. a) ASE y área superficial microporosa obtenida por el modelo t-plot; b) volumen total de poro y volumen de microporo para la serie “P₀₄S_y”. Por claridad, las series restantes no se incluyeron en el gráfico, los valores se pueden consultar en la Tabla 3.2.

Para la serie “P₀₄S_y”, el ASE aumenta a medida que se incrementa la fracción en masa de sílice, desde aproximadamente 700 m²·g⁻¹ para la muestra P₀₄S₀₀ hasta casi 1.000 m²·g⁻¹ para la muestra P₀₄S₃₀. Además, se puede observar una tendencia decreciente en el área superficial de microporos a medida que aumenta f_{AFP} . De este modo, cuando la f_{AFP} aumenta, la relación S_{mic}/S_{BET} disminuye desde 0,6 hasta 0,2. Para una mejor interpretación de los resultados, la Tabla 3.2 resume los valores obtenidos en función de la f_{AFP} para los distintos CM evaluados. En la Figura 3.14b se puede observar que el volumen total de poros aumenta al incrementar la f_{AFP} , alcanzando un valor de 2,10 cm³·g⁻¹ para la muestra P₀₄S₆₀, mientras que el volumen de microporo muestra una tendencia decreciente con el aumento de la f_{AFP} . En el anexo A se muestran los gráficos t-plot a partir de los cuales se terminó el volumen de microporo de los materiales P₀₄S₀₀, P₀₄S₀₅, P₀₄S₃₀ y P₀₀S₂₀.

Tabla 3.2. *Parámetros texturales de las distintas series de CM en polvo.*

Muestra	$f_{PFA-100}$	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{mic} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
P ₀₄ S ₀₀	8,99	662	401	0,75	0,46	0,13
P ₀₄ S ₀₁	10,69	677	394	0,92	0,56	0,13
P ₀₄ S ₀₂	11,53	717	438	1,09	0,61	0,15
P ₀₄ S ₀₅	17,58	751	432	1,10	0,39	0,14
P ₀₄ S ₁₀	25,03	730	313	1,33	0,78	0,09
P ₀₄ S ₁₅	31,62	791	272	1,37	0,76	0,07
P ₀₄ S ₂₀	36,20	929	330	1,37	0,77	0,09
P ₀₄ S ₃₀	44,78	998	212	1,70	1,03	0,04
P ₀₄ S ₆₀	64,17	950	176	2,10	1,50	0,02
<hr/>						
P ₀₀ S ₂₀	29,9	745	399	0,70	0,43	0,13
P ₀₂ S ₂₀	32,2	769	363	0,73	0,44	0,11
P ₀₈ S ₂₀	42,2	857	170	1,80	1,17	0,02
P ₁₂ S ₂₀	47,4	714	186	1,40	1,03	0,04
<hr/>						
P ₀₁ S ₁₀	18,5	732	402	0,80	0,50	0,13
<hr/>						
P ₀₂ S ₀₅	13,8	726	444	0,79	0,34	0,15
P ₀₆ S ₀₅	24,2	640	316	0,86	0,60	0,10
<hr/>						
P ₀₀ S ₀₂	4,6	580	340	0,34	0,16	0,11
<hr/>						
P ₀₃ S ₀₁	9,2	694	415	1,20	0,58	0,14

Los carbones preparados con baja f_{AFP} mostraron volúmenes de microporos elevados (alrededor de 0,13-0,15 $cm^3 \cdot g^{-1}$), que disminuyen (hasta 0,02 $cm^3 \cdot g^{-1}$) a medida que aumenta la f_{AFP} , mientras que la relación V_{mic}/V_{total} disminuye desde 0,17 a casi un valor despreciable de 0,01. En comparación, los xerogeles de CM obtenidos por procedimientos similares (síntesis sol-gel y secado en un horno de convección de aire) mostraron una relación V_{mic}/V_{total} comparable, alrededor de 0,15 [205]. En el caso de carbones monolíticos mesoporosos obtenidos utilizando únicamente pDADMAC [23] o F127 [58] como agentes estructurantes, la relación V_{mic}/V_{total} es de 0,10 y 0,24, respectivamente. Además, la DTP de la Figura 3.15,

muestra un pico en 1,1 nm en la región de microporos, que no se desplaza con los cambios de f_{AFP} , o con el AFP utilizado en la síntesis. Cabe señalar además que el tamaño de microporo obtenido a partir del modelo 2D-NLDFT (“*Two-Dimensional Nonlocal Density Functional Theory*”) para las muestras de la Figura 3.15, es muy similar al reportado en la Tabla 3.2, suponiendo poros cilíndricos.

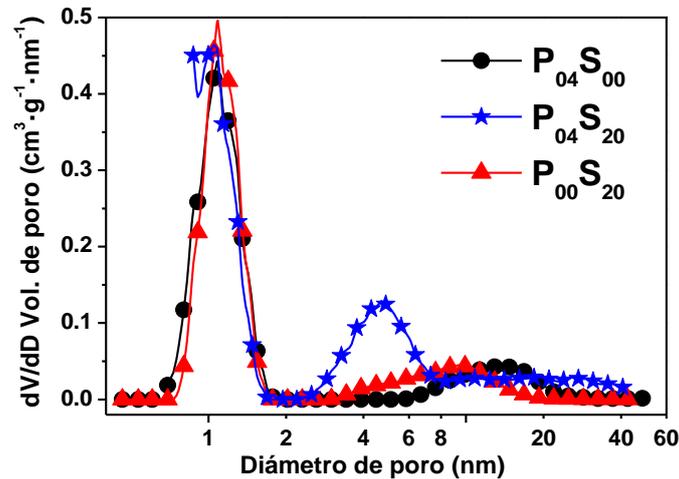


Figura 3.15. DTP obtenida por el modelo 2D-NLDFT para diferentes muestras de carbón.

Este resultado es una característica importante en la preparación de CM con estructura jerárquica de poros para ciertas aplicaciones. Por lo tanto, una elevada área superficial con bajo contenido de microporos en los CM utilizados como soporte de catalizadores (que involucra una fase líquida) ofrecen una mejor dispersión del catalizador con buena accesibilidad de reactivos y productos [98,206].

3.3 Análisis termogravimétrico

Para determinar la estabilidad térmica de los CM, las muestras P₀₄S₀₀, P₀₀S₂₀ y P₀₄S₃₀ se analizaron por termogravimetría en atmósfera de aire. Como se muestra en la Figura 3.16, todos los carbones presentan una pérdida entre 5% y 10% m/m de agua cuando se calientan hasta 100 °C, mostrando una excelente estabilidad térmica hasta una temperatura cercana a los 500 °C (muestras P₀₄S₀₀, P₀₀S₂₀) y 400 °C (muestra P₀₄S₃₀). La disminución de la temperatura de oxidación para esta última muestra puede deberse a su estructura más abierta, la cual favorece una mayor difusión de aire hacia el interior de la misma. Teniendo en cuenta que las principales aplicaciones para estos materiales son en el tratamiento de agua, soporte de

catalizadores, electrodos para SC o electrodos para cátodos en baterías Li-aire, las cuales operan a temperaturas moderadas ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), la estabilidad térmica de los CM sintetizados en este trabajo puede considerarse aceptable para su utilización en dichas aplicaciones.

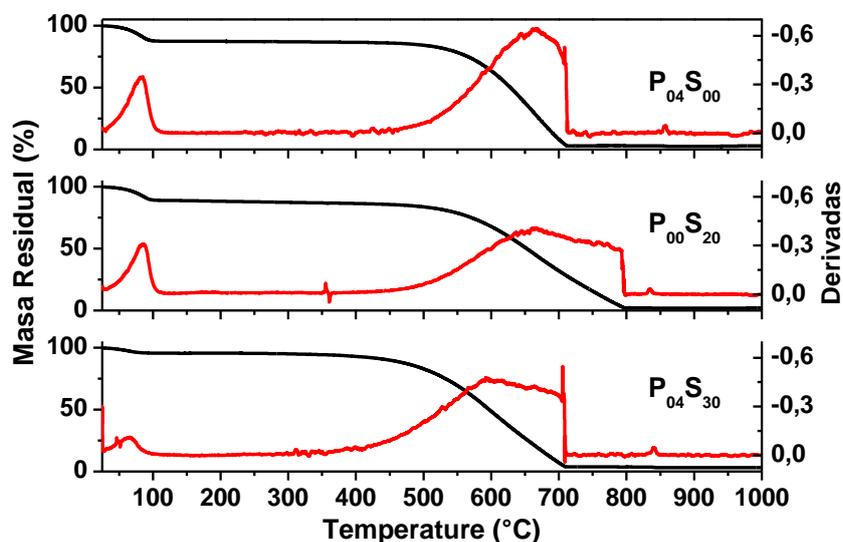


Figura 3.16. Termogramas (líneas negras) y derivadas (líneas rojas) correspondientes a las muestras de carbón mesoporoso $P_{04}S_{00}$, $P_{00}S_{20}$, y $P_{04}S_{30}$.

3.4 Microestructura de los carbones mesoporosos

3.4.1 Análisis por espectroscopia Raman y DRX

Para determinar la microestructura de los CM, las muestras $P_{04}S_{00}$, $P_{04}S_{01}$, $P_{04}S_{05}$, $P_{04}S_{15}$ y $P_{04}S_{30}$ se analizaron mediante espectroscopia Raman y DRX. La Figura 3.17 muestra los espectros Raman y las curvas de deconvolución obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales utilizando la función pseudo-Voigt descrita en el apartado 2.2.4. Los parámetros obtenidos del ajuste se resumen en la Tabla 3.3.

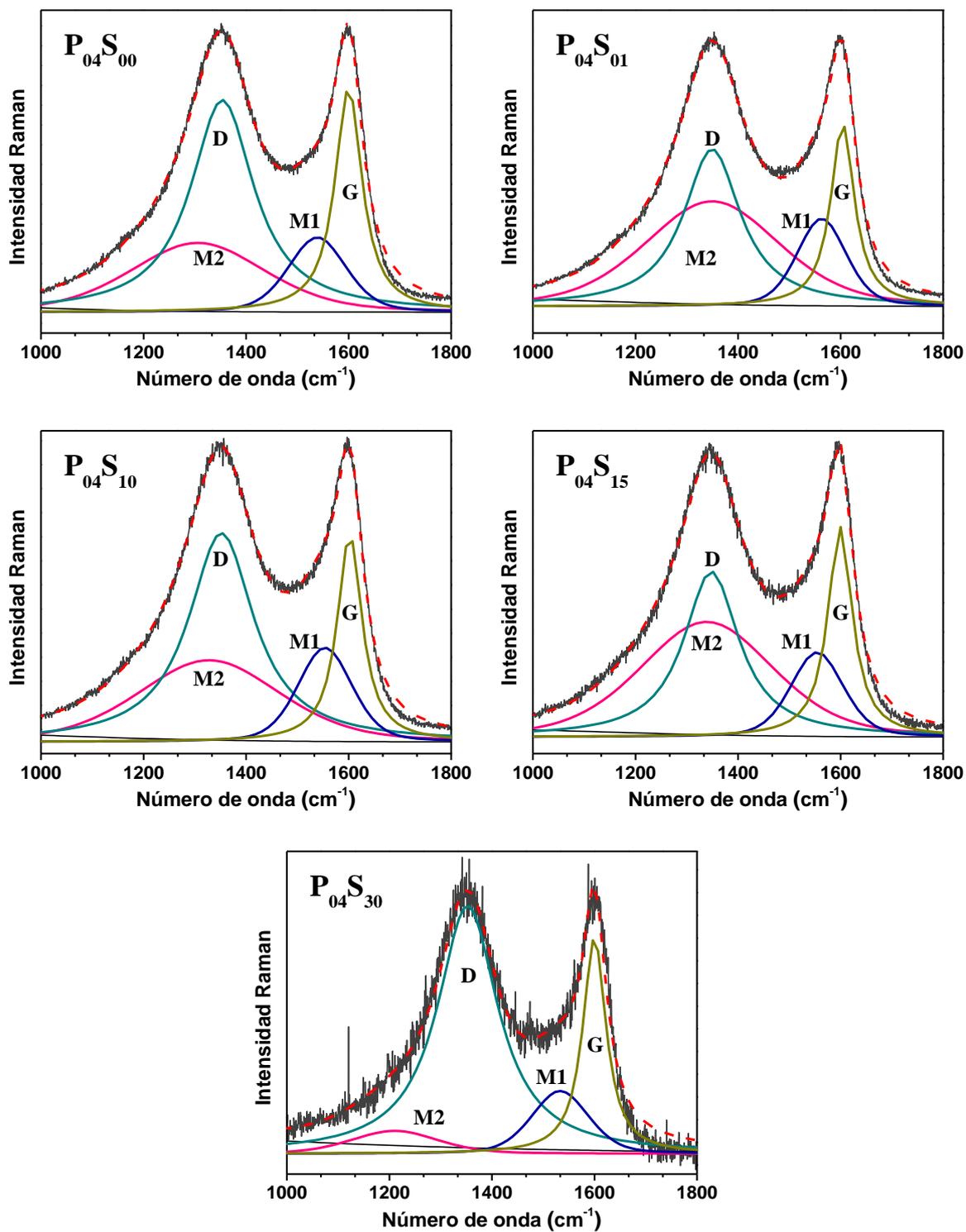


Figura 3.17. Espectros Raman de diferentes muestras de carbón con sus respectivas curvas de deconvolución. Las líneas rojas discontinuas corresponden a los valores acumulativos de las bandas de ajuste.

Como puede observarse, todos los espectros muestran las bandas G y D características de los carbones altamente desordenados [207–210]. Ferrari y Robertson mostraron que la banda G

presenta una simetría E_{2g} y está asociada a la vibración en el plano (“*in-plane bond-stretching*”) de los enlaces C-C sp^2 de las hojas hexagonales de grafeno [211]. En las muestras analizadas esta banda aparece típicamente en la región correspondiente a los carbones grafiticos ($\sim 1.600\text{ cm}^{-1}$) [212]. La banda D presenta una simetría A_{1g} , la cual es prohibida en el grafito estructuralmente perfecto, volviéndose activa en presencia de desorden estructural. Este modo dispersivo está estrictamente relacionado con la presencia de anillos aromáticos de seis miembros (*sixfold aromatic rings*) y al grado de desorden estructural del material [211]. De acuerdo con Li *et. al.* [210], dos bandas adicionales (M1 y M2) son necesarias para un ajuste apropiado de los espectros Raman en carbones “duros”. La banda ancha M2 generalmente está asociada a la degradación pirolítica del carbón, mientras que la banda M1 se atribuye a la presencia de estructuras conglomeradas de anillos aromáticos (*condensed aromatic rings*) [213,214]. Esta banda también ha sido atribuida a defectos de carbones tetraédricos fuera de los planos que constituyen a las capas aromáticas [208,209]. Asimismo, se ha establecido que la relación de los valores integrales de la banda D y G - I_D/I_G e $I_D/(I_D+I_G)$ - son un excelente parámetro para conocer el grado de desorden estructural del “carbón duro” [212]. En el caso de los CM preparados en esta Tesis, ambas relaciones no muestran ninguna dependencia significativa con las condiciones de síntesis, indicando que todas las muestras son “carbones duros” con el mismo grado de desorden estructural (Tabla 3.3)

Tabla 3.3. *Parámetros obtenidos a partir de las deconvoluciones de los espectros Raman para distintas muestras de CM.*

Muestra	V_R/V_S	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	I_D/I_G	$I_D/(I_D+I_G)$
P ₀₄ S ₀₀	∞	1354	1600	2,21	0,69
P ₀₄ S ₀₁	13,37	1349	1604	2,07	0,67
P ₀₄ S ₀₅	2,68	1352	1602	2,67	0,73
P ₀₄ S ₁₅	0,87	1348	1599	1,79	0,64
P ₀₄ S ₃₀	0,44	1350	1604	2,19	0,69

Para complementar los resultados de espectroscopia Raman y realizar un análisis más exhaustivo de la microestructura de los CM, se analizaron los patrones de DRX de las mismas muestras. La Figura 3.18 muestra que todos los CM presentan picos muy anchos alrededor de

23° y 43°, identificados como la difracción (002) y (100) de las láminas de grafito, respectivamente, típicas de los carbones altamente desordenados [215,216].

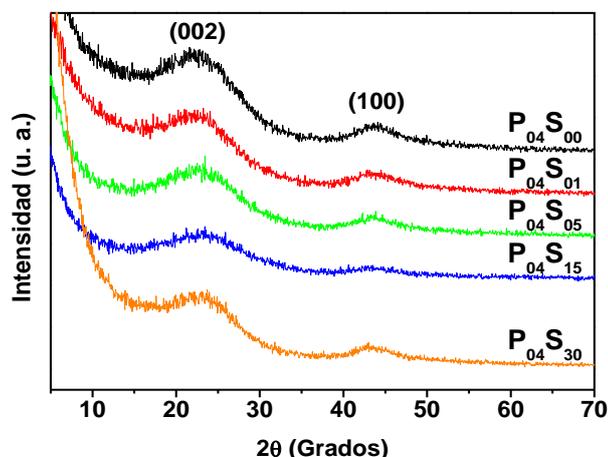


Figura 3.18. Patrones de DRX para diferentes muestras de CM en polvo.

Como se puede observar, a medida que disminuye la relación V_R/V_S la posición del pico de difracción (002) sufre un ligero desplazamiento hacia mayores ángulos. Este desplazamiento se refleja en una pequeña disminución del espaciado interlaminar de las láminas de grafito (d_{002}), de 0,392 nm a 0,376 nm (ver Tabla 3.4). Lo más interesante de este resultado es que muestra una expansión de la distancia interlaminar del grafito con relación a la del grafito ($d_{002} = 0,335$) [216], siendo estos materiales posibles candidatos para la intercalación electroquímica no solo del litio, sino también de sodio y potasio [15,17]. Las propiedades de intercalación en estos materiales son actualmente tema de estudio en el grupo de trabajo, pero fuera del alcance de este trabajo de Tesis.

Tabla 3.4. Parámetros estructurales de los carbones “duros” obtenidos por DRX.

Muestra	V_R/V_S	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_c/d_{002}	R	L_a (nm)
P ₀₄ S ₀₀	∞	0,392	0,96	2,4	1,78	3,45
P ₀₄ S ₀₁	13,37	0,388	1,05	2,7	1,73	2,95
P ₀₄ S ₀₅	2,68	0,385	0,94	2,5	1,96	3,53
P ₀₄ S ₁₅	0,87	0,377	0,89	2,4	1,95	3,61
P ₀₄ S ₃₀	0,44	0,376	1,19	3,2	1,74	3,45

Los carbones “duros” usualmente contienen en su microestructura apilamientos paralelos de láminas de grafito de pequeña longitud, típicamente en el intervalo de una a tres láminas (ver Capítulo 1). Con el propósito de caracterizar las propiedades de los apilamientos en nuestros

materiales, se calculó un parámetro empírico “ R ” introducido por primera vez por Dahn y colaboradores [215,216], definido como la relación entre la intensidad total y el fondo en la posición del pico de Bragg (002).

En un carbón “duro” ideal, compuesto microestructuralmente solo por láminas de grafeno (sin apilamientos), R alcanza su valor más bajo posible ($R = 1$), y este aumenta a medida que disminuye la fracción de una sola lámina de grafeno. En la Tabla 3.4 se observa que todas las muestras analizadas tienen valores de R muy similares, con un valor promedio de $R = 1,83 \pm 0,11$.

De acuerdo con Dahn *et. al.* [215,216], los valores de R que se obtienen para los CM sintetizados en esta Tesis, corresponden a materiales con una fracción microestructural de láminas de grafeno simples de aproximadamente 40%. Conforme a estos resultados, aunque la relación de sílice y resina RF cambian, la fracción total de capas individuales de grafeno en el material es prácticamente la misma. Esta misma conclusión se obtiene al analizar los valores del tamaño de los apilamientos de láminas de grafeno (L_c). En la Tabla 3.4 se puede observar que a medida que la proporción de Sipernat 50[®] aumenta, L_c no cambia significativamente.

Para estimar la cantidad empírica promedio de capas de grafeno apiladas en los materiales sintetizados, se dividió el valor de L_c entre la distancia interplanar d_{002} . Como se muestra en la Tabla 3.4, el valor promedio que se obtuvo para todas las muestras analizadas es de $2,6 \pm 0,3$ capas de grafeno, confirmando lo señalado anteriormente. Además, los resultados evidencian que el tamaño de las cristalitas de grafito en el plano, calculado a partir del pico de Bragg (100), presentan valores similares con un promedio de $3,40 \pm 0,26$ nm.

Los patrones SAXS que se obtuvieron para las muestras P₀₄S₀₀ (tamaño de poro ~ 15 nm), P₀₄S₆₀ (tamaño de poro ~ 5 nm y ~20 - 40 nm) y P₀₀S₂₀ (tamaño de poro ~ 5 nm), en función del vector de dispersión, se muestra en la Figura 3.19. La dispersión de rayos X se debe a las diferencias en la densidad electrónica entre los espacios vacíos (poros) y los agregados de carbón en la matriz. La intensidad dispersada decae monótonamente en todo el intervalo de q , indicando una distribución aleatoria de la dispersión, similar a la que se observa en otros materiales de carbón amorfos [217,218].

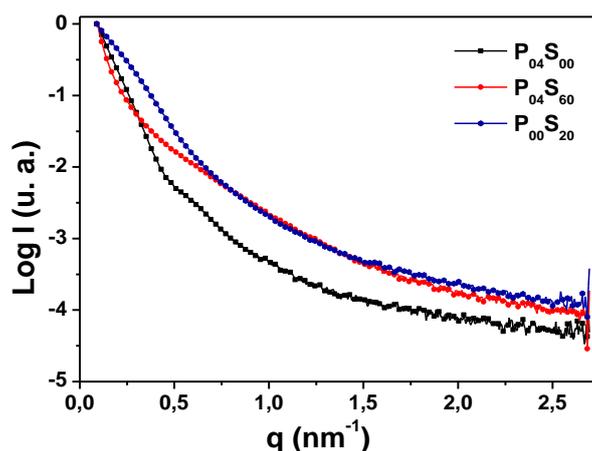


Figura 3.19. Patrones de SAXS: intensidad dispersada en función del módulo del vector de dispersión para diferentes muestras de carbón.

Usando la aproximación de Guinier, que relaciona la intensidad $I(q)$ del patrón de dispersión con el radio de giro del centro de dispersión, R_g , válida para $q \cdot R_g < 1.2$,

$$\ln I(q) = -\frac{R_g^2}{3} \cdot q^2 + \ln I_0 \quad (3.2)$$

obtenemos valores de R_g de 8,9, 11,2, y 6,7 nm para las muestras $P_{04}S_{00}$, $P_{04}S_{60}$, y $P_{00}S_{20}$, respectivamente. Considerando que estos radios de giro corresponden al promedio de la distribución de tamaño de partícula (ver, Figura 3.4) es razonable asignar dichas dimensiones a las partículas de carbón.

3.5 Química superficial de los carbones mesoporosos

Para determinar la densidad de carga superficial de los CM y la naturaleza química de los grupos funcionales en superficie, se realizaron titulaciones Boehm [219] con las muestras de carbón $P_{04}S_{00}$, $P_{04}S_{30}$ y $P_{00}S_{20}$ sin sílice, dichas titulaciones se describen en la sección 2.2.7. Es importante mencionar que un análisis, por la técnica de fluorescencia de rayos X, sobre la muestra de carbón en polvo $P_{04}S_{30}$ antes y después del tratamiento con NaOH, demostró que más del 99% de la sílice fue removida de la matriz carbonosa. El bajo contenido de sílice detectado por esta técnica se debe probablemente a la inaccesibilidad de la solución de NaOH para su disolución, por lo que el tratamiento alcalino al que se sometieron las muestras de carbón puede considerarse eficiente para la remoción de SiO_2 , y el bajo contenido detectado no es una variable que altere la determinación de los grupos funcionales.

En la Tabla 3.5 se resumen las concentraciones (n_{CSF} y ρ_{CSF}) de los tres grupos funcionales analizados. De acuerdo con estos valores, las concentraciones de los grupos funcionales obtenidas para cada muestra de carbón no presentan diferencias significativas entre ellas.

Los grupos funcionales que predominan mayoritariamente en las muestras de carbón son los grupos fenólicos (~ 55%), debido a que los carbones se prepararon con la misma cantidad de resina RF como precursor y, en consecuencia, grupos fenólicos podrían permanecer en la matriz del carbón aun después de la carbonización a 1.000 °C. Asimismo, se observa en todas las muestras una menor cantidad de grupos carboxílicos (~ 35%) y lactónicos (~10%), similares a las reportadas previamente para carbones sintetizados a partir de resorcinol [220]. Además, como se observa en la Tabla 3.5, los materiales poseen una concentración total de grupos superficiales de $\approx 0,29 \pm 0,021 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, que está en acuerdo con valores reportados para materiales de carbón similares [220]. Esta concentración superficial es aproximadamente equivalente a un grupo funcional cada 5 nm² que, en caso de estar ionizados, harían una contribución moderada a la densidad de carga.

Tabla 3.5. Grupos funcionales superficiales obtenidos por titulación Boehm para diferentes muestras de CM en polvo.

		Fenólicos	Lactónicos	Carboxílicos	Totales
P ₀₄ S ₀₀	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	113 ± 3	14 ± 2	80 ± 3	207 ± 8
	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	0,17 ± 0,04	0,021 ± 0,001	0,12 ± 0,04	0,31 ± 0,08
	%	55%	7%	38%	
P ₀₄ S ₃₀	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	166 ± 4	14 ± 2	87 ± 3	267 ± 9
	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	0,17 ± 0,04	0,014 ± 0,001	0,09 ± 0,04	0,27 ± 0,08
	%	62%	5%	33%	
P ₀₀ S ₂₀	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	117 ± 3	18 ± 2	94 ± 3	229 ± 8
	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	0,15 ± 0,04	0,024 ± 0,001	0,13 ± 0,04	0,30 ± 0,08
	%	51%	8%	41%	

Los resultados de las medidas de potencial zeta, ζ , para la muestra P₀₄S₁₀ se muestra en la Figura 3.20. En ella se observa que el punto isoeléctrico de las partículas de carbón se encuentran a valores de pH en el intervalo de 3,1-3,8, (dependiendo del electrolito), que es un valor cercano al que se obtiene para CM que tienen una gran cantidad de grupos carboxílicos (pKa ~ 4-5) y fenólicos (pKa ~ 10), en comparación con los grupos carbonilos (pKa ~ 16-20)

[221]. Utilizando la siguiente ecuación, válida para $1 \kappa a < 200$ [222], se puede calcular la densidad de carga superficial, σ_ζ :

$$\sigma_\zeta = \varepsilon \frac{kT}{ze} \kappa \left[2 \sinh\left(\frac{z\zeta}{2}\right) + \frac{4}{\kappa a} \tanh\left(\frac{z\zeta}{4}\right) \right] \quad (3.3)$$

donde κ es la inversa de la distancia de Debye ($\sim 1,04 \text{ nm}^{-1}$ en KCl 1 mM), a el tamaño de partícula ($\sim 100 \text{ nm}$), z la carga del ion y ε la permitividad del medio. A partir del potencial zeta en KCl 1mM ($\sim -30 \text{ V}$) podemos estimar $\sigma_\zeta \approx 0,24 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$, la cual es bastante consistente con los resultados que se obtuvieron de las titulaciones.

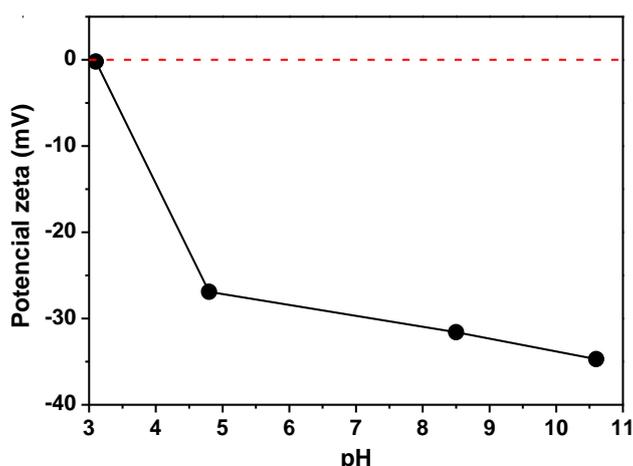


Figura 3.20. Potencial zeta para la muestra P₀₄S₁₀ en función del pH en una solución acuosa 1 mM de KCl.

3.6 Transporte de sales de litio en carbones mesoporosos monolíticos, efecto del tamaño de poro

Las baterías de Li-aire se basan en la utilización de litio metálico en el ánodo y materiales que permitan reducir el oxígeno del aire en el cátodo, como se muestra en la Figura 3.21. Durante la descarga, el litio metálico del ánodo se oxida liberando iones Li^+ al electrolito, mientras que sobre el cátodo el O_2 del aire ingresa a través de un material poroso, se disuelve en el electrolito que embebe al poro y se reduce en la superficie del mismo. Cuando se utiliza un electrolito no acuoso adecuado, se forma O_2^{-2} , el cual se combina con los iones Li^+ para formar como producto final Li_2O_2 , el cual precipita en los poros del cátodo. La carga de la batería, por otro lado, implica la oxidación del Li_2O_2 para formar nuevamente Li^+ y O_2 [223].

En el caso de un electrolito acuoso, durante la descarga los iones Li^+ se combinan con los OH^- para formar LiOH , para después oxidarse durante la carga [224].

La reacción catódica es clave para el desarrollo de estas baterías, ya que gobierna la capacidad y recargabilidad de las mismas. La reducción de oxígeno, como se mencionó, produce Li_2O_2 , que es insoluble y no conductor. Además, generan depósitos sólidos que bloquean los poros del sustrato catódico, disminuyendo la superficie electroquímicamente activa y dificultando la llegada del oxígeno a los sitios de reacción [225]. Por ello, uno de los desafíos más importantes para una batería de Li-aire es el desarrollo de un cátodo que ofrezca una alta área superficial y adecuada distribución de tamaño de poro que permita una difusión eficiente del oxígeno y de iones Li^+ .

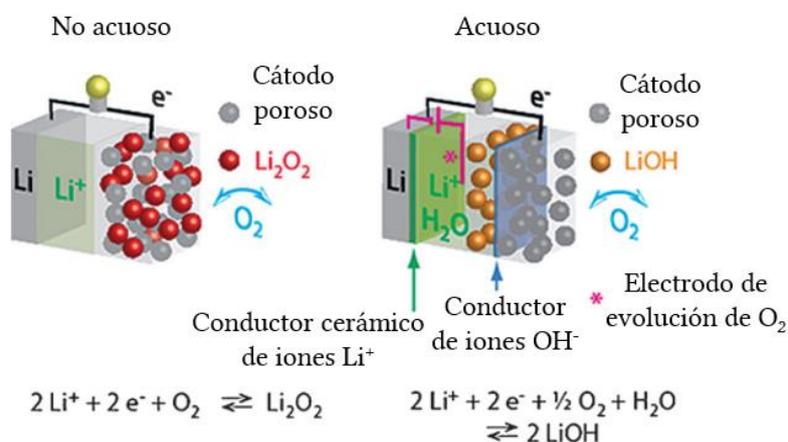


Figura 3.21. Representación esquemática de una celda de litio-aire acuosa y no acuosa.

Adaptación: [224]

En este contexto, el análisis de las medidas de transporte de sales de litio en CM propuesto en esta Tesis es importante para comprender el efecto de la distribución de tamaño de mesoporos y química superficial del carbón sobre la difusión de los iones de litio, logrando así determinar las propiedades óptimas del carbón que mejoren el desempeño de las baterías de Li-aire.

3.6.1 Propiedades texturales y química superficial

El transporte de sales de litio se analizó considerando las siguientes muestras de CM monolíticos: M-P₀₂S₁₅, M-P₀₆S₀₀ y M-P₀₆S₁₅. La Figura 3.22a y c muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales tratados con una solución acuosa de NaOH (a) y

HF (c). Asimismo, se muestran sus respectivas DTP obtenidas a partir de la rama de desorción utilizando el modelo BJH (Figura 3.22b y d).

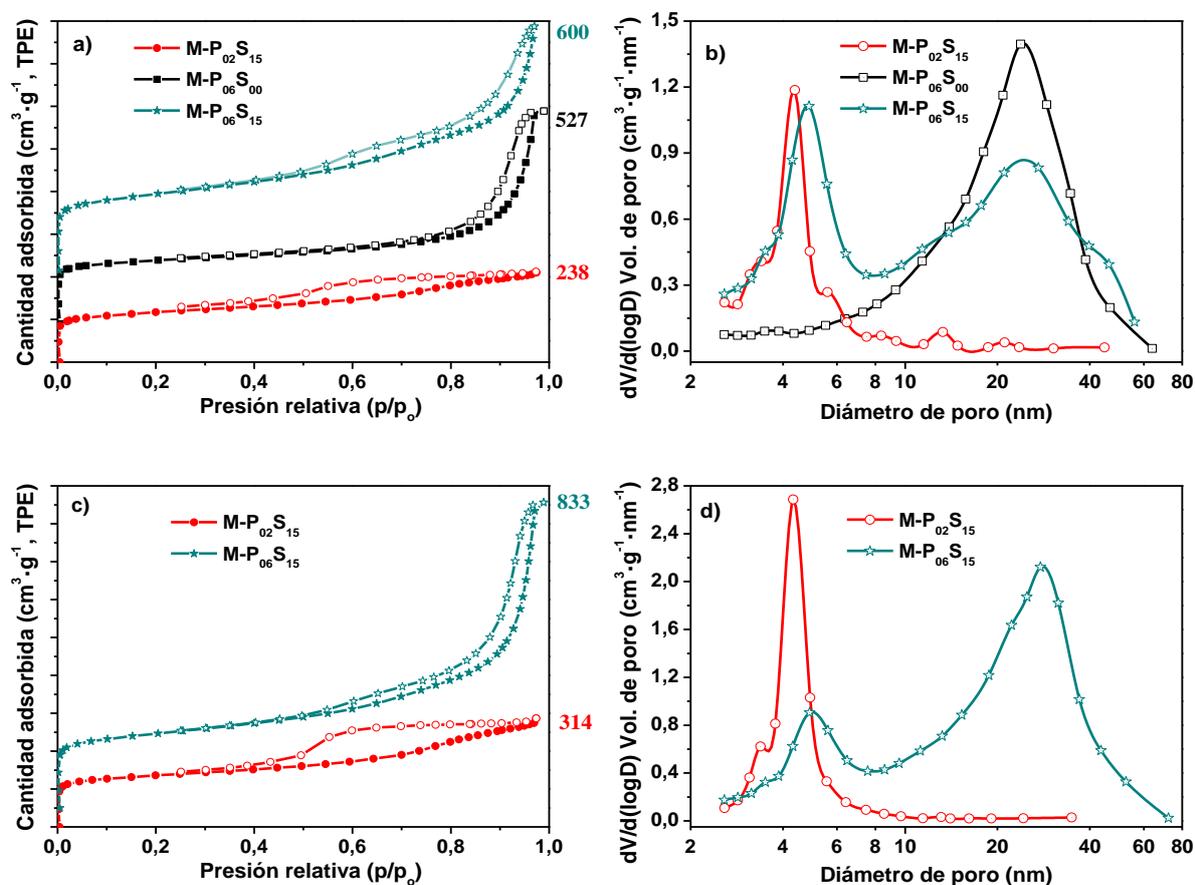


Figura 3.22. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y DTP para las diferentes muestras de carbón tratadas con NaOH (a, b) y HF (c, d). Los valores a la derecha de las isothermas corresponden a la cantidad de gas adsorbido a una $p/p_o=0,99$.

En las isothermas de la Figura 3.22a y c se observa que todas las muestras de carbón presentan un lazo de histéresis por encima de una $p/p_o \approx 0,4$, característico de materiales mesoporosos. De acuerdo con la IUPAC [197] la muestra de carbón M-P₀₆S₀₀ presenta una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis H1. Además, posee una DTP monomodal con un pico ancho centrado alrededor de 25 nm (Figura 3.22b). El carbón M-P₀₂S₁₅, tratado con NaOH y HF (Figura 3.22a y c), al igual que el carbón en polvo P₀₀S₀₂ discutido en este capítulo (ver Figura 3.9), muestra un lazo de histéresis más pronunciado alrededor de una $p/p_o = 0,5$ debido posiblemente a la evaporación producida por cavitación, por lo que no se recomienda usar la rama de desorción para determinar la DTP en muestras con poros chicos [203], pero de igual manera alguna información útil puede obtenerse de ella. En la Figura 3.22b y d puede observarse que el carbón M-P₀₂S₁₅ presenta una DTP monomodal con un poro estrecho centrado alrededor de 4 nm. En

la Tabla 3.6, que resume los parámetros texturales de estos CM monolíticos, se observa que el porcentaje de volumen de microporos (respecto al volumen total de poro) para el carbón M-P₀₂S₁₅ tratado con NaOH y HF es de 26% y 23%, respectivamente.

Tabla 3.6. Parámetros texturales de diferentes CM monolíticos. $V_{mes} < 8 \text{ nm}$ y $V_{mes} > 8 \text{ nm}$ corresponden a los mesoporos “chicos” y “grandes”.

Muestras	DTP (nm)	S_{BET} m ² g ⁻¹	V_{total} cm ³ g ⁻¹	V_{mic} cm ³ g ⁻¹	% V_{mic}	V_{mes} cm ³ g ⁻¹	$V_{mes} < 8 \text{ nm}$	$V_{mes} > 8 \text{ nm}$
M-P ₀₂ S ₁₅ _NaOH	5	521	0,38	0,10	26	0,21	68%	32%
M-P ₀₆ S ₀₀ _NaOH	25	636	0,82	0,15	18	0,50	2%	98%
M-P ₀₆ S ₁₅ _NaOH	5/25	767	1,21	0,10	8	0,66	9%	91%
M-P ₀₂ S ₁₅ _HF	5	589	0,56	0,13	23	0,20	83%	17%
M-P ₀₆ S ₁₅ _HF	5/25	832	1,29	0,12	9	0,84	6%	94%

A diferencia de los CM monomodales (M-P₀₂S₁₅ y M-P₀₆S₀₀), el carbón M-P₀₆S₁₅ tratado con NaOH y HF, muestra una isoterma de adsorción-desorción de N₂ con dos lazos de histéresis (Figura 3.22a, c), lo cual es indicativo de una estructura mesoporosa bimodal bien desarrollada. Esto está en acuerdo con la DTP bimodal que se muestra en la Figura 3.22b y d, con dos picos bien definidos centrados alrededor de 5 y 25 nm. Al igual que los CM en polvo, se seleccionó arbitrariamente un tamaño de poro (8 nm) para distinguir en la DTP los mesoporos “grandes” y “chicos”. La Tabla 3.6 muestra que los porcentajes de volumen de microporo y mesoporos por debajo de 8 nm respecto al volumen de poro total, son menores al 10 % para las muestras de carbón M-P₀₆S₁₅ tratadas con NaOH y HF.

Al igual que los CM en polvo, la química superficial de las muestras de carbón M-P₀₆S₁₅ tratadas con NaOH y HF se determinó mediante titulaciones Boehm. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.7 donde puede observarse que los grupos funcionales predominantes en las dos muestras analizadas corresponden a grupos fenólicos con 76% y 67% para los carbones tratados con NaOH y HF, respectivamente. Estos resultados son coherentes con los obtenidos para carbones en polvo, ya que ambos materiales se prepararon a partir de la misma cantidad de resina RF como precursor. Sin embargo, los porcentajes de grupos fenólicos en los CM monolíticos son ligeramente mayores a los obtenidos para los carbones en polvo ($\approx 56\%$). Esto puede deberse a la diferencia de temperatura a la que se llevó a cabo la carbonización de los precursores, siendo en el caso de los carbones monolíticos una temperatura menor (900 °C), por lo que una mayor cantidad de grupos fenólicos remanentes quedaron sobre la superficie del

material, como se ha observado en otros trabajos donde sintetizaron CM a diferentes temperaturas de carbonización mediante un método similar al propuesto en este trabajo [220]. Por otro lado, los grupos lactónicos presentes en los carbones monolíticos representaron cerca del 22% para ambos tratamientos, siendo los grupos carboxílicos los que menor porcentaje mostraron, con apenas 2% y 12% para los carbones tratados con NaOH y HF, respectivamente. A diferencia de los CM en polvo, los grupos carboxílicos son los que menos contribuyen a la carga superficial de los CM monolíticos. Sin embargo, la mayor diferencia en la química superficial de los carbones monolíticos sometidos a diferentes tratamientos se encuentra en la densidad de carga superficial total, la cual es 30% mayor para los carbones tratados con NaOH ($0,20 \mu\text{moles}\cdot\text{m}^2$) en comparación con los tratados con HF ($0,14 \mu\text{moles}\cdot\text{m}^2$).

Tabla 3.7. Grupos funcionales superficiales obtenidos por titulación Boehm para diferentes muestras de CM monolíticos.

		Fenólicos	Lactónicos	Carboxílicos	Totales
M-P ₀₆ S ₁₅ NaOH	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	115 ± 4	34 ± 3	3 ± 1	151 ± 7
	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$0,15 \pm 0,03$	$0,044 \pm 0,004$	$0,004 \pm 0,002$	$0,20 \pm 0,04$
	%	76%	22%	2%	
M-P ₀₆ S ₁₅ HF	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	77 ± 4	24 ± 2	14 ± 2	115 ± 8
	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$0,09 \pm 0,02$	$0,029 \pm 0,004$	$0,016 \pm 0,002$	$0,14 \pm 0,03$
	%	67%	21%	12%	

Los resultados del potencial zeta en función del pH para la muestra de carbón M-P₀₆S₁₅ son similares a los obtenidos con el CM en polvo P₀₄S₁₀ (ver sección 3.5). Del análisis se determinó que el punto isoeléctrico, para ambas muestras de carbón, se encuentra a un pH = 3,1 y el potencial zeta al pH de trabajo ($\approx 5,5$) se encuentra a ≈ -28 mV (Figura 3.20). En base a este resultado se concluye que puede haber una contribución significativa de la carga negativa sobre la superficie del carbón en el transporte de carga. Considerando la ecuación 3.3 descrita en la sección 3.5 para los CM en polvos, se determinó una $\sigma_{\zeta} \approx 0,24 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ para el carbón M-P₀₆S₁₅, la cual está en sintonía con los resultados obtenidos a partir de las titulaciones Boehm (Tabla 3.7).

3.6.2 Difusión de LiCl en medio acuoso

La Figura 3.23 muestra la variación temporal de la concentración de electrolito en el seno de la solución (ver sección 2.2.8), luego del agregado de los carbones al solvente, para las muestras M-P₀₆S₁₅, M-P₀₆S₀₀ y M-P₀₂S₁₅ tratadas con NaOH. Es importante enfatizar que la concentración depende tanto de la masa de carbón como del agua colocada en la celda de conductividad. En consecuencia, la información relevante obtenida de este análisis no es el valor de la concentración final (c_f), sino la dependencia de la concentración medida con el tiempo.

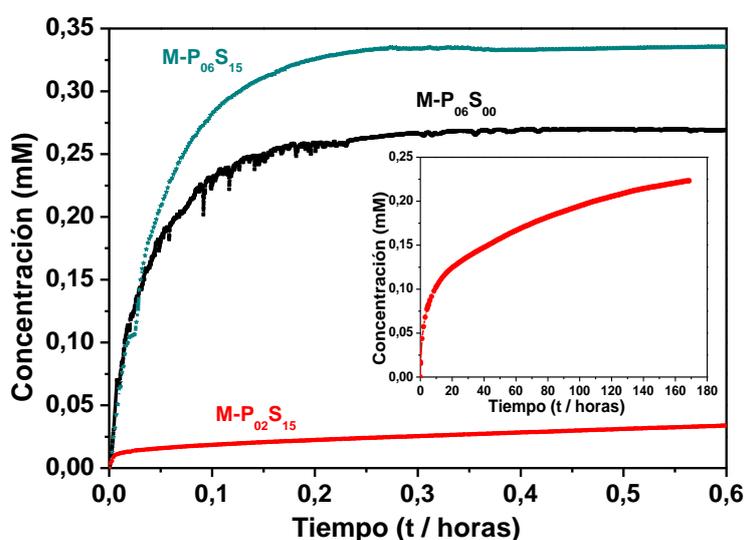


Figura 3.23. Variación de la concentración de LiCl en función del tiempo para diferentes muestras de CM monolíticos tratadas con NaOH.

Como se puede observar, la dependencia de la concentración de LiCl con el tiempo para las muestras M-P₀₆S₀₀ y M-P₀₆S₁₅ es similar, mientras que la para muestra M-P₀₂S₁₅ la variación de la concentración con el tiempo es notablemente más lenta. Esto puede interpretarse en términos de las DTP que se muestran en la Figura 3.22b, donde se aprecia que tanto la muestra de carbón M-P₀₆S₀₀ como la M-P₀₆S₁₅ tienen poros de 25 nm de diámetro. Sin embargo, el CM M-P₀₆S₀₀ posee una DTP monomodal y el M-P₀₆S₁₅ una DTP bimodal, con poros centrados en 5 nm. El carbón M-P₀₂S₁₅ solo tiene poros centrados en 4 nm, por lo que la difusión de la sal de litio es mucho más lenta. El CM M-P₀₆S₁₅ tiene una DTP bimodal con diámetros de poro en 5 y 25 nm, pero el 91% de volumen de mesoporos corresponde a poros por encima de los 8 nm. Por lo tanto, se propone que solo los poros más grandes influyen en la variación de la

concentración con el tiempo mientras que la difusión en los poros más pequeños juega un papel minoritario.

La Tabla 3.8 muestra los coeficientes de difusión de LiCl en solución acuosa determinados para las muestras de carbón estudiadas. De todas ellas, el carbón M-P₀₂S₁₅ tratado con NaOH muestra dos constantes de difusión, debido a que la dependencia de la concentración con el tiempo no se pudo ajustar con un solo valor de coeficiente de difusión. Estos valores, en comparación con los coeficientes obtenidos para las demás muestras, son varios órdenes de magnitud menor, lo cual se deba probablemente a la DTP monomodal centrada en 4 nm y los elevados porcentajes de microporos (26%) y mesoporos menores a 8 nm (68%) que posee esta muestra. Así mismo, las tortuosidades obtenidas para este material son muy elevadas, lo que sugiere que existe una fuerte interacción electrostática de los iones (Li⁺) con los grupos ionizables presentes en las paredes estrechas de los poros al difundirse al seno de la solución.

Tabla 3.8. Coeficientes de difusión y tortuosidad de LiCl en agua confinada en CM monolíticos.

Muestra	d_{poro} (nm)		D ($10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ϵ	τ
M-P ₀₂ S ₁₅ _NaOH	5	Tiempos cortos	$0,018 \pm 0,003$	0,395	282 ± 43
		Tiempos largos	$0,004 \pm 0,001$		1390 ± 530
M-P ₀₆ S ₀₀ _NaOH	25		8 ± 2	0,458	$0,9 \pm 0,2$
M-P ₀₆ S ₁₅ _NaOH	5/25		7 ± 1	0,525	$0,9 \pm 0,2$
M-P ₀₆ S ₁₅ _HF	5/25		9 ± 2	0,568	$0,8 \pm 0,2$

Los carbones con DTP bimodal muestran coeficientes de difusión similares a los obtenidos en carbones con DTP monomodal centrada en 25 nm (los poros más grandes). Esta similitud puede explicarse si consideramos que el carbón M-P₀₆S₀₀ posee 98% de mesoporos por encima de 8 nm, ligeramente mayor a los porcentajes obtenidos para los carbones con una DTP bimodal. Además, la tortuosidad para estos mismos materiales resulto muy similar y cercana a uno, lo que sugiere que la difusión de iones en poros de 25 nm (tanto para una DTP monomodal como bimodal) solo está determinada por la porosidad y no por la interacción electrostática de los iones con las paredes del poro.

Los coeficientes de difusión obtenidos para la muestra M-P₀₆S₁₅ (DTP bimodal) tratada con NaOH y HF son similares. Sin embargo, a pesar de estar dentro del error experimental, se logra observar una cierta tendencia para ambos tratamientos. El carbón tratado con NaOH muestra

un valor de coeficiente de difusión ligeramente menor, lo cual podría sugerir que existe una mayor interacción electrostática entre los iones en solución y la carga superficial del carbón. Esto estaría en acuerdo con los resultados de carga superficial reportados en la Tabla 3.7, ya que el carbón tratado con NaOH posee una densidad de carga mayor al carbón tratado con HF.

3.6.3 Difusión de LiTf en diglima

El análisis de difusión en solvente orgánico se realizó en las mismas muestras utilizadas para el análisis en medio acuoso. En la Tabla 3.9 pueden observarse una tendencia similar a la del LiCl en medio acuoso, siendo $\tau > 1$ para carbones que tienen poros en 25 nm. Esto puede deberse a que la interacción del electrolito con la pared en este caso es mayor que para el LiCl, dado que el anión es más polarizable. Por otro lado, puede pensarse que en ese caso para calcular τ estamos usando D_{bulk} a dilución infinita, y dado que para este electrolito la constante de asociación iónica [192] es grande probablemente D_{bulk} está sobreestimado y, por lo tanto, τ también.

Tabla 3.9. Coeficientes de difusión y tortuosidad de LiTf en diglima confinada en CM monolíticos.

Muestra	d_{poro} (nm)		D ($10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ϵ	τ
M-P ₀₂ S ₁₅ _NaOH	5	Tiempos largos	$0,004 \pm 0,002$	0,389	700 ± 360
M-P ₀₆ S ₀₀ _NaOH	25		$2,4 \pm 0,2$	0,524	$1,6 \pm 0,2$
M-P ₀₆ S ₁₅ _NaOH	5/25		$2,2 \pm 0,3$	0,559	$1,8 \pm 0,2$

3.7 Conclusiones

El procedimiento propuesto en este capítulo para la preparación de CM permite tener bastante control sobre las propiedades texturales de los materiales obtenidos, lo cual es ventajoso debido a que permite preparar CM a diseño para aplicaciones que así lo requieran. Es importante mencionar que las propiedades texturales y fisicoquímicas de los CM en polvo y monolíticos son muy similares, por lo que el análisis que se realizó para los CM en polvo también es aplicable a los CM monolíticos. Los carbones sintetizados mostraron un amplio intervalo de áreas superficiales específicas que van desde $662 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hasta $998 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, con volúmenes de poro entre $0,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $1,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Además, se observó que el área

superficial de los microporos disminuye a medida que aumenta la fracción másica de sílice contenida en el producto de la polimerización obtenido. Este resultado muestra que la principal contribución para aumentar el área superficial se debe principalmente a la generación de mesoporos.

De acuerdo con las observaciones realizadas, la distribución de tamaño bimodal de los mesoporos fue más sensible a los cambios en la fracción de masa de pDADMAC que a la de sílice. Los CM con poros alrededor de 6 nm se formaron utilizando la sílice comercial como molde dura, mientras que los mesoporos con una DTP bimodal más amplia, con diámetros en el rango de 12 a 40 nm se atribuyen al uso del polielectrolito catiónico y a los espacios vacíos dentro de los macroporos parcialmente llenos en el molde dura de sílice cuando la relación de volumen de la resina y sílice (V_R/V_S) es menor a 1.

Por otro parte, mediante el análisis a partir de espectroscopia Raman y DRX, se pudo concluir que todas las muestras analizadas poseen una distribución espacial de mesoporos no ordenados periódicamente, independientemente de la relación V_R/V_S que se utilizó. Así, los materiales carbonosos sintetizados mostraron una estructura mesoporosa desordenada con un contenido de aproximadamente el 40% de nanoestructuras de una sola capa de grafeno y un promedio de 2,6 capas de grafeno apiladas con una separación interlaminar aproximadamente 20% mayor que las del grafito prístino, con un tamaño de cristalitas gráficas sobre el plano de alrededor de 3,4 nm. Es de resaltar que esta característica es muy importante ya que el procedimiento de síntesis propuesto ofrece la flexibilidad de obtener materiales carbonosos con diferentes áreas superficiales y distribuciones de tamaño de poro, pero con una nanoestructura similar a los “*hard carbons*”, los cuales son posibles candidatos para la intercalación de litio para electrodos en baterías Li-aire.

Del estudio de transporte se ha observado que existe una fuerte influencia de la DTP sobre los coeficientes de difusión medidos, lo que enfatiza la importancia de considerar detenidamente la estructura del carbón para sus distintas aplicaciones.

Capítulo 4

Carbones mesoporosos como soporte de electrocatalizadores para celdas de combustible de metanol directo

En este capítulo se analiza el desempeño de algunos CM en polvos sintetizados en este trabajo respecto al carbón Vulcan[®] utilizado comercialmente como soporte de catalizador Pt-Ru para la ROM. Las muestras carbonosas evaluadas (P₀₄S₁₅ y P₀₄S₃₀) poseen una DTP bimodal con bajos contenidos de microporos y diferentes ASE atribuidas principalmente a la presencia de mesoporos. La caracterización electroquímica de los materiales electrocatalíticos se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y curvas de polarización en celda de combustible.

4.1 Parte experimental

4.1.1 Preparación de electrocatalizadores Pt-Ru soportados en CM

Los electrocatalizadores Pt-Ru fueron sintetizados y soportados sobre los CM mediante un procedimiento previamente reportado por el grupo de trabajo [226,227], el cual consistió en la impregnación y reducción química del ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆·6H₂O, Tethahedron) y el cloruro de rutenio (RuCl₃·XH₂O, Sigma-Aldrich), utilizando como agente reductor borohidruro de sodio (NaBH₄ granular 98%, Sigma-Aldrich). La cantidad de cada reactivo se calculó de tal forma que el electrocatalizador tuviera una relación atómica 1:1 de Pt:Ru y una carga del 60%.

La reacción para preparar el electrocatalizador se llevó a cabo en un Erlenmeyer el cual se acopló a un refrigerante similar al utilizado en la síntesis de los CM en polvo. El procedimiento consistió en suspender el CM (\approx 200 mg) en 50 cm³ de agua Milli-Q mediante agitación vigorosa. Posteriormente se adicionaron los volúmenes adecuados de las soluciones precursoras de cada metal, H₂PtCl₆·6H₂O (0,116 M) y RuCl₃·3XH₂O (0,054 M), sonicándose durante 30 minutos. El pH de la suspensión se ajustó hasta un valor aproximadamente de 8, mediante el

agregado de una solución acuosa de NaOH 1 M, para luego calentar la suspensión a 80 °C. Posteriormente se agregó el agente reductor (NaBH_4) en una relación molar 5:1 respecto a los metales (Pt-Ru) [228], manteniendo la agitación y temperatura durante 2 horas. A continuación, se suspendió el calentamiento manteniendo la agitación durante 24 horas. El exceso de los productos secundarios de reacción se eliminó lavando con agua Milli-Q los catalizadores en un extractor Soxhlet durante 24 horas. Finalmente, el catalizador soportado sobre el CM se filtró y secó en una estufa a 100 °C durante 24 horas antes de ser caracterizado.

Sí bien la difusión de los reactivos puede estar influenciada por la DTP de los carbones mesoporosos, propuestos como soporte, esta no fue un variable que se estudió durante la síntesis y soporte de los catalizadores, por lo que todos los materiales se prepararon considerando las mismas condiciones experimentales, como fue el tiempo de impregnación y reducción, la temperatura, el pH, etc.

Como material de comparación se sintetizó Pt-Ru sobre carbón Vulcan[®] XC-72 (Cabot) comercial, empleando las mismas composiciones y el mismo procedimiento antes descrito. Antes de utilizar el carbón Vulcan[®], este se trató con una solución acuosa de HCl (30% en peso) a temperatura de ebullición para remover las impurezas [226], y después se lavó con agua milli-Q en un extractor Soxhlet durante 24 horas.

4.1.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrocatalizadores

Los electrocatalizadores sintetizados se analizaron mediante SEM y TEM en un equipo FEI Quanta 200 y JEOL 100 CX II, respectivamente, ambos provistos con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDAX 10² mm Octane Prime EDS detector).

Para determinar el contenido de Pt y Ru depositados sobre la matriz de CM, los electrocatalizadores se analizaron mediante termogravimetría (TGA) en un equipo Shimadzu TGA-51 [24,226]. Para el análisis, se colocaron aproximadamente 5 mg de muestra en un crisol de titanio calentándose posteriormente desde temperatura ambiente hasta 1.000 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ y un flujo de aire de 100 cm³·min⁻¹. La masa remanente se atribuyó a la cantidad de Pt-Ru en el electrocatalizador.

La caracterización electroquímica de los materiales electrocatalíticos se llevó a cabo en una celda de tres electrodos. Como contraelectrodo y electrodo de referencia se utilizaron un alambre de platino enrollado y un electrodo de Ag/AgCl (KCl Sat.), respectivamente. El electrodo de trabajo consistió en una barra de carbón vítreo embebida en una cubierta aislante de teflón (PTFE), con un área expuesta de $0,196 \text{ cm}^2$ ($\varnothing = 0,5 \text{ cm}$). Previo a depositar la tinta catalítica sobre el electrodo, este se sónico en alcohol isopropílico durante 10 minutos y se secó durante 5 minutos en una estufa a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Las tintas se prepararon con una composición másica del 90% de catalizador soportado (Pt-Ru/CM) y 10% de Nafion (solución al 5% en peso) como aglomerante. Como solventes se utilizó agua Milli-Q y alcohol isopropílico (Biopack). Se depositaron $5 \mu\text{L}$ de tinta sobre el electrodo de trabajo para posteriormente secar en una estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos.

El área electroquímicamente activa (A_{EQ}) de los materiales electrocatalíticos se determinó a partir de la adsorción de una monocapa de CO y su posterior electrooxidación (“*CO stripping*”) en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ (95-97%, Merck), para lo cual se burbujeó CO (grado reactivo, Indura) en la solución durante 45 minutos, manteniendo el electrodo de trabajo a un potencial fijo de $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl, sat.)}$. Posteriormente, el CO no adsorbido se eliminó burbujeando la solución con N_2 (grado reactivo, Indura) durante 15 minutos y se realizó una VC a una ventana de potencial de $-0,15 \text{ V}$ a $0,60 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl, Sst.)}$ y una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para evaluar el desempeño electrocatalítico de los materiales, la VC antes descrita se volvió a repetir en una solución de metanol 1 M (grado ultra puro, Merck), utilizando como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Por último, se llevó a cabo una CA a un potencial de $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl, sat.)}$ durante 1 hora en la misma solución. Las densidades de corriente (j) se calcularon considerando el A_{EQ} obtenida para cada material.

4.1.3 Preparación de ensambles membrana-electrodo para las pruebas en celda de combustible

La caracterización en DMFC se llevó a cabo utilizando como ánodo los electrocatalizadores Pt-Ru/CM y Pt-Ru/Vulcan, según sea el caso, y como cátodo un electrocatalizador comercial de Pt/C con 60% de carga (Fuel Cell Store). Para la elaboración de los ensambles membrana-electrodo (EME), se preparó una suspensión mezclando 40 mg de catalizador, 250 mg de

solución Nafion® (al 5% en peso) y 200 mg de agua Milli-Q. Después de agitar y sonicar la suspensión durante 15 minutos, esta se dispersó con ayuda de un pincel sobre una capa difusora de gas (papel de carbón Toray TGP-H 60 con recubrimiento de PTFE 10% m/m) con un área de 5 cm². Los electrodos se secaron en una estufa a 100 °C toda una noche. Posteriormente, se colocó una membrana de intercambio protónico (Nafion® 212, Ion Power) entre cada electrodo y se prensó a una temperatura de 150 °C y una presión de 4 MPa durante 25 minutos. Las membranas antes de ser utilizadas se activaron mediante cuatro lavados sucesivos en las siguientes soluciones: (1) H₂O₂ al 3% (H₂O₂ 30%, Bio-pack), (2) agua Milli-Q, (3) H₂SO₄ 0,5 M y (4) agua Milli-Q, todos a 80 °C con una duración de 1 hora cada uno [229].

El EME se colocó en una mono-celda de combustible estándar (Fuel Cell Technologies. Inc.) provista con un sistema de flujo para recircular el combustible y oxígeno. Para evitar fugas, la celda se selló con empaques de teflón (entre 50 y 150 μm de espesor) y se atornilló uniformemente con un torque de 2,3 N·m. Para humidificar el EME, antes de iniciar las medidas, se recirculó agua a 80 °C durante toda una noche. Las medidas consistieron en obtener curvas de polarización galvanostáticas desde circuito abierto (OCV) hasta 0,02 V, para lo cual se recirculo una solución de metanol 1 M a 90 °C a través del ánodo y un flujo de O₂ seco a través del cátodo. Para controlar el flujo de la solución de metanol y O₂ se utilizó una bomba peristáltica y un medidor de flujo másico digital MC 200 (Alicat Scientific), respectivamente. En todas las medidas, el flujo de la solución de metanol se fijó a 2,0 cm³·min⁻¹ y el de O₂ a 200 cm³·min⁻¹ en CNPT.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores Pt-Ru/CM

La Figura 4.1 muestra los patrones de DRX en polvo de los tres materiales electrocatalíticos preparados: Pt-Ru/P₀₄S₁₅, Pt-Ru/P₀₄S₃₀ y Pt-Ru/Vulcan. Como se puede apreciar, todas las muestras presentan picos a 2θ alrededor de 39,7, 46,2, 67,5 y 81,4, asociados con los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente, de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) del Pt y sus aleaciones [230,231]. Asimismo, no se observaron picos relacionados con la estructura del Ru. De acuerdo con la literatura [231,232], esta es una característica de las aleaciones Pt-Ru con un contenido atómico de Ru de hasta el 50%, lo que sugiere la formación de soluciones sólidas de Ru en el Pt sin ninguna segregación de fases, como propuso Deivaraj

et. al., [233]. Aplicando la ecuación de Scherrer (ec. 4.1) se determinó el tamaño promedio de las partículas de Pt-Ru.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{B' \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

donde d es el tamaño medio de la partícula, k un factor de forma tomado aquí como 0,94, λ la longitud de onda de los rayos X utilizados (0,154 nm), B' el ancho del pico en radianes a la mitad de la altura del máximo y θ el ángulo correspondiente a la posición del máximo del pico [234]. El tamaño promedio de las partículas de Pt-Ru que se obtuvieron para los catalizadores Pt-Ru/P₀₄S₁₅ y Pt-Ru/P₀₄S₃₀ fueron 8,9 y 8,1 nm, respectivamente.

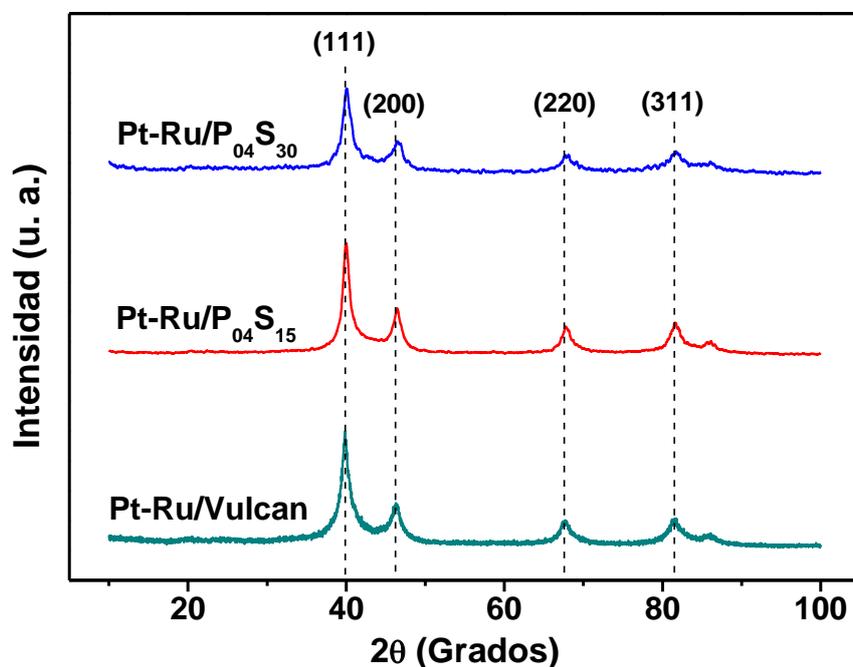


Figura 4.1. Patrones de DRX obtenidos para diferentes electrocatalizadores.

La distribución y el tamaño de las partículas metálicas soportadas en los CM se determinaron mediante el análisis de imágenes TEM, las cuales se muestran en la Figura 4.2a y c. En ambas micrografías puede apreciarse que las nanopartículas metálicas están distribuidas homogéneamente sobre el material carbonoso. En los recuadros de la Figura 4.2b y d se muestran los histogramas de las distribuciones de tamaño de partícula de los electrocatalizadores obtenidos al medir el diámetro de 100 partículas seleccionadas aleatoriamente. Los tamaños promedio de las nanopartículas para los electrocatalizadores Pt-Ru/P₀₄S₁₅ y Pt-Ru/P₀₄S₃₀ fueron muy similares, con valores de 2,4 y 2,0 nm, respectivamente.

La diferencia más grande entre ambos materiales podría estar relacionada con la estructura de los poros, lo que podría indicar una mejora en la dispersión de los precursores y, por ende, se evitaría la aglomeración de las nanopartículas en ambos catalizadores, siendo más evidente para el catalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀. Además, la distribución bimodal de poros (5 y 25 nm) que exhiben ambas muestras de carbón puede mejorar el flujo de los precursores metálicos durante la preparación de los electrocatalizadores, lo que genera una buena dispersión, como la que se observa en la Figura 4.2a y c. Cabe mencionar que los tamaños de partículas obtenidos en este trabajo son inferiores a los reportados previamente por el grupo de trabajo [226,235], donde utilizaron un CM con una DTP monomodal centrada en 20 nm y carbón Vulcan® XC-72 (Cabot) comercial, obteniendo tamaños de partícula de 3,7 nm y 5 nm, respectivamente.

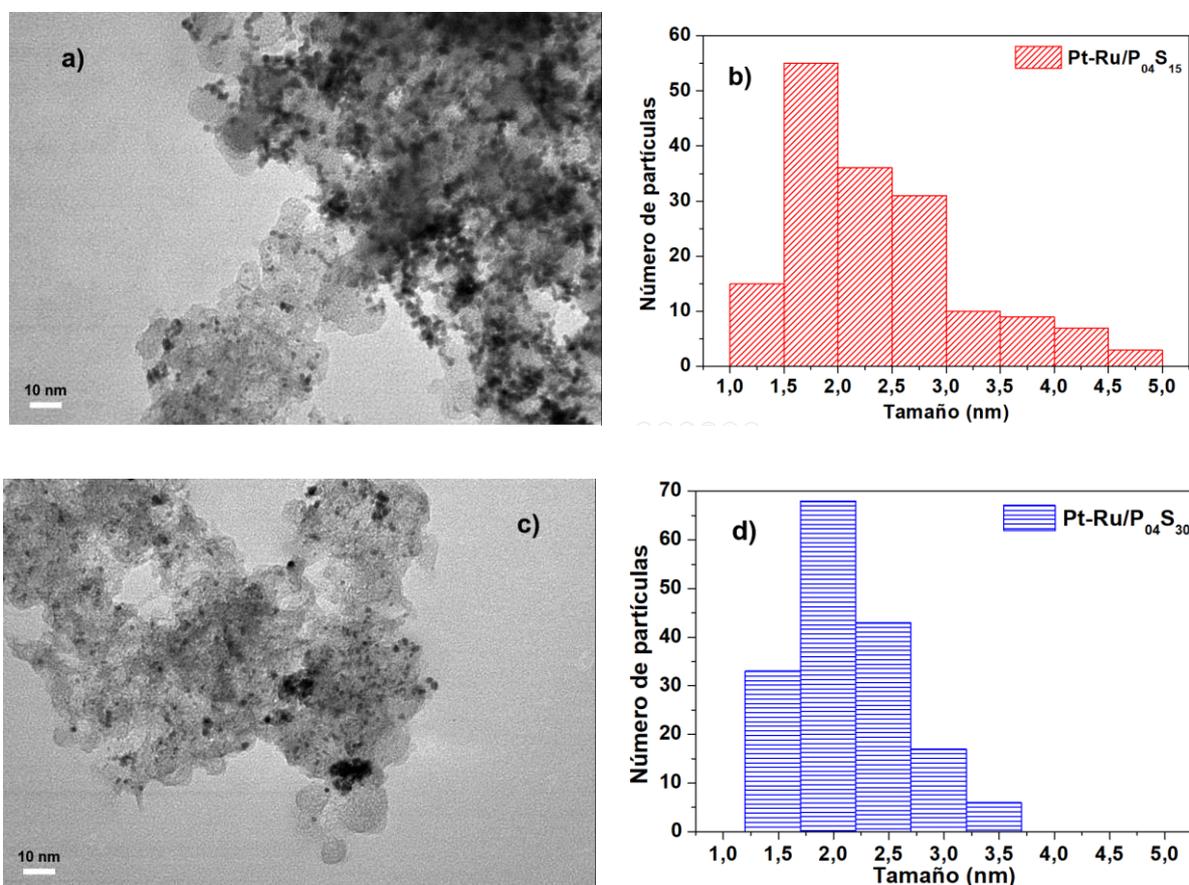


Figura 4.2. Imágenes TEM e histogramas de las distribuciones de tamaño de partículas de Pt-Ru/P₀₄S₁₅ (a-c) y Pt-Ru/P₀₄S₃₀ (b-d), respectivamente.

Para determinar la relación atómica y el porcentaje másico de Pt-Ru, los electrocatalizadores Pt-Ru/P₀₄S₁₅ y Pt-Ru/P₀₄S₃₀ se analizaron mediante espectroscopia de energía dispersiva (EED) y TGA. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1, donde puede observarse claramente que tanto la relación atómica como la composición másica de la aleación Pt-Ru son

bastante cercanas a las estimadas (Pt:Ru 1:1 al 60%) durante la preparación de los electrocatalizadores.

Tabla 4.1. Relación de composiciones atómicas, porcentajes máxicos y tamaño de partículas de Pt-Ru soportados en diferentes CM en polvo.

Catalizador	%At. Ru	%At. Pt	Pt-Ru (% m/m)	Tamaño de partícula (nm)
Pt-Ru/P ₀₄ S ₁₅	49,0	51,0	64	2,4
Pt-Ru/P ₀₄ S ₃₀	50,7	49,3	65	2,0

Por otro lado, la Figura 4.3 muestra el mapeo elemental obtenido por EED para el catalizador Pt-Ru/P₀₄S₁₅ a partir del análisis por SEM, en el cual se pueden apreciar los picos relacionados a la presencia de Pt y Ru sobre el material carbonoso. Asimismo, el pico asociado al oxígeno puede ser consecuencia de los grupos superficiales presentes en el carbón.

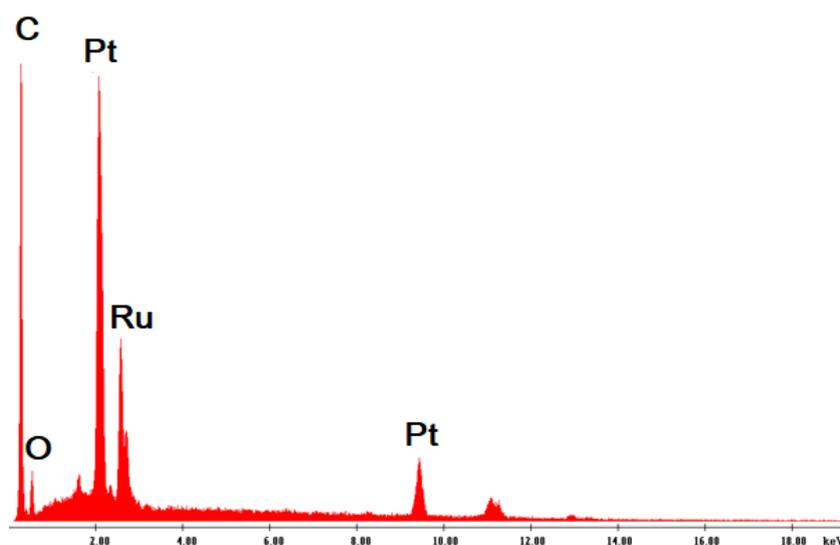


Figura 4.3. Espectro EED del catalizador Pt-Ru/P₀₄S₁₅.

Para conocer la distribución de los metales sobre la matriz de carbón, se realizó un mapeo elemental sobre el electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₁₅ en un área de aproximadamente 750 x 586 μm . Como se puede observar en la Figura 4.4, la distribución de ambos metales es bastante uniforme en toda el área analizada. Este resultado indica claramente que el soporte carbonoso no causa la segregación ni la aglomeración de Pt o Ru, sino que favorece la deposición uniforme de ambos metales y, por lo tanto, el método adoptado para producir nanopartículas de Pt-Ru con una composición uniforme sobre CM es bastante adecuado.

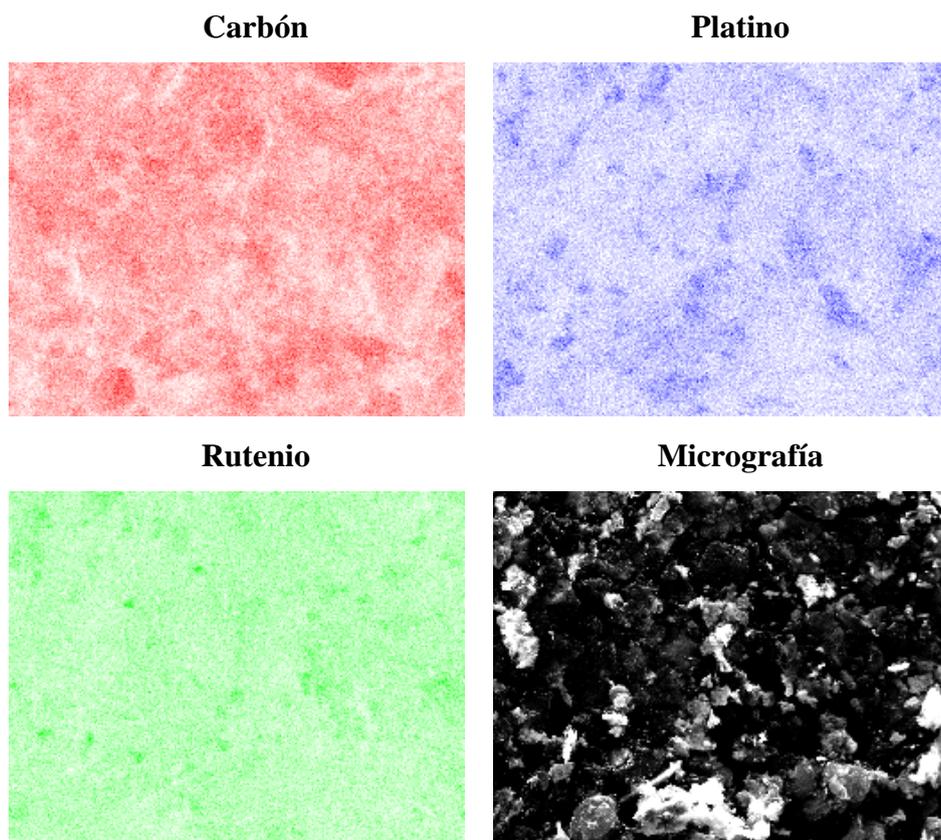


Figura 4.4. Mapeo elemental de C, Pt y Ru para el catalizador P₀₄S₁₅. (Área analizada: 750μm x 586μm).

4.2.2 Caracterización electroquímica de los catalizadores Pt-Ru/CM

Antes de realizar la caracterización electroquímica de los materiales electrocatalíticos en presencia de metanol, se determinó su área electroquímicamente activa (A_{EQ}) en medio ácido. Es importante conocer el A_{EQ} bajo las condiciones experimentales para normalizar las densidades de corriente. Para determinar el valor del A_{EQ} se estimó la carga necesaria para oxidar una monocapa de CO adsorbida (Q_{CO}) sobre la superficie del material, integrando la corriente del pico asociado al CO del voltamperograma cíclico obtenido (Figura 4.5) y aplicando la siguiente ecuación [236]:

$$A_{EQ} = \frac{Q_{CO}}{0,420 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}} \quad (4.1)$$

donde el valor $0,420 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ corresponde a la carga que se requiere para oxidar una monocapa de CO adsorbida. Todos los voltamperogramas cíclicos que se obtuvieron durante la caracterización electroquímica de los electrocatalizadores se llevaron a cabo considerando

como potencial anódico límite 0,8 V vs. NHE y así evitar la formación de óxidos de rutenio irreversibles [237–239], es decir, que no se pueden volver a reducir.

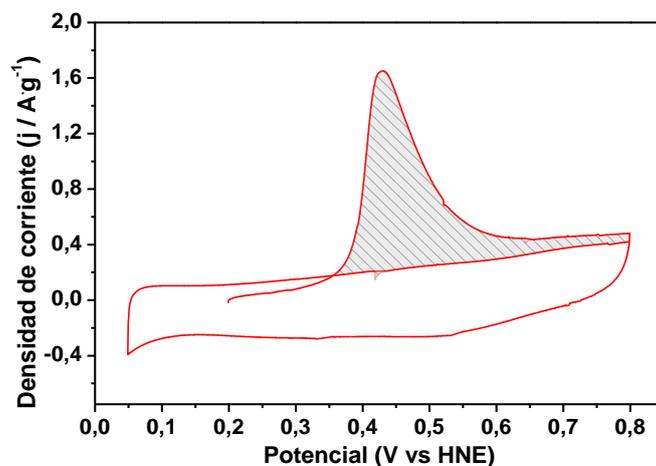


Figura 4.5. Voltamperograma cíclico para determinar la adsorción de CO adsorbido en el electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀.

Las A_{EQ} obtenidas para los electrocatalizadores Pt-Ru/P₀₄S₁₅ y Pt-Ru/P₀₄S₃₀ fueron de 47 y 56 m²·g⁻¹, respectivamente. Este resultado está en acuerdo con el hecho de que el electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀ posee nanopartículas metálicas de menor tamaño. Además, si se observa la Figura 3.5b-c (Capítulo 3) puede notarse que, aunque los materiales carbonosos utilizados como soporte presentan una DTP similar, el volumen de mesoporos para el carbón P₀₄S₃₀ está dado preferencialmente por poros con un tamaño menor a 10 nm. Esto indicaría que dichos poros mejoran de cierta forma la dispersión de las nanopartículas de Pt-Ru y, por lo tanto, contribuyen con el aumento del A_{EQ} .

La Figura 4.6 muestra los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores Pt-Ru/P₀₄S₁₅ y Pt-Ru/P₀₄S₃₀ en solución de metanol/H₂SO₄ a una velocidad de barrido de 2 mV·s⁻¹. Como se puede observar, ambos voltamperogramas son muy similares en el intervalo de 0,05 a 0,35 V vs. ENH asociado a la zona de la doble capa, y a partir de 0,40 V vs. ENH se observa un aumento en la corriente anódica relacionado con la oxidación de metanol, siendo el electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀ el que muestra una mayor de corriente máxima, debido probablemente al A_{EQ} que posee, la cual es 16% superior a la del electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₁₅.

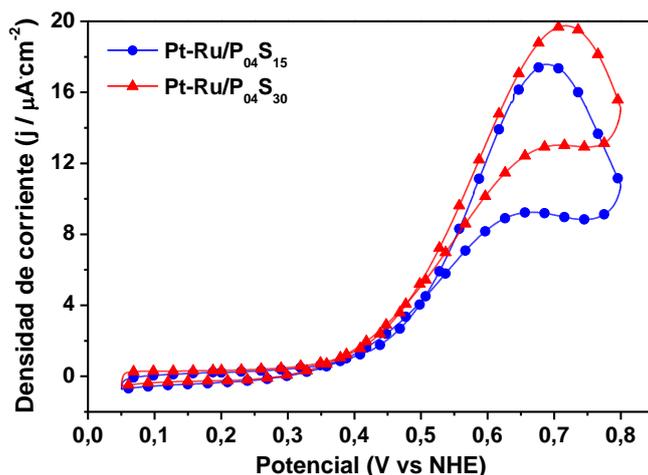


Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos de los catalizadores $Pt-Ru/P_{04}S_{15}$ y $Pt-Ru/P_{04}S_{30}$ en una solución CH_3OH 1 M / H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de barrido de $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Figura 4.7 muestra los cronoamperogramas de los electrocatalizadores a un potencial de 0,5 V vs. NHE durante 30 minutos. De los dos materiales analizados, el electrocatalizador $Pt-Ru/P_{04}S_{30}$ mostró una mayor densidad de corriente de oxidación durante toda el intervalo de tiempo, lo cual está en acuerdo con lo observado en la Figura 4.6. La disminución en la corriente máxima que mostró el catalizador $Pt-Ru/P_{04}S_{15}$ puede deberse probablemente a que posee una menor A_{EQ} .

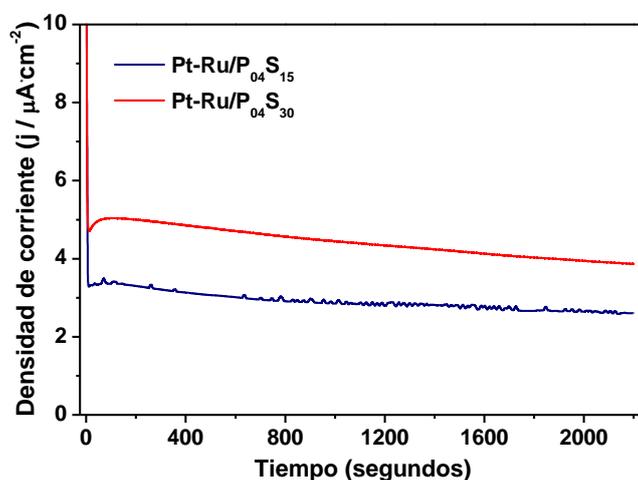


Figura 4.7. Cronoamperogramas de los catalizadores $Pt-Ru/P_{04}S_{15}$ y $Pt-Ru/P_{04}S_{30}$ en una solución 1 M Metanol/0,5 M H_2SO_4 a un potencial de 0,5 V vs NHE.

La pendiente de la corriente transitoria entre los 500 y 1.800 segundos es una medida de la velocidad de envenenamiento del catalizador por CO, mientras que la disminución de la corriente en periodos más largos, según Jiang y Kucernak [240], está relacionada con la

adsorción de aniones. La velocidad de envenenamiento del catalizador se calculó mediante la siguiente ecuación [241]:

$$\delta = \frac{100}{I_o} \cdot \left(\frac{dI}{dt} \right)_{t>500s} \quad (4.2)$$

donde $(dI/dt)_{t>500s}$ es la pendiente que se obtiene de la regresión lineal de la caída de corriente, e I_o la corriente inicial de la curva de polarización obtenida a partir de la extrapolación del ajuste lineal. La frecuencia de sustitución (“*turnover frequency*”, TOF por sus siglas en inglés) [240–242], definida como el número de moléculas de metanol que reaccionan por sitio superficial de catalizador cada segundo, se calculó a partir de la siguiente ecuación [226]:

$$TOF = \frac{I \cdot N_A}{n \cdot F \cdot m} \quad (4.3)$$

donde I es la corriente en estado estacionario medida a 1.800 segundos y, considerando que el metanol se oxida completamente a CO_2 , n es el número de electrones involucrados en dicha reacción (6), N_A la constante de Avogadro, F la constante de Faraday y m la densidad atómica superficial medida para la aleación de Pt-Ru ($1,23 \times 10^{15}$ átomos·cm⁻²) [243]. Los valores de la velocidad de envenenamiento y la frecuencia de sustitución que se obtuvieron para los diferentes electrocatalizadores se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de velocidad de envenenamiento y TOF obtenidos para las diferentes muestras de catalizadores a partir de cronoamperometrías.

Catalizador	δ (%·s ⁻¹)	TOF (moléculas·sitios ⁻¹ ·s ⁻¹)
Pt-Ru/P ₀₄ S ₁₅	0,0390	0,4592
Pt-Ru/P ₀₄ S ₃₀	0,0438	0,7166

Estos resultados muestran que sobre el electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀ reaccionan un mayor número de moléculas de metanol por segundo, 56% más de las que reaccionan con el electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₁₅. Esto da lugar a una mayor densidad de corriente de oxidación como se observa en la Figura 4.7. A pesar de esto, podemos notar que la velocidad de envenenamiento para el catalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀ es ligeramente mayor a la obtenida para el Pt-Ru/P₀₄S₁₅.

La caracterización de los electrocatalizadores en celda de tres electrodos por VC y CA, sugieren que el material Pt-Ru/P₀₄S₃₀ posee una mayor A_{EQ} debido, probablemente, a la buena

dispersión que mostró el catalizador en la matriz carbonosa y al tamaño promedio de las nanopartículas, las cuales fueron ligeramente menores a las de electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₁₅. Como consecuencia el material Pt-Ru/P₀₄S₃₀ mostró una mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol lo que hace que este material sea un buen candidato para su utilización como ánodo en una DMFC.

4.2.3 Pruebas en celda de combustible

En este apartado se evalúa el desempeño del electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀ en celda de combustible para ser comparado con el electrocatalizador Pt-Ru soportado en carbón Vulcan[®] comercial, ambos preparados de igual forma.

La Figura 4.8 muestra las curvas de polarización de los electrocatalizadores Pt-Ru/P₀₄S₃₀ y Pt-Ru/Vulcan utilizados como ánodos en celda de combustible de metanol a 90 °C. Ambos materiales muestran un potencial de celda a circuito abierto alrededor de 0,57 V. Sin embargo, al aplicar carga, el electrocatalizador Pt-Ru/Vulcan muestra una caída de potencial más pronunciada que el Pt-Ru soportado en carbón P₀₄S₃₀, relacionada con la polarización por activación.

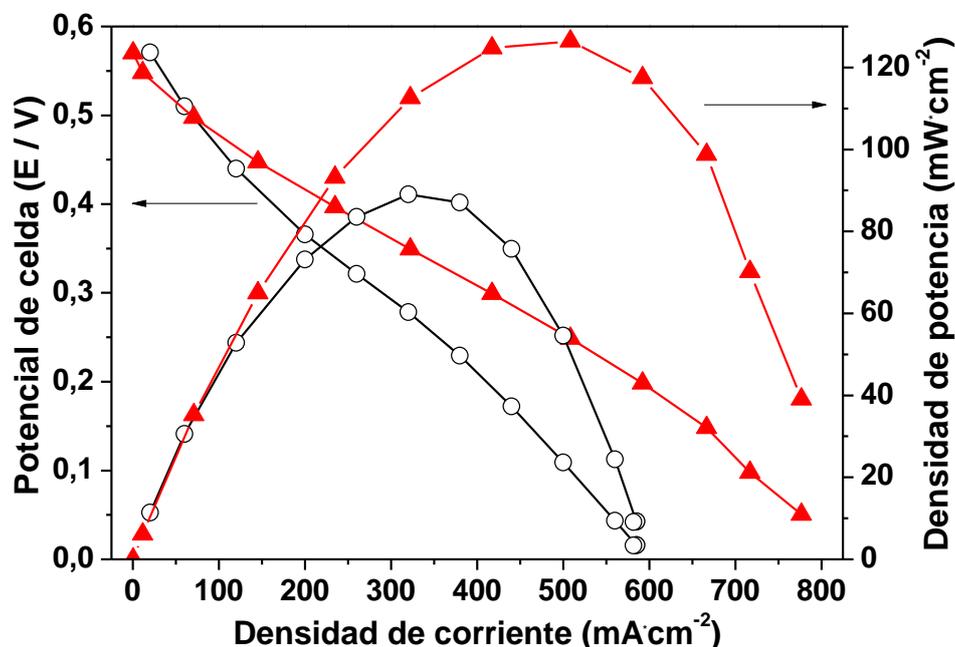


Figura 4.8. Curvas de polarización a 90 °C para los catalizadores Pt - Ru/P₀₄S₃₀ (▲) y Pt - Ru/Vulcan (○) utilizados como ánodos. Flujos de CH₃OH 1 M: 2 cm³·min⁻¹ y O₂ seco: 200 cm³·min⁻¹.

La Figura 4.8 muestra además que la densidad de potencia máxima obtenida con el electrocatalizador Pt-Ru/P₀₄S₃₀ (126 mW·cm⁻²) es notablemente mayor a la del electrocatalizador Pt-Ru/Vulcan (89 mW·cm⁻²), lo que representa un aumento del 42%. El aumento en la actividad catalítica del material Pt-Ru/P₀₄S₃₀ puede estar directamente relacionado con la buena dispersión y el tamaño de las nanopartículas metálicas que se ven favorecidas por la estructura porosa del carbón.

En trabajos reportados previamente por el grupo de trabajo [226,235] y por otros autores [98,99], se ha demostrado que el desempeño de los catalizadores soportados en CM está influenciado en gran medida por la estructura y el tamaño de poros. Los CM con tamaño de poro entre 20-25 nm que han sido utilizados como soportes electrocatalíticos han demostrado mejorar la oxidación de metanol [98–100] debido a que existe un equilibrio entre el ASE del material, que permite una mayor dispersión del catalizador, y el tamaño de los poros, que permite un transporte más eficiente de los reactivos y productos [92].

Bruno *et. al* [24] reportaron, en uno de sus trabajos, el desempeño en DMFC del electrocatalizador Pt-Ru soportado en un CM. Dicho carbón se obtuvo a partir del mismo precursor utilizado en este trabajo pero utilizando únicamente pDADMAC como agente estabilizante. El material propuesto Bruno *et. al* [24] mostró una DTP monomodal con un tamaño de poro alrededor de 20 nm y un ASE de 580 m²·g⁻¹. La densidad de potencia que obtuvieron con el electrocatalizador Pt-Ru/CM fue de 67 mW·cm⁻². El carbón P₀₄S₃₀ propuesto en este trabajo, además de contar con poros alrededor de 22 nm, posee poros en 5 nm que promueven, por un lado, el aumento del ASE (998 m²·g⁻¹) del material y, con ello, una mayor dispersión de catalizador, y por otro, mejoran el transporte de masa de los reactivos y productos generados durante el proceso de oxidación de metanol.

Así, el CM P₀₄S₃₀ propuesto en este trabajo como soporte catalítico, en comparación con el carbón Vulcan comercial y el reportado por Bruno *et. al* [24], muestra una densidad de potencia superior, la cual puede estar favorecida por la DTP bimodal que presenta el carbón, así como la interconectividad de los poros, los cuales podrían aumentar el tiempo de residencia de los intermediarios que se generan durante la reacción de oxidación de metanol y propiciar que esta se lleve a cabo de manera completa, es decir, hasta la formación CO₂.

4.3 Conclusiones

Nanopartículas bimetalicas de Pt-Ru fueron depositadas sobre dos CM ($P_{04}S_{15}$ y $P_{04}S_{30}$), ambos con una DTP bimodal en 5 y 22 nm, y áreas superficiales de 791 y 998 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente. La dispersión de las nanopartículas catalíticas en ambos carbones fue bastante homogénea, favorecida por DTP bimodal y la conectividad de los poros que facilitan el transporte de masa de los precursores a través de la estructura mesoporosa, así como las elevadas áreas superficiales de los materiales atribuidas principalmente a los mesoporos en 5 nm.

La caracterización electroquímica en celda de tres electrodos mostró que el catalizador soportado en el CM $P_{04}S_{30}$ presenta una mayor actividad catalítica para la ROM, la cual se puede atribuir a la buena dispersión y menor tamaño de las nanopartículas de catalizador. La actividad catalítica está en acuerdo con la frecuencia de sustitución, la cual fue un 56% mayor a la obtenida con el electrocatalizador Pt-Ru/ $P_{04}S_{15}$.

En pruebas en celda de combustible, el electrocatalizador Pt-Ru/ $P_{04}S_{30}$, también mostró un bueno desempeño, obteniéndose una densidad de potencia 42% mayor a la obtenida con el catalizador soportado sobre carbón comercial Vulcan. Así, la DTP bimodal del carbón y la conectividad de los poros, podrían aumentar el tiempo de permanencia de los intermediarios para favorecer que la reacción de oxidación de metanol sea completa.

Capítulo 5

Carbones mesoporosos como electrodos para supercapacitores

El presente capítulo tiene como objetivo evaluar las propiedades de almacenamiento de energía (capacitancia) de algunos CM sintetizados para ser utilizados como posibles electrodos en SC. Asimismo, se buscó mejorar la capacitancia de los carbones prístinos incorporando, mediante un método sencillo, una molécula pseudocapacitiva ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (PMo_{12})) con la capacidad de transferir electrones rápidamente sin modificar su estructura. Con el propósito de evaluar la adsorción del PMo_{12} en la matriz de los materiales y, por ende, aumentar la pseudocapacitancia, algunas muestras de carbón con diferentes propiedades texturales y DTP fueron propuestas. La capacitancia de los carbones, así como su estabilidad se evaluaron mediante voltamperometría cíclica (VC), curvas galvanostáticas de carga-descarga (GCD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

5.1 Parte experimental

5.1.1 Incorporación de PMo_{12} a la matriz del carbón

Para incorporar el PMo_{12} a la matriz de carbón se adoptó el método propuesto por Genovese *et. al.* [244], en el cual por cada 100 mg de muestra se utilizaron 15 cm^3 de una solución acuosa de PMo_{12} (PM: $1825,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) a una concentración 20 mM. El carbón se secó en una estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas antes de ponerlo en contacto con la solución de PMo_{12} . Posteriormente, el carbón se pesó y se colocó en un vaso de precipitados con la solución durante 1 hora a temperatura ambiente y agitación constante (Figura 5.1a). Después del tratamiento el carbón se filtró, observándose que la primera solución obtenida cambio de color amarillo a azul verdoso. Otros autores han informado cambios similares de coloración en el proceso de adsorción de los POM's sobre matrices de carbón, atribuyéndolo a la reducción del mismo [245,246]. Para remover las trazas de PMo_{12} no adsorbido, el carbón se lavó varias veces con

suficiente agua hasta observar que la solución filtrada no mostrara coloración, como se muestra en la Figura 5.1b.



Figura 5.1. a) Procedimiento para la adsorción de PMo_{12} sobre carbón [244] y b) soluciones obtenidas después de filtrar y lavar el material híbrido.

A continuación, el material híbrido se secó en la estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas y la cantidad de PMo_{12} adsorbido en el carbón se determinó por diferencia entre la masa de material seco, antes y después del tratamiento.

5.1.2 Preparación de electrodos de trabajo, caracterización química y electroquímica

En un reciente trabajo, Baldducci *et. al.* [247] sugieren que la manera correcta para determinar la capacitancia total de un material es mediante medidas en celda de tres electrodos, donde el material a analizar se utiliza como electrodo de trabajo. Al mismo tiempo, para el estudio de la estabilidad del material, recomienda una caracterización mediante curvas GCD en una configuración simétrica de dos electrodos, lo cual permite reproducir condiciones de operación más reales.

Tomando en cuenta dichas recomendaciones, los materiales prístinos e híbridos se caracterizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando como referencia y contraelectrodo un electrodo de $Ag/AgCl$ (3 M) y un alambre de Pt, respectivamente (Figura 5.2a). Para las pruebas de estabilidad en configuración de dos electrodos se construyó una celda de acrílico como se esquematiza en la Figura 5.2b. Adicionalmente, para complementar las pruebas de estabilidad, también se realizaron medidas de EIS. En ambas configuraciones, los electrodos de trabajo se prepararon con una composición másica de 75% de material activo

(CM o material híbrido de interés (CM-PMO₁₂)), 15% de carbón Super P-Li (carbón conductor) y 10% de PVDF en N-metil-pyrrolidona (al 5% wt.) como aglomerante.

La elaboración de los electrodos de trabajo consistió en pesar y mezclar en un mortero las cantidades adecuadas de material activo y carbón Super P-Li. A continuación, en un vaso de precipitados se colocó la mezcla de polvos y se adicionaron las cantidades necesarias de aglomerante y solvente para obtener una pasta, la cual se agitó durante mínimo una hora para lograr una mezcla homogénea. En seguida se elevó la temperatura ($\approx 110\text{ }^{\circ}\text{C}$) para evaporar el exceso de solvente y obtener una pasta lo suficientemente espesa para ser colocada sobre una placa de vidrio y extenderla con una espátula hasta lograr una película delgada. Para la caracterización en tres electrodos, se cortó posteriormente la pasta en cuadrados de aproximadamente $1,0\text{ cm}^2$ y se colocó entre una malla de acero inoxidable (AISI 316L 250/160), utilizada como colector de corriente, para ser prensada a una presión de 10 MPa durante 5 minutos. Cada electrodo se lavó con agua y se secó en una estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas.

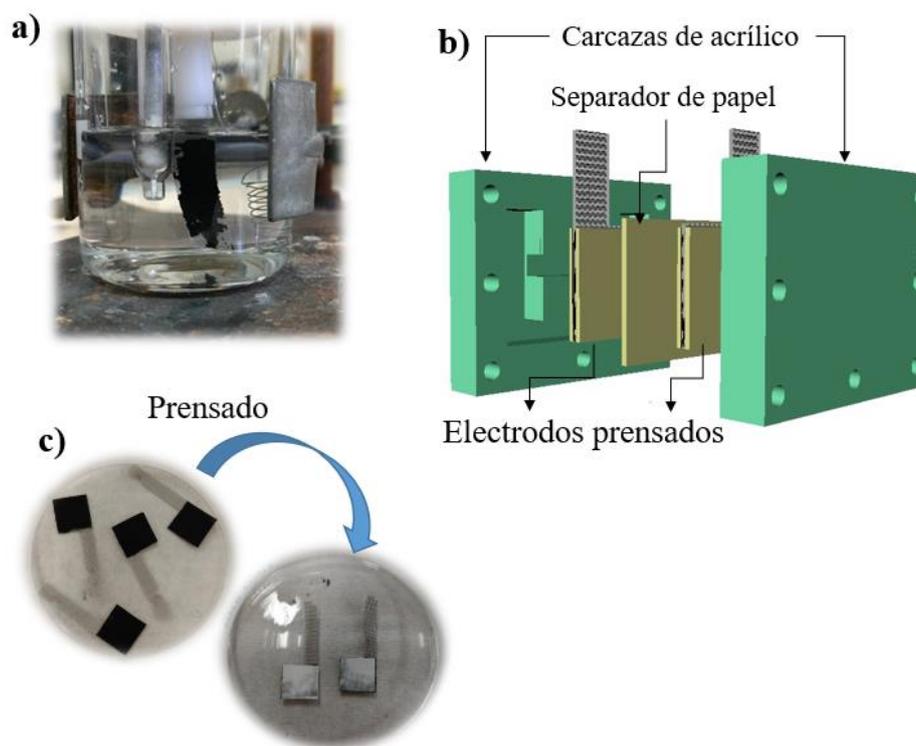


Figura 5.2. Caracterización electroquímica en configuración de: a) 3 electrodos y d) 2 electrodos (celda simétrica), b) electrodos de carbón y c) esquema de celda.

Los electrodos de trabajo que se caracterizaron en celda de dos electrodos se prepararon considerando una masa de material activo de aproximadamente $8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ y un área activa de $2,25 \text{ cm}^2$. Después de depositar la pasta de carbón sobre la malla de acero inoxidable, los electrodos se colocaron en la estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda una noche antes de ser prensados entre dos papeles filtro (Whatman) a 17 MPa durante 5 minutos, ver Figura 5.2c. La cantidad de carbón en cada electrodo se determinó por la diferencia de peso entre la malla de acero inoxidable con y sin el material. En ambos electrodos se empleó el mismo material.

Para el armado de la celda simétrica, se colocó un ensamble (constituido por dos electrodos separados por papel filtro de 4 cm^2 de área) entre dos placas de acrílico, las cuales se sellaron con empaques de silicón y se atornillaron. En todos los experimentos se utilizó como electrolito soporte una solución acuosa $0,5 \text{ M}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4), y antes de caracterizar los electrodos de trabajo, estos se dejaron inmersos toda una noche en el electrolito.

Las pruebas en celda de dos electrodos se llevaron a cabo en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM), en una visita realizada al grupo de trabajo de la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos.

Los materiales híbridos se analizaron en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 con un detector de energía dispersiva de rayos-X (EDAX 10^2 mm Octane Prime EDS detector). Las muestras se prepararon agregando una gota de material, disperso en etanol, sobre un portamuestras de aluminio.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Caracterización de los materiales híbridos por EDAX

La incorporación del PMo_{12} se llevó a cabo en las siguientes muestras de carbón: $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$, $\text{P}_{04}\text{S}_{10}$, $\text{P}_{04}\text{S}_{30}$ y $\text{P}_{04}\text{S}_{60}$, todas pertenecientes a la serie “ P_{04}S_y ” discutida en el Capítulo 3. Como se puede observar en la Figura 5.3a, el porcentaje másico de PMo_{12} adsorbido en las muestras aumenta gradualmente desde aproximadamente 7% hasta $\approx 16\%$.

Haciendo un análisis detallado de la relación entre el porcentaje de PMo_{12} adsorbido y la estructura del carbón, podemos observar en la Figura 5.3b, que el área mesoporosa de los carbones, atribuida mayoritariamente a los poros en 5 nm , muestra una relación casi lineal, lo

cual podría explicar el aumento en la adsorción del PM_{10} a lo largo de la serie de carbones estudiada.

Por otro lado, se puede observar (ver Tabla 3.2) que los volúmenes de microporos desde la muestra $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$ hasta la $\text{P}_{04}\text{S}_{60}$ disminuyen de 0,15 hasta 0,02 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Considerando la DTP vemos que el carbón $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$ tiene la mayor cantidad de microporos y la menor cantidad de mesoporos, con una distribución monomodal de poro alrededor de 22 nm, con lo cual es probable que el PM_{10} no haya accedido por completo a los microporos y que la adsorción se haya dado preferencialmente en los mesoporos de 22 nm. Al mismo tiempo, se observa que para las muestras bimodales ($\text{P}_{04}\text{S}_{30}$ y $\text{P}_{04}\text{S}_{60}$) la proporción de microporos es prácticamente despreciable, sugiriendo que la adsorción de PM_{10} ocurre preferencialmente en la mesoestructura.

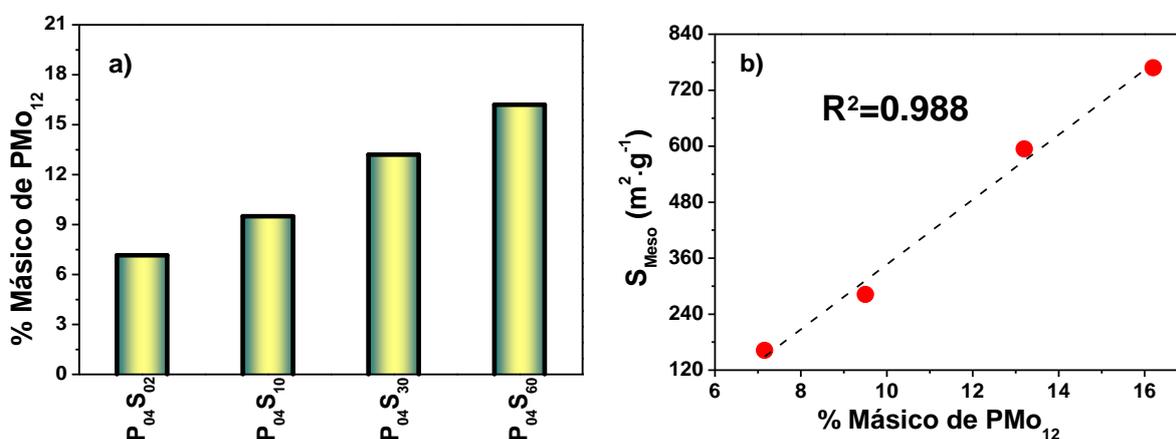


Figura 5.3. a) Porcentaje másico de PM_{10} adsorbido en las diferentes muestras de carbón y b) regresión lineal de los datos de volumen total de poro vs % PM_{10} adsorbido.

Se sabe que los POM se adsorben fuertemente sobre la superficie de los carbones [246,248]. Para conocer la distribución del PM_{10} en las matrices de carbón, algunas muestras híbridas fueron analizadas mediante EED. La Figura 5.4 muestra el mapeo elemental de dos carbones híbridos, el $\text{P}_{04}\text{S}_{02}\text{-PM}_{10}$ y $\text{P}_{04}\text{S}_{30}\text{-PM}_{10}$. Como se puede apreciar, ambas muestras contienen oxígeno y molibdeno confirmando la presencia de PM_{10} . También puede observarse que los puntos de colores que identifican a cada elemento presentan una mayor densidad en el caso de la muestra $\text{P}_{04}\text{S}_{30}\text{-PM}_{10}$, lo cual probablemente se debe a que el contenido de PM_{10} es casi el doble al de la muestra $\text{P}_{04}\text{S}_{02}\text{-PM}_{10}$. De acuerdo con estos resultados, la distribución del PM_{10} en las matrices de los carbones híbridos puede considerarse homogénea.

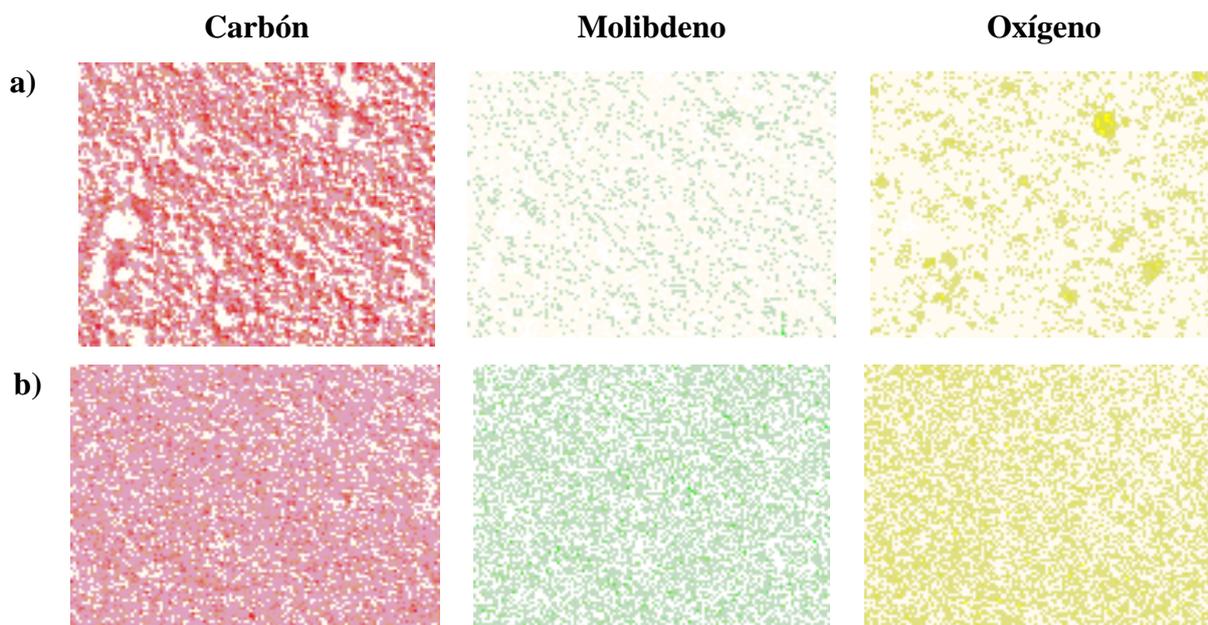


Figura 5.4. Mapeo elemental de los carbones híbridos: a) $P_{04}S_{02}-PMO_{12}$ y b) $P_{04}S_{30}-PMO_{12}$ (Área analizada: $750\mu m \times 586\mu m$).

Por otro lado, los espectros EED de los materiales híbridos muestran perfiles muy similares, variando únicamente la intensidad de los picos como lo muestra la Figura 5.5, donde el aluminio que se detectó corresponde al portamuestras utilizado para el análisis. A partir del análisis EED se pudo determinar que para la muestra $P_{04}S_{02}-PMO_{12}$ la composición másica de C, O_2 y Mo fue del 93,0%, 4,7% y 2,25%, mientras que para la muestra $P_{04}S_{30}-PMO_{12}$ fue del 89,0%, 6,6% y 4,4%, respectivamente. El porcentaje de Mo para la segunda muestra es casi el doble de la primera, lo cual está en acuerdo con los resultados de las Figura 5.3 y Figura 5.4. Además, el porcentaje de O_2 también aumenta, lo que confirma que dicho elemento detectado en el mapeo no solo es consecuencia de los grupos superficiales del carbón (como se discutió en la sección 3.5) sino también por la presencia del PMO_{12} . De esta manera queda confirmada la incorporación del PMO_{12} a la matriz de los carbones híbridos.

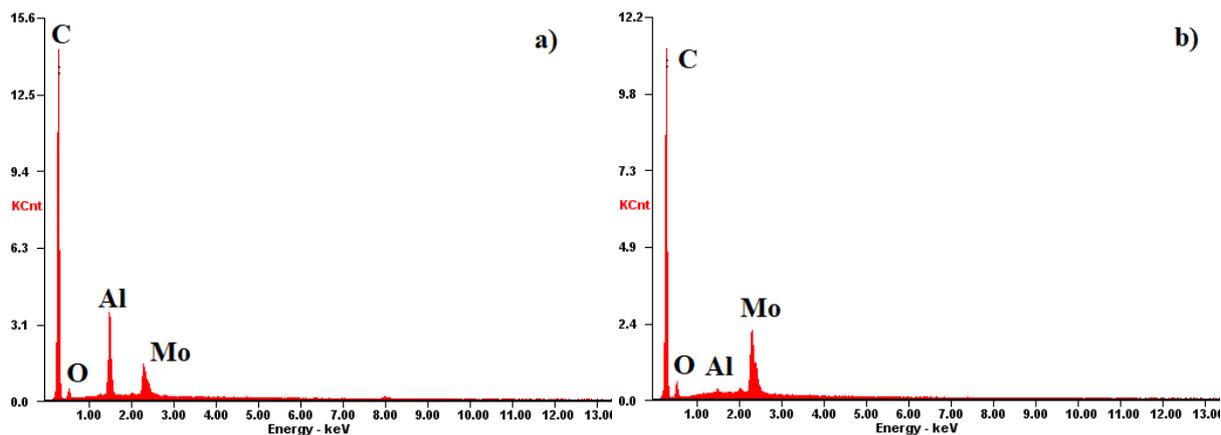


Figura 5.5. Espectros EED de los carbones híbridos a) $P_{04}S_{02}-PMo_{12}$ y b) $P_{04}S_{30}-PMo_{12}$.

5.2.2 Capacitancia de los carbones prístinos e híbridos

La Figura 5.6 muestra los voltamperogramas cíclicos de los carbones $P_{04}S_{02}$, $P_{04}S_{10}$, $P_{04}S_{30}$ y $P_{04}S_{60}$ prístinos e híbridos caracterizados en celda de tres electrodos. Para un capacitor electroquímico de doble capa (EDLC) ideal, el proceso cinético de transferencia de iones no está limitado, por lo que la curva corriente-potencial a una velocidad de barrido constante se caracteriza por tener una forma rectangular [107]. Como se puede observar en la Figura 5.6a-d, los carbones prístinos exhiben una forma cuasi-rectangular que es característica de los materiales capacitivos que almacenan carga por el mecanismo de doble capa [249]. En los voltamperogramas cíclicos también puede apreciarse la aparición de una cupla redox casi imperceptible alrededor de 0,4 V vs. Ag/AgCl, la cual está relacionada con la oxidación/reducción de grupos funcionales quinonicos presentes sobre las superficies del carbón y que contribuyen en cierta medida al incremento de la pseudocapacitancia del material. Esta cupla redox también ha sido observada y reportada por otros autores para diferentes materiales de carbón [149,250].

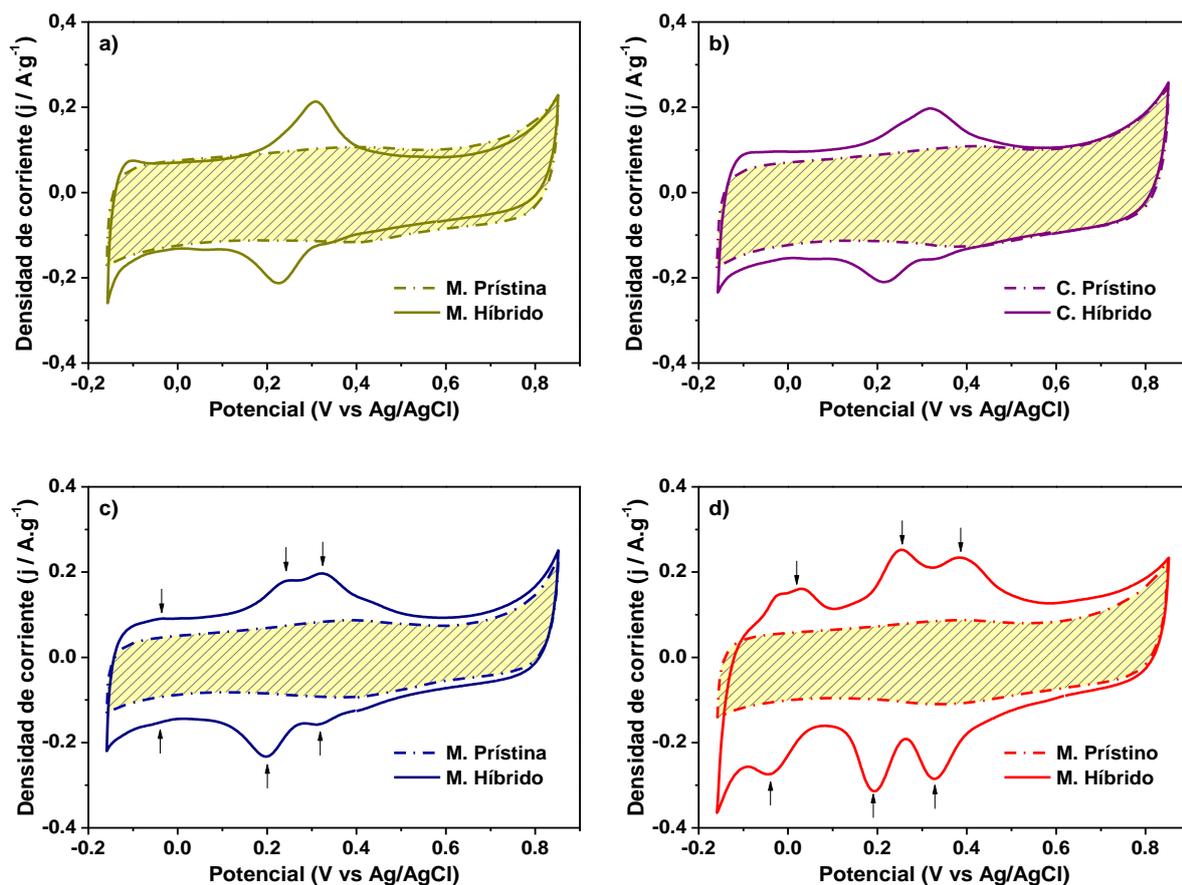
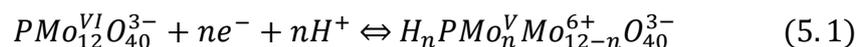


Figura 5.6. Voltamperogramas cíclicos de los carbonos: a) $P_{04}S_{02}$, b) $P_{04}S_{10}$, c) $P_{04}S_{30}$ y d) $P_{04}S_{60}$ con y sin PMo_{12} a una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Los voltamperogramas cíclicos de los carbonos híbridos muestran una clara diferencia respecto a los anteriores. A simple vista puede notarse que a medida que aumenta el contenido de PMo_{12} la contribución de la pseudocapacitancia también aumenta (Figura 5.6a-b, zonas sin trazos). Además, aparecen tres pares de picos que pueden distinguirse claramente en la Figura 5.6c-d (señalados con flechas), los cuales no se observan en los demás carbonos híbridos, debido probablemente al menor contenido de PMo_{12} . De acuerdo con la literatura [251], las reacciones redox del PMo_{12} están asociadas a tres procesos de transferencia de dos electrones consecutivos descritos por la siguiente ecuación:



donde n toma valores de 2, 4 ó 6.

La capacitancia de los materiales se obtuvo a partir de los voltamperogramas cíclicos en celda de tres electrodos mediante la siguiente ecuación [252,253]:

$$C_s = \frac{1}{m \cdot v \cdot (V_f - V_i)} \int_{V_i}^{V_f} I(V) dV \quad (5.2)$$

donde C_s es la capacitancia específica ($F \cdot g^{-1}$), m la masa de material activo en el electrodo (g), v la velocidad de barrido ($V \cdot s^{-1}$), V_f y V_i los límites de integración del voltamperograma cíclico, e $I(V)$ la corriente en función del potencial aplicado. Los valores calculados se reportan en la Figura 5.7a. Como se puede apreciar, los materiales prístinos $P_{04}S_{02}$ y $P_{04}S_{10}$ exhiben capacitancias muy similares de $200 \pm 10 F \cdot g^{-1}$ y $203 \pm 12 F \cdot g^{-1}$, respectivamente. Dado que la textura de estos materiales es similar, es de esperarse que den valores de capacitancia parecidos. Por otra parte, a pesar de que los carbones $P_{04}S_{30}$ y $P_{04}S_{60}$ poseen la mayor área superficial ($998 m^2 \cdot g^{-1}$ y $950 m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente), las capacitancias que se obtuvieron con estos materiales fueron de apenas $155 \pm 8 F \cdot g^{-1}$ y $149 \pm 8 F \cdot g^{-1}$, respectivamente, aproximadamente un 25% menos a las obtenidas para las dos primeras muestras. En la literatura se ha propuesto que la presencia de microporos es central para la obtención de altos valores de capacitancia [116,254–257], con lo cual esta disminución se debe probablemente al bajo volumen de microporos (< 2 nm) con que cuentan estos dos últimos materiales ($V_{mic} = 0,04$ y $0,02$, respectivamente).

En el caso de los carbones híbridos, todos muestran capacitancias mayores a las obtenidas a partir del material prístino, como se puede apreciar en la Figura 5.7a. Este incremento está directamente relacionado con la pseudocapacitancia que aporta el PMo_{12} , siendo el carbón $P_{04}S_{60}-PMo_{12}$ el que mayor capacitancia exhibe, con un valor de $326 \pm 18 F \cdot g^{-1}$. La capacitancia de los materiales híbridos muestra un incremento de 2,5, 24, 82 y 119% respecto a los carbones prístinos para las muestras $P_{04}S_{02}-PMo_{12}$, $P_{04}S_{10}-PMo_{12}$, $P_{04}S_{30}-PMo_{12}$, y $P_{04}S_{60}-PMo_{12}$, respectivamente. Dicho incremento se correlaciona de manera casi lineal con la carga de PMo_{12} presente en estas cuatro muestras, como se observa en la Figura 5.7b. También es interesante notar que existe una correlación prácticamente lineal entre el incremento de la capacitancia por la presencia del PMo_{12} adsorbido y el área de mesoporos. Esto indicaría que hay un tamaño de poro óptimo alrededor de los 5 nm que es lo suficientemente grande para permitir un fácil acceso del PMo_{12} y lo suficientemente pequeño para atrapar y retener efectivamente las moléculas del mismo. Por esta razón, el material que mayor incorpora PMo_{12} corresponde a la muestra con una mayor área de mesoporos originada principalmente por poros en 5 nm.

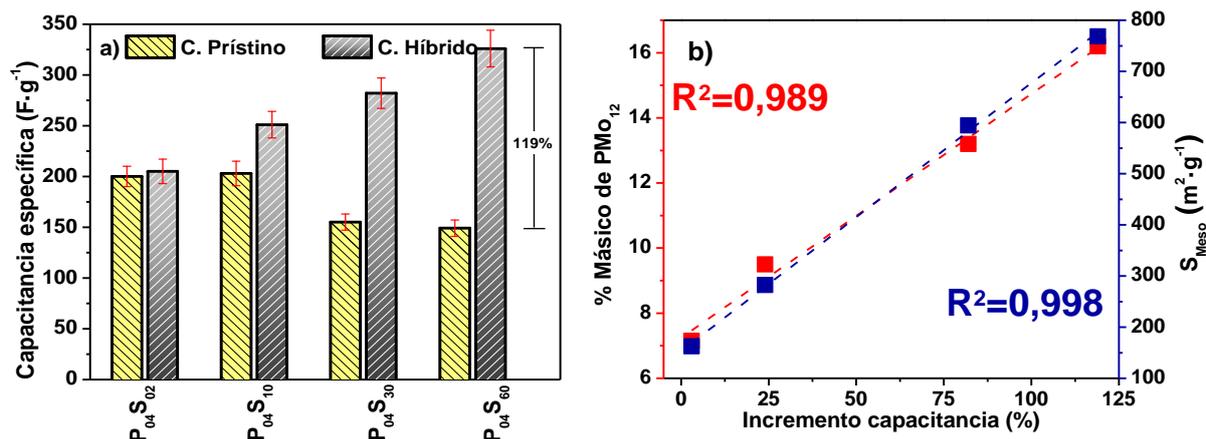


Figura 5.7. a) Capacitancias obtenidas a partir de los VC mostrados en la Figura 5.6 con sus respectivas barras de error (líneas rojas). b) Incremento de la capacitancia a medida que aumenta el contenido másico de PM₁₂ en el material híbrido (◆) y el área mesoporosa del carbón (●).

5.2.3 Estabilidad de carbones híbridos a ciclos prolongados de carga-descarga

La estabilidad de los materiales se evaluó en celda de dos electrodos mediante curvas GCD a una densidad de corriente de 0,5 A·g⁻¹ y 3.000 ciclos. De esta manera, se logró determinar el comportamiento del sistema en condiciones realistas como sugiere Balducci *et. al.* [247]. Las capacitancias gravimétricas totales (C_t) se calcularon a partir de la siguiente ecuación [258]:

$$C_t = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot M} \quad (5.3)$$

donde I corresponde a la corriente aplicada al sistema, ΔV representa el intervalo de potencial después de la caída óhmica (IR) en la curva de descarga, Δt el tiempo en que se llevó a cabo la descarga completa y M la masa total de material activo en ambos electrodos. Para un capacitor simétrico la capacitancia específica, C_s , puede determinarse con la siguiente ecuación:

$$C_s = 4 \cdot C_t \quad (5.4)$$

donde el factor 4 se obtiene al considerar un arreglo de dos capacitores conectados en serie, ambos con la misma masa de material activo [259]. Así fue posible estimar la capacitancia específica de un solo electrodo en la configuración de dos electrodos.

La Figura 5.8a muestra los perfiles típicos de carga-descarga de los materiales híbridos para el primer ciclo, los cuales mostraron una forma casi lineal en el rango de potencial estudiado, característica de sus propiedades capacitivas. La Figura 5.8b muestra los porcentajes de retención de la capacitancia en función del número de ciclos para las mismas muestras. Como puede observarse, los materiales mostraron una excelente retención de la capacitancia, con porcentajes mayores al 90% aún después de 3.000 ciclos. Para el carbón $P_{04}S_{02}-PMO_{12}$ se observó un comportamiento anómalo, ya que la retención de la capacitancia aumentó casi un 10% después de 2.000 ciclos.

Este material tiene el mayor porcentaje de microporos entre las muestras estudiadas, con lo cual es probable que el electrolito haya podido acceder a ellos luego de varios ciclos, incrementando la capacitancia de la doble capa debido al bajo contenido de PMO_{12} que posee. Esto podría apoyar la hipótesis de que la solución de PMO_{12} no accedió por completo a los microporos durante su incorporación a la matriz de carbón, por lo que la adsorción de PMO_{12} para esta muestra se dio preferencialmente en los mesoporos de 22 nm. Con estos resultados se puede confirmar que los carbones híbridos muestran una buena estabilidad después de 3.000 ciclos de carga y descarga, con bajas pérdidas de capacitancia.

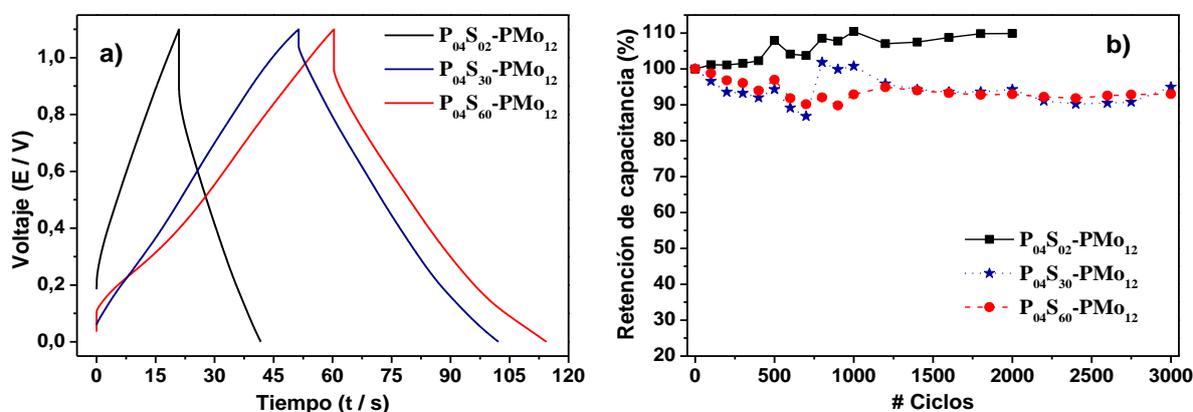


Figura 5.8. a) Curvas GCD para el primer ciclo y b) estabilidad a 3.000 ciclos, ambas correspondientes a las muestras híbridas $P_{04}S_{02}$, $P_{04}S_{30}$ y $P_{04}S_{60}$ a una densidad de corriente de $0,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ en una solución acuosa $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

En la Figura 5.8a se puede observar además que todas las curvas de descarga presentan una caída de potencial al inicio, relacionada con la resistencia de serie equivalente (ESR) [112]. La ESR consiste en contribuciones electrónicas e iónicas. La primera contribución se refiere a la resistencia electrónica intrínseca de las partículas de carbón y aquellas generadas por la interfase entre las partículas de carbón-carbón y carbón-colector de corriente. La última se

relaciona directamente con las resistencias electrolíticas en los poros del material, es decir, la resistencia para la movilidad de los iones a través de los poros chicos (difusión) y a través del separador [102,112].

La ESR para los materiales estudiados se determinó a partir de las curvas GCD utilizando la siguiente ecuación [50]:

$$ESR = \frac{V_{cell} - V'_{cell}}{I} \quad (5.5)$$

donde V_{cell} es el potencial que alcanza la curva de carga y V'_{cell} el potencial de descarga después de la caída óhmica (IR). La Figura 5.9 muestra los valores de la ESR obtenidos para cada uno de los materiales analizados a diferentes densidades de corriente y a 3.000 ciclos de carga-descarga.

Como se puede observar en la Figura 5.9a, los valores de la ESR para todos los materiales permanecen prácticamente constantes al incrementar la densidad de corriente, dentro del error experimental. De todas las muestras analizadas puede observarse que el carbón híbrido $P_{04}S_{02}$ mostró la mayor ESR con un valor de $5,8 \Omega$, seguido por el $P_{04}S_{30}$ ($4,0 \Omega$) y $P_{04}S_{60}$ ($2,9 \Omega$). Puesto que todos los carbones se probaron en el mismo electrolito ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), es probable que el aumento de la resistencia no se deba a las contribuciones iónicas, sino a las contribuciones electrónicas en el material. Este resultado va en línea con el hecho de que las muestras que poseen mayor porcentaje de PMo_{12} presentan menor ESR, con lo cual se propone que mayor contenido de PMo_{12} mejora la conductividad del material.

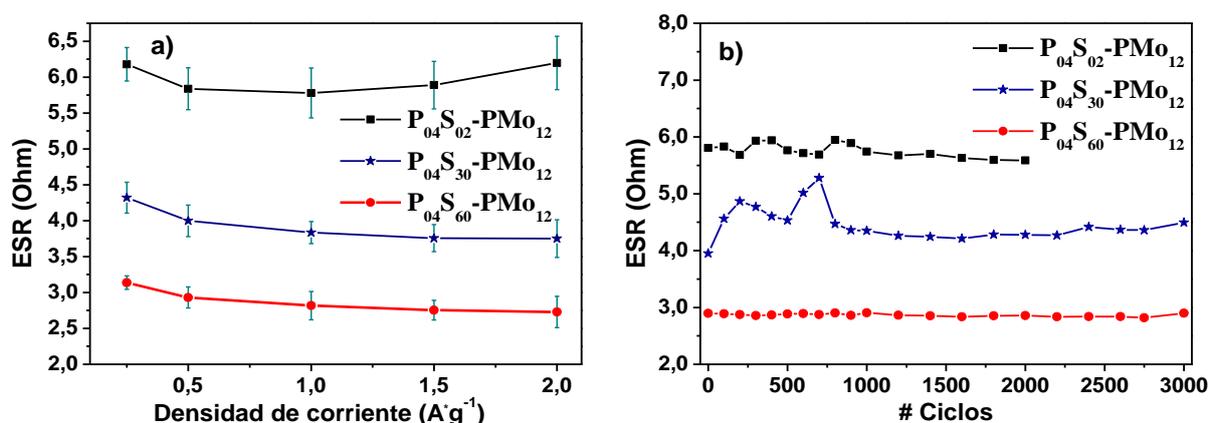


Figura 5.9. ESR en función de: a) densidad de corriente y b) número de ciclos a $0,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.

Por otra parte, en la Figura 5.9b puede observarse que los valores de ESR se mantienen estables aun después de 3.000 ciclos. Este notable comportamiento corrobora la buena estabilidad electroquímica de los materiales, siendo excelentes candidatos para ser utilizados como electrodos en SC.

La Figura 5.10 muestra la dependencia de la retención de capacitancia a diferentes densidades de corriente, desde $0,25 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ hasta $2,0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. En todas las muestras puede observarse una disminución de la retención con el aumento de la densidad de corriente. Esto se relaciona directamente con el hecho de que a bajas corrientes, los iones presentes en la solución tienen tiempo suficiente para difundir dentro de los micro-mesoporos del material, mientras que a corrientes altas los iones solo pueden penetrar de manera parcial en los poros del carbón debido a las limitaciones estéricas [260,261]. La pérdida de retención para las muestras sigue el siguiente orden: $\text{P}_{04}\text{S}_{60}\text{-PMO}_{12} < \text{P}_{04}\text{S}_{30}\text{-PMO}_{12} < \text{P}_{04}\text{S}_{02}\text{-PMO}_{12}$.

Esta tendencia se puede relacionar directamente con la textura de los carbones, ya que la muestra con mayor pérdida de capacitancia es aquella con un mayor porcentaje de microporos, los cuales limitan la difusión del electrolito a través de ellos. Así mismo, la muestra con mayor retención de capacitancia es aquella con una DTP bimodal y con un mayor volumen de mesoporos que favorecen la difusión de los iones a través del material. En claro acuerdo con los resultados obtenidos, Vaquero *et. al.* [262] analizaron un gran número de carbones comerciales, observando que se obtenía una mejor retención de la capacitancia, con la velocidad de barrido en voltamperometrías cíclicas, en aquellos materiales que no poseían microporos.

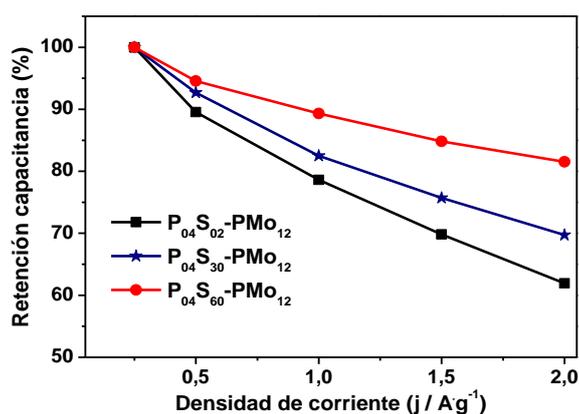


Figura 5.10. Retención de capacitancia para las muestras de carbón $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$, $\text{P}_{04}\text{S}_{30}$ y $\text{P}_{04}\text{S}_{60}$ híbridas en función de la densidad de corriente en solución acuosa de H_2SO_4 0,5 M.

Para estudiar la penetración de los iones en la estructura porosa de los carbones híbridos, estos se analizaron mediante EIS. El espectro de impedancia se obtuvo para cada material en el intervalo de frecuencias de 0,01 hasta 10.000 Hz al potencial de circuito abierto (OCP), después del primer ciclo y del ciclo 3.000. La Figura 5.11 muestra los espectros de impedancia de Nyquist con las características típicas de los materiales carbonosos. Este gráfico posee tres regiones distintivas [50,263]: i) a muy altas frecuencias (10 kHz) la parte imaginaria de la impedancia tiende a cero hasta interceptarse con el eje x , valor que corresponde a la ESR, ii) un semicírculo a frecuencias intermedias asociado con la resistencia a la transferencia de carga, la cual se relaciona con el transporte a través de la estructura porosa de los materiales y iii) una línea inclinada a bajas frecuencias, cuya parte imaginaria comienza a incrementar hasta observarse una línea casi vertical, relacionada con un comportamiento puramente capacitivo. Es importante resaltar que un análisis riguroso de la respuesta de impedancia en electrodos compuestos por distintos componentes (material activo, carbón conductor, aglutinante, electrolito) es prácticamente imposible. Sin embargo, las mediciones de impedancia de electrodos son muy valiosas a nivel cualitativo, dado que los espectros generalmente reflejan todas las constantes de tiempo relacionadas con los procesos que están aconteciendo en el electrodo, siendo particularmente relevantes para analizar de forma comparativa la estabilidad del sistema con el ciclado prolongado.

Como se puede observar a simple vista, aunque los semicírculos no cierran completamente y parecen estar deformados, para el espectro tomado después del primer ciclo (Figura 5.11a), el diámetro del semicírculo a frecuencias intermedias disminuye a medida que los carbones poseen mayor porcentaje de PMO_{12} , indicando una disminución en el valor de la resistencia a la transferencia de carga. Después de 3.000 ciclos, en la Figura 5.11b se puede observar que los diámetros de los semicírculos prácticamente no se modifican, mostrando una excelente estabilidad de los materiales híbridos. Esta alta estabilidad se evidencia también en que los valores de ESR que se observan a altas frecuencias prácticamente no se modifican aún después de 3.000 ciclos. A muy bajas frecuencias todos los materiales mostraron un comportamiento muy estable con el ciclado, observándose solo para el carbón $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$ que la pendiente se hace más vertical después de 3.000 ciclos, indicando que durante el ciclado el material se hace más capacitivo, lo cual está en acuerdo con los resultados antes discutidos para esta muestra. Esta mejora en la respuesta capacitiva del material puede deberse a que es probable que el electrolito haya podido acceder completamente a los microporos solo luego de varios ciclos.

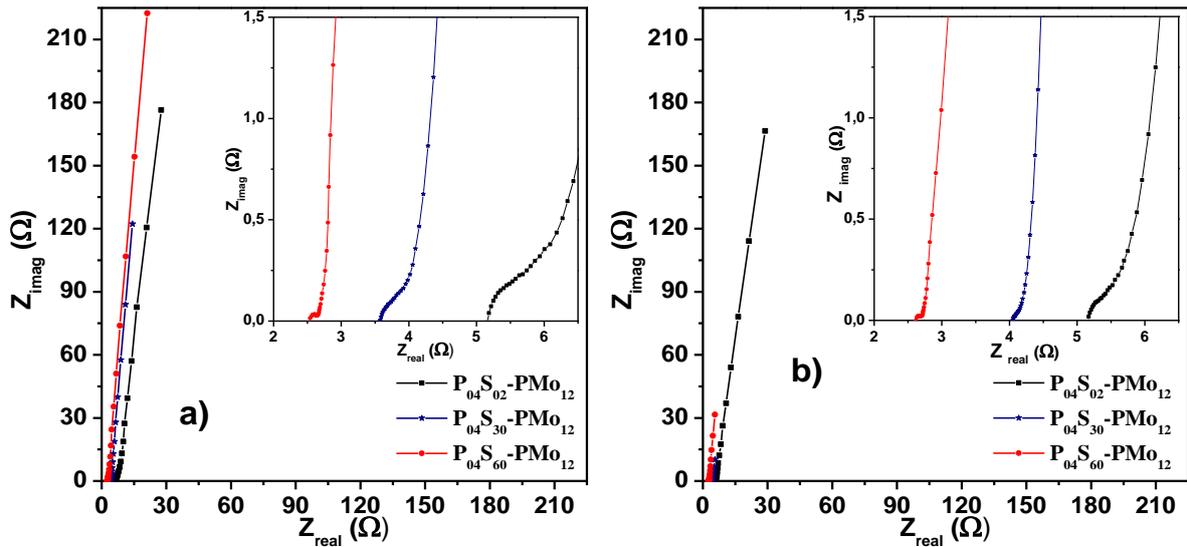


Figura 5.11. Diagrama de Nyquist para los carbonos híbridos: a) ciclo #1 y b) ciclo #3.000, obtenidos a potencial de circuito abierto. Los recuadros muestran un acercamiento a bajas frecuencias.

Finalmente, la Figura 5.12 muestra los diagramas de Ragone para los carbonos híbridos investigados en este trabajo junto con los del carbón comercial DLC (carbón activado Norit[®]) utilizado como material de comparación. Las densidades de energía E ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) y potencia P ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$) se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones a partir de las curvas GCD en celda de dos electrodos a diferentes densidades de corriente (0,25, 0,50, 1,00, 1,50 y 2,00 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$) [50]:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_s \cdot V^2}{3600} \quad (5.6)$$

$$P = \frac{3600 \cdot E}{t} \quad (5.7)$$

donde C_s es la capacitancia específica del material, V es la ventana de potencial real (ventana de potencial restando la caída óhmica) y t el tiempo de descarga.

En la Figura 5.12 se puede apreciar que la potencia específica disminuye linealmente al aumentar la energía específica, lo que indica que se libera menos energía al incrementar la potencia. Como se puede observar, el material híbrido $\text{P}_{04}\text{S}_{60}$ es el que alcanza las energías y potencias específicas más altas para cada densidad de corriente evaluada. Para este material, la energía y la potencia específicas máximas fueron de $23,2 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $5,8 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Los valores reportados en la gráfica de Ragone son comparables en orden de

magnitud a los obtenidos con otros tipos de carbones (ver Tabla 5.1) y superiores a los obtenidos con el carbón activado comercial DLC. Estos resultados muestran que los materiales de este trabajo son altamente promisorios para su uso como electrodos en SC.

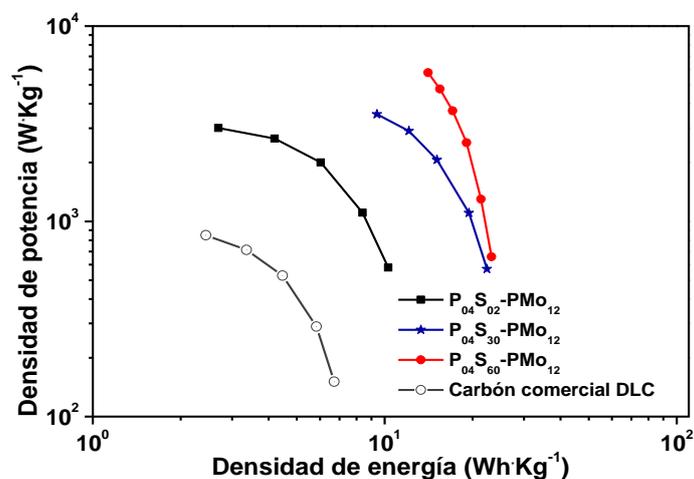


Figura 5.12. Gráfica de Ragone para las muestras híbridas.

La Tabla 5.1 resume las propiedades electroquímicas y texturales de algunos materiales carbonosos reportados en la literatura. Del análisis de los carbones comerciales (Norit A-Supra, Picatif y CDC) se puede observar que a pesar de tener elevadas áreas superficiales ($> 1,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), originadas principalmente por la contribución de los microporos [262,264], las capacitancias son inferiores a las obtenidas con los carbones sintetizados en este trabajo. Por su parte, los CM reportados en literatura muestran áreas superficiales similares a las obtenidas con los carbones reportados en este trabajo. Es de notar que el CM $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$ sin la incorporación del PMO_{12} mostró una capacitancia de $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, superior a las reportadas en otros CM [257,264–266]. Es importante resaltar que en términos de capacitancia por unidad de área, el carbón $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$ muestra un valor de $28 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, mucho más grande que el de los carbones reportados en la Tabla 5.1.

Analizando los materiales híbridos que incorporan el PMO_{12} a las matrices de carbón, podemos observar que la capacitancia gravimétrica del material $\text{P}_{04}\text{S}_{60}\text{-PMO}_{12}$ ($326 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) está entre las más altas de las reportadas en literatura [267–269]. Los únicos materiales que mostraron una capacitancia más alta utilizan sustratos de nanocarbon muy sofisticados (óxido de grafeno reducido (OGr) o nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT)) junto con moléculas como polímeros de líquidos iónicos o tert-butilamonio, que fijan el PMO_{12} a la matriz del carbón [270]. Con el enfoque descrito en este trabajo, se puede lograr una capacitancia gravimétrica comparable utilizando un sustrato de carbono fácil de preparar y con un sencillo

procedimiento para la incorporación de PMO_{12} que no requiere de complejas moléculas para fijarlo a la matriz de carbón.

5.3 Conclusiones

Se pudo determinar la existencia de una correlación entre el área superficial mesoporosa de los carbones propuestos, originada preferentemente por poros alrededor de 5 nm, y la adsorción de PMO_{12} , lo cual favoreció el aumento de la capacitancia en los materiales híbridos. El análisis de las capacitancias obtenidas con los CM, antes y después de la adsorción de PMO_{12} , mostraron excelentes resultados. El carbón $\text{P}_{04}\text{S}_{02}$ mostró una capacitancia gravimétrica de $200 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($27,9 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), mayor a las reportadas para algunos materiales mesoporosos, mientras que el carbón $\text{P}_{04}\text{S}_{60}\text{-PMO}_{12}$ alcanzó una capacitancia de $326 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, la cual se encuentra en el orden a lo reportado en la literatura, con la ventaja de que los materiales carbonosos reportados en este trabajo se sintetizaron de una manera sencilla al igual que la incorporación del PMO_{12} . Además, se demostró que los materiales híbridos mostraron buena estabilidad a ciclos prolongados y a diferentes densidades de corriente, tanto en retención de capacitancia como en resistencia (ESR). Dicha estabilidad también se pudo verificar mediante impedancia electroquímica. Por último, los diagramas de Ragone muestran que los materiales híbridos pueden ser excelentes candidatos para su utilización como electrodos en SC.

Tabla 5.1. Parámetros texturales y capacitancias para diferentes muestras de carbón en diferentes electrolitos.

Carbón	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{Tot}	V_{mic}	V_{mes}	d_{poro} nm	Capacitancia		Electrolito	Técnica/ Condición	Ref.
						$\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$			
Norit A-Supra	1.525	0,78	0,56	-	1,9	80,5 ^b	5,28	H ₂ SO ₄ 1,0 M	VC/0,01 mV·s ⁻¹	264
Picactif	2.410	1,63	0,65	-	0,8/1,5	110 ^a	4,56	H ₂ SO ₄ 0,5 M	VC/20 mV·s ⁻¹	262
CDC	1.452	1,48	0,00	-	-	68 ^a	4,68	H ₂ SO ₄ 0,5 M	VC/20 mV·s ⁻¹	262
CM	1.321	3,50	0,03	-	3,5/15/24	208 ^a	15,74	H ₂ SO ₄ 2,0 M	GCD/0,5 A·g ⁻¹	257
CM	1.157	0,97	-	0,92	3,5	144 ^b	12,44	KOH 6,0 M	GCD/0,05 A·g ⁻¹	265
CM	746	1,50	-	1,45	8	96 ^a	12,87	H ₂ SO ₄ 2,0 M	VC/0,01 mV·s ⁻¹	266
CM	788	1,98	-	1,99	15	87 ^a	11,04	H ₂ SO ₄ 2,0 M	VC/0,01 mV·s ⁻¹	266
CM	1.120	0,80	0,40	-	3,56	132 ^b	11,78	H ₂ SO ₄ 1,0 M	VC/0,01 mV·s ⁻¹	264
NTCMP-C _s xPMO ₁₂	-	-	-	-	-	285 ^b	-	Nafion-H ₂ SO ₄ 1,0 M	GCD/0,2 A·g ⁻¹	267
OGr-PMO ₁₂	-	-	-	-	-	276 ^a	-	H ₂ SO ₄ 1,0 M	VC/10 mV·s ⁻¹	268
OGr-PMO ₁₂	231	0,14	-	-	3,5/7,7	51,2 ^b	2,8x10 ⁵	H ₂ SO ₄ 1,0 M	VC/5 mV·s ⁻¹	269
OGr-LIP-PMO ₁₂	-	-	-	-	-	408 ^a	-	H ₂ SO ₄ 0,5 M	GCD/0,5 A·g ⁻¹	270
P ₀₄ S ₀₂	717	1,09	0,15	0,61	22	200 ^a	27,89	H ₂ SO ₄ 0,5M	VC/1,0 mV·s ⁻¹	Este trabajo
P ₀₄ S ₆₀ -PMO ₁₂	-	-	-	-	-	326 ^a	-	H ₂ SO ₄ 0,5M	VC/1,0 mV·s ⁻¹	Este trabajo

CM: Carbón mesoporoso, NTCMP: Nanotubos de carbón multipared, OGr: Óxido de grafeno reducido. LIP: Líquido iónico polimérico y CDC: Carbón derivado de carburo.

^a Celda de 3 electrodos y ^b 2 electrodos.



Capítulo 6

Adsorción de azul de metileno en carbones mesoporosos

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos al utilizar algunos CM sintetizados en este trabajo para la adsorción de azul de metileno (AM), el cual se considera generalmente una molécula modelo de contaminante orgánico en efluentes. Con los CM propuestos se estudiará el efecto de la DTP así como del ASE sobre la capacidad de adsorción máxima (CAM) de cada material, a fin de determinar la estructura del carbón más apropiada para la remoción de contaminantes. Asimismo, como parte del estudio, se analizará el efecto del pH y la temperatura sobre la reversibilidad de la adsorción y mediante el análisis de los parámetros cinéticos, se estudiará el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción de colorante sobre los carbones.

6.1 Parte experimental

6.1.1 Isotermas y cinética de adsorción de azul de metileno sobre carbón mesoporoso

Para el estudio de la adsorción de AM en los CM, se preparó una solución patrón de colorante a una concentración de $0,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ utilizando AM grado reactivo ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, Merck Co) y agua Milli-Q. Antes de utilizar las muestras de carbón en polvo, estas se molieron en un mortero de ágata para reducir el tamaño de las partículas y favorecer así, la difusión del colorante a través de la estructura porosa del material.

Para determinar la capacidad de adsorción en equilibrio (q_e), se colocaron 5 mg de carbón en diferentes frascos de 25 cm^3 . A continuación, a cada frasco se le adiciono 20 cm^3 de solución de AM con diferentes concentraciones: 50, 75, 100, 150, 200, 250, 350 y $500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Posteriormente, los frascos fueron sellados y puestos en agitación constante durante 72 horas con la finalidad de alcanzar las condiciones de equilibrio. Una vez en equilibrio, se tomó una alícuota de cada frasco y esta se centrifugó hasta separar las partículas de carbón de la solución

de AM. Por último, las soluciones obtenidas fueron analizadas para determinar la concentración de AM remanente en las mismas.

Para el análisis de la cinética de adsorción, 50 mg de carbón en polvo (con tamaños de partículas entre 10 y 100 μm , ver Figura 3.4) se adicionaron en 100 cm^3 de una solución de AM ($50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) puesta en agitación constante. A continuación, varias alícuotas de 1 cm^3 fueron tomadas a diferentes tiempos (t) y centrifugadas inmediatamente para minimizar la interferencia de las partículas remanentes de carbón. Posteriormente, las soluciones sobrenadantes obtenidas fueron analizadas a fin de determinar la concentración de AM remanente en las mismas.

En todos los casos, la concentración de AM en solución se determinó mediante espectroscopia UV-Vis (Ocean Optics Red Tide USB650), para lo cual se construyó previamente una curva de calibración utilizando la absorbancia a una longitud de onda (λ_{max}) de 665 nm. La capacidad de adsorción de las muestras de carbón a un determinado tiempo, q_t , se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{W} \quad (6.1)$$

donde C_o es la concentración inicial de AM en solución, C_t la concentración de AM a tiempo t , V el volumen de solución de AM utilizada durante el experimento y W la masa de carbón utilizada en cada experimento.

Para determinar el tipo de interacción entre el AM y la matriz carbonosa, las muestras de carbón se analizaron antes y después del proceso de adsorción mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros se obtuvieron utilizando un equipo Avatar 320 FT-IR (Thermo Nicolet) entre 4.000 y 500 cm^{-1} , promediando 32 medidas. Para el análisis se prepararon pastillas a partir de 1 mg de muestra (carbón o carbón + AM) y 500 mg de KBr (Merck, grado espectroscópico).

Para evaluar el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de los materiales, 100 mg de carbón P₀₄S₁₀ en polvo fueron agregados en tres frascos diferentes, cada uno con 30 cm^3 de solución de AM a una concentración de 350 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ y valores de pH de 2,0, 4,5 y 6,1, respectivamente. A continuación, las muestras se agitaron durante más de 72 horas hasta alcanzar la condición de equilibrio para después determinar la CAM de las muestras de carbón a cada pH.

6.2 Resultado y discusión

6.2.1 Análisis sobre la capacidad de adsorción de azul de metileno en carbones mesoporosos

Para el análisis de la adsorción de AM se eligieron las siguientes muestras de carbón: P₀₄S₀₀, P₀₄S₀₂, P₀₄S₃₀, P₀₄S₆₀ y P₀₀S₂₀, puesto que con estas se analizó un amplio intervalo de ASE (622 m²·g⁻¹ hasta 998 m²·g⁻¹), volúmenes de poro total (0,70 cm³·g⁻¹ hasta 2,10 cm³·g⁻¹) y una gran variedad de DTP. La Figura 6.1 muestra la isoterma de adsorción de AM para las muestras P₀₄S₀₂ y P₀₄S₆₀, así como el ajuste de los datos utilizando los modelos de Langmuir (ecuación 1.1) y Freundlich (ecuación 1.3).

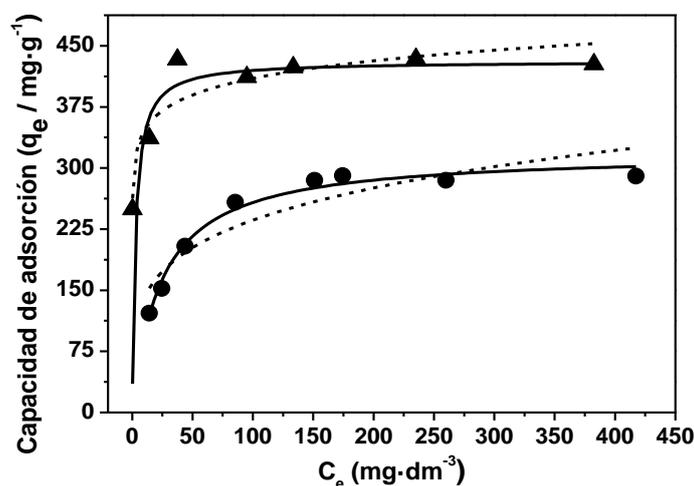


Figura 6.1. Isotermas de adsorción de AM para las muestras de carbón P₀₄S₀₂ (●) y P₀₄S₆₀ (▲). Las líneas continuas y discontinuas corresponden al ajuste de los datos obtenidos con los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente.

Los parámetros de ajuste obtenidos por ambos modelos se resumen en la Tabla 6.1. El modelo de Langmuir presenta el mejor ajuste de datos y las CAM obtenidas a partir de dicho modelo fueron de 319 mg·g⁻¹ y 431 mg·g⁻¹ para la muestra P₀₄S₀₂ y P₀₄S₆₀, respectivamente.

Además, en la Tabla 6.1 puede observarse claramente una diferencia significativa de un orden de magnitud entre los valores de las constantes de Langmuir obtenidas para ambos materiales, siendo el carbón P₀₄S₆₀ el que mayor valor muestra. De acuerdo con la literatura [271,272], la constante de Langmuir se relaciona con la afinidad de los sitios de unión y la

energía de adsorción, lo cual sugiere que el carbón P_{04S60} muestra un proceso de adsorción de azul de metileno mucho mayor y más favorable que el carbón P_{04S02}.

Tabla 6.1. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de AM sobre CM.

Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	R^2	K_F (dm ³ g ⁻¹)	n	R^2
P _{04S02}	319 ± 7	0,042 ± 0,004	0,990	84 ± 18	4,5 ± 0,9	0,826
P _{04S60}	431 ± 9	0,37 ± 0,05	0,975	292 ± 20	13,6 ± 2,3	0,841

Para comparar las ASE reportadas para estos carbones (ver Capítulo 3, Tabla 3.2) con las áreas de recubrimiento de AM a partir de la CAM, se utilizó el área que ocupa una molécula adsorbida del colorante. Este parámetro ha sido reportado en la literatura y varía desde 1,03 nm²·molécula⁻¹ [273] hasta 1,3 nm²·molécula⁻¹ [274]. Para fines prácticos, el cálculo se realizó considerando un valor promedio de 1,2 nm²·molécula⁻¹ [271,275], con el cual se obtuvieron áreas de recubrimiento de 721 ± 16 m²·g⁻¹ para la muestra P_{04S02}, y 974 ± 20 m²·g⁻¹ para la muestra P_{04S60}, congruentes con las ASE obtenidas con el método BET (717 y 959 m²·g⁻¹, respectivamente). Puesto que los valores de ASE obtenidos a partir de diferentes técnicas son muy parecidos, podemos concluir que la adsorción de AM ocurre en la región de los mesoporos y microporos, incluso en el caso de la muestra P_{04S02} la cual tiene una fracción de área superficial microporosa superior al 60%.

En la Tabla 6.2 se comparan los resultados de la adsorción de AM obtenidos para los carbones sintetizados en este trabajo de Tesis y los reportados en la literatura para una gran variedad de CM y CA, así como otros tipos de carbones nanoestructurados tales como el grafeno, los nanotubos y nanoláminas de carbón, para los cuales se ha determinado las propiedades texturales como el ASE, el volumen de poro y el tamaño de poro.

Tabla 6.2. Parámetros texturales y capacidad de adsorción máxima de AM para diferentes muestras de carbón.

Adsorbente	Temp. (°C)	S_{BET} (S_{mic}) ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} (V_{mic}) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p (nm)	CAM ($mg \cdot g^{-1}$)	A_{AM} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Ref.
P ₀₄ S ₀₂ P ₀₄ S ₆₀	20	717 (438)	1,09 (0,15)	21	319	721	
		950 (176)	2,10 (0,02)	4,5/30	431	974	
CM1	20	764	1,20 (0,08)	3,8	223	504	271
		936	1,67 (0,15)	3,8	380	858	
CM2	25	742	0,79 (0,13)	2/7,5	40	90	276
		1960	1,67 (0,47)	2/7	73	165	
		724	0,53 (0,08)	2/6	19	43	
		1080	0,72 (0,15)	2/5,5	80	181	
CM3		820	3,84 (0,02)	35	1113	2515	277
		2138	3,54 (0)	5/10	1791	4046	
		180	1,17 (0)	40	951	2149	
CM4	30	352 (64)	0,25 (0,08)		121	273	40
CM rico en N ₂	30	1868	0,38	2,5	184	416	278
CMO	20	1055 (35)	0,66 (0,03)	2,2	200	452	39
		779 (136)	0,91 (0,06)	5,5	200	452	
		1154 (0)	0,78 (0)	3,2	195	441	
		326 (299)	0,30 (0,15)	0,5	80	181	
FeNi/CM	25	1091	1,78	4/18,5	960	2169	130
NCM	25-45	667	0,50	3,8	310-360	700-813	279
CA1	Temp. Amb.	343	0,140 (0,133)	1,63	280	633	280
		402	0,220 (0,113)	1,10	320	723	
		1214	1,09 (0,547)	1,80	435	983	
CA2	25-55	1369			476	1075	281
CA3		1334	0,580 (0,573)	0,3-2	217	419	273
		2431	1,033 (0,983)	0,3-4	255	492	
		1462	0,665 (0,637)	0,3-2	263	508	
		1798	0,842 (0,750)	0,3-4	241	465	
		3049	1,52 (1,30)	0,3-4	262	506	
CA4	30	1084		2,3	91	206	282

CA5		1216 (919)	0,821 (0,456)	1,12	430-476	972-1075	
		863 (784)	0,470 (0,380)	1,23	270-380	610-858	283
		857 (802)	0,447 (0,389)	1,21	298-588	673-1328	
CA6		1326 (41)	(0,01)		370	836	
		1556 (126)	(0,06)		370	836	284
CA7	25	1534 (1267)	0,765 (0,632)	2	709	1601	285
Grafeno	20-60	296		(3,49)	154-204	348-461	286
NTC	0-60	160	0,67	20	35-65	79-147	287
NTCMP	25	124	0,59	18,3	118	267	272
		535	1,61	12	399	901	
Fe/F ₃ C/NLC		1023	1,32	12,5	1616	3651	288

Abreviaciones: CA: Carbón activado; NLC: Nanoláminas de carbón; NTC: Nanotubos de carbón; CM: Carbón mesoporoso; NCM: Nitruro de carbón mesoporoso; NTCMP: Nanotubos de carbón multipared; CMO: Carbones mesoporosos ordenados.

Como puede apreciarse, la CAM para los carbones preparados en este trabajo, es mayor que en el caso de los carbones mesoporosos reportados en literatura [39,40,130,271,276–279], aun a pesar de que muchos de ellos poseen áreas superficiales similares o incluso mayores (CM1, CM2), incluidos los carbones ricos en nitrógeno [278], los carbones mesoporosos ordenados (CMO) [39] y los nitruros de carbón mesoporoso (NCM) [279], todos ellos con tamaño de poro más pequeños. La fracción de área de carbón cubierta por AM para estos materiales varían desde valores bajos (6-18%) para las muestras bimodales de CM2, con poros de 2 nm y 5,5-7,5 nm, hasta valores entre el 66% y 92% para las muestras monomodales de CM1 con poros de 3,8 nm.

Las excepciones al comportamiento anterior es el CM3, preparado a partir de una plantilla de MnO [277], y el carbón mesoporoso bimodal dopado con nanopartículas de Fe/Ni [130]. Ambos presentan una DTP extensa o bimodal, con diámetros de poro cercanos a los reportados para las muestras P₀₄S₀₂ y P₀₄S₆₀. Dichos CM exhiben una CAM mucho mayor a la de los carbones de este trabajo, incluso aquellos que tienen áreas superficiales bajas. Sin embargo,

debe tenerse en cuenta que el área cubierta con AM para los carbones CM3 y FeNi/CM son un factor 2 o 3 veces mayor que el área superficial total, resultados que son bastantes inesperados.

Si observamos los resultados de la Tabla 6.2, podemos notar que todos los CA [273,280–285] poseen poros con diámetros en el rango de los microporos (<2 nm) o en el intervalo de mesoporos pequeños (de 2 a 4 nm), y a pesar de que tienen elevadas ASE, la mayoría de los materiales tienen una CAM por debajo de la reportada para los carbones sintetizados en este trabajo. También queda claro que el área de cobertura del AM es mucho más baja que el ASE, con la excepción de las muestras CA5, sin embargo, no se describe la manera en que los autores obtuvieron los diámetros de poro. En cuanto al grafeno [286], los NTC [272,287] y las NLC [288], el valor de la CAM resulta más bajo al que se obtiene con las muestras P₀₄S₀₂ y P₀₄S₆₀, a excepción de las láminas de carbón porosas incrustadas con nanopartículas de Fe/Fe₃C, que también presentan una cobertura de AM irregular.

En resumen, la tendencia que se observa en el comportamiento de la CAM para el AM indicaría que los carbones con grandes áreas superficiales, originadas mayoritariamente por la presencia de microporos (carbones activados), no son los más indicados para obtener una alta capacidad de adsorción, ya que estos pueden ser inaccesibles. Además, la arquitectura de los poros del carbón probablemente determine en gran medida la CAM y también la cinética de adsorción.

Como se discutió en el Capítulo 3 (ver Figura 3.12), el molde duro utilizado para preparar los materiales descritos en este trabajo, tiene una estructura en forma de esponja constituida por el agregado de nanopartículas globulares de sílice con diámetros alrededor de 6 nm, las cuales podrían originar, por réplica, poros cercanos a este tamaño. Después de la carbonización y la disolución de la sílice, el carbón obtenido posee mesoporos “grandes” (> 10 nm) parcialmente conectados a los mesoporos “chicos”, ambos conectados a la estructura microporosa representada por pequeños puntos en el panel derecho de la Figura 3.12. Así, las moléculas de AM, con un tamaño de 1.41 nm x 0.55 nm x 0.16 nm [39], pueden difundir rápidamente a través de los mesoporos “grandes” y “pequeños”, y finalmente alcanzar los microporos en los que se adsorben lentamente.

La baja fracción de cobertura de AM en la mayoría de los CA, puede deberse a que sus áreas se originan principalmente por la presencia de microporos, en donde el AM se adsorbe sobre

las regiones más cercanas a la superficie de las partículas y dificulta la adsorción en los microporos más profundos. Se ha sugerido que la presencia de mesoporos mayores a 3,5 nm es vital para la adsorción de AM debido a su tamaño [271]. Esto es parcialmente cierto, porque las muestras sintetizadas en este trabajo tienen entre 18 y el 61% de área microporosa disponible para la adsorción. De esta manera se concluyó que la microporosidad de los carbones puede ayudar a mejorar la capacidad de adsorción, siempre y cuando los microporos estén conectados a los mesoporos los cuales permiten que el colorante penetre en la estructura del material.

6.2.2 Mecanismo de adsorción de azul de metileno en la matriz de carbón mesoporoso

Para obtener información sobre el mecanismo de adsorción de AM en la matriz de carbón se realizó el análisis por espectroscopia FT-IR de las siguientes muestras: P₀₄S₁₀, P₀₄S₁₀ + AM y AM. En la Figura 6.2 se puede observar que la adsorción de AM en el carbón P₀₄S₁₀ no modifica significativamente el espectro FT-IR del carbón prístino. Además, la banda ancha entre 3,200 y 3,700 cm⁻¹ parece mantenerse sin cambios, lo que sugiere que el enlace de hidrógeno, propuesto como uno de los posibles mecanismos para la adsorción de AM en CA [142], no es importante en este caso. El pico a 670 cm⁻¹ tampoco se ve alterado por la adsorción de AM, a diferencia de lo que se observó en el caso de los NTCMP [272], donde el pico se vuelve más ancho y su intensidad disminuye.

Esto indicaría que las interacciones adsorbato-adsorbente mediante interacciones denominadas de apilamiento π - π , propuesto como uno de los procesos que ocurre para la adsorción en NTC, podría ocurrir de manera parcial en los carbones preparados en este trabajo. El cambio más apreciable que puede observarse en los espectros FT-IR del carbón con AM adsorbido, se observa en los picos localizados en la región entre 1.000 y 1.100 cm⁻¹. Estos están relacionados con la deformación axial de las vibraciones de los enlaces C-C de los fenoles, volviéndose más ancha tras la adsorción de AM. Este comportamiento puede asignarse a las interacciones electrostáticas del catión metilitionina con los grupos cargados negativamente en la superficie del carbón [272].

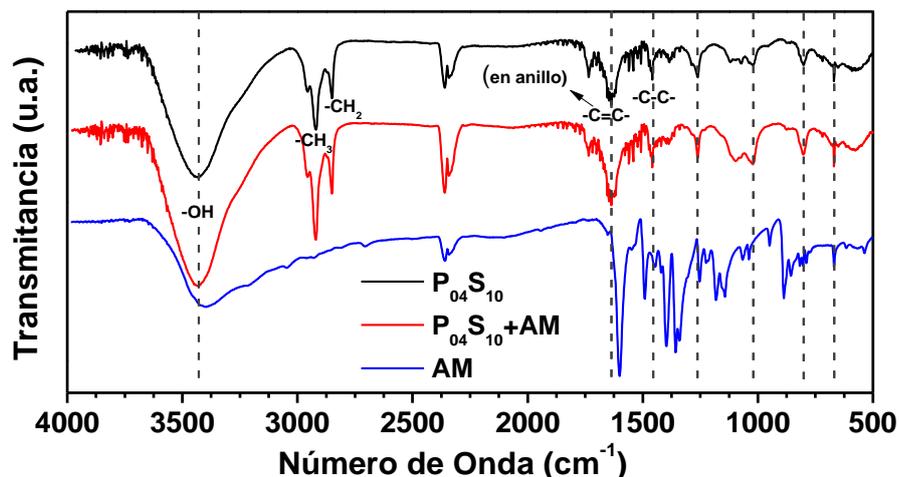


Figura 6.2. Espectros FT-IR del AM y del carbón P₀₄S₁₀ antes y después de la adsorción del colorante.

6.2.3 Adsorción del colorante: efecto del pH y estabilidad

Para este análisis, la adsorción de AM se llevó a cabo en la muestra de carbón P₀₄S₁₀ a valores de pH en el intervalo de 2,0 a 6,1, ya que a esos valores se observan cambios en la densidad de carga superficial del carbón (ver Figura 3.20). La CAM que se obtuvo a pH de 2,0, 4,5 y 6,1 fueron (305 ± 7) , (298 ± 7) y (295 ± 7) mg·g⁻¹, respectivamente. Estos resultados muestran que no hay un efecto significativo del pH sobre la CAM del AM en el carbón. Como se discutió con anterioridad, los valores de q_m obtenidos para la muestra de carbón P₀₄S₁₀ a diferentes pH revela que el AM se adsorbe no solo en los mesoporos del material sino también en los microporos. Además, aunque el AM (cloruro de metiltionina) es un colorante iónico, el catión de metiltionina no se adsorbe ni a un valor de pH elevado, debido a la baja concentración de grupos ionizables sobre la superficie del material, como se discutió en el apartado 3.5 del Capítulo 3.

Para determinar la estabilidad de la adsorción de AM en el material, dos muestras de carbón cargadas con AM a su CAM se dejaron en agua (a pH 2,0 y 6,0) con agitación constante durante 48 horas a 20 °C. Posteriormente, mediante UV-Vis se determinó la concentración de AM remanente en el agua y se calculó el porcentaje de colorante liberado por el carbón. Los porcentajes obtenidos fueron 0,18% y 0,42% para las soluciones a pH 6,0 y 2,0, respectivamente. La mayor retención de AM iónico se obtuvo a pH 6,0 debido probablemente al incremento de la densidad de carga negativa sobre la superficie de los poros a medida que aumenta el pH, lo cual sugiere que un mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción del

AM en los carbones es a través de interacciones electrostáticas, aunque también pueden existir las interacciones $\pi - \pi$. La estabilidad de la adsorción que se observó, concuerda con los resultados obtenidos durante los experimentos para determinar la cinética de adsorción, donde el AM (a una concentración por debajo de la CAM) se adsorbió de manera irreversible en las muestras de carbón a 20 °C, y donde el agua de la solución se tornó completamente clara, incluso después de varios días de estar en contacto con el carbón.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la estabilidad de la adsorción de AM, las muestras de carbón antes discutidas (saturadas con AM a pH 2,0 y 6,0 y equilibradas en agua) se calentaron hasta 70 °C durante 48 horas en agitación constante. Los resultados mostraron que incluso en esas condiciones extremas, solo el 0,30% y el 0,63% del AM adsorbido en el carbón se liberó en las soluciones a pH 6,0 y 2,0, respectivamente. En resumen, los materiales preparados en este trabajo exhiben una adsorción de contaminantes casi irreversible, es decir, no se libera AM por cambios de pH o temperatura.

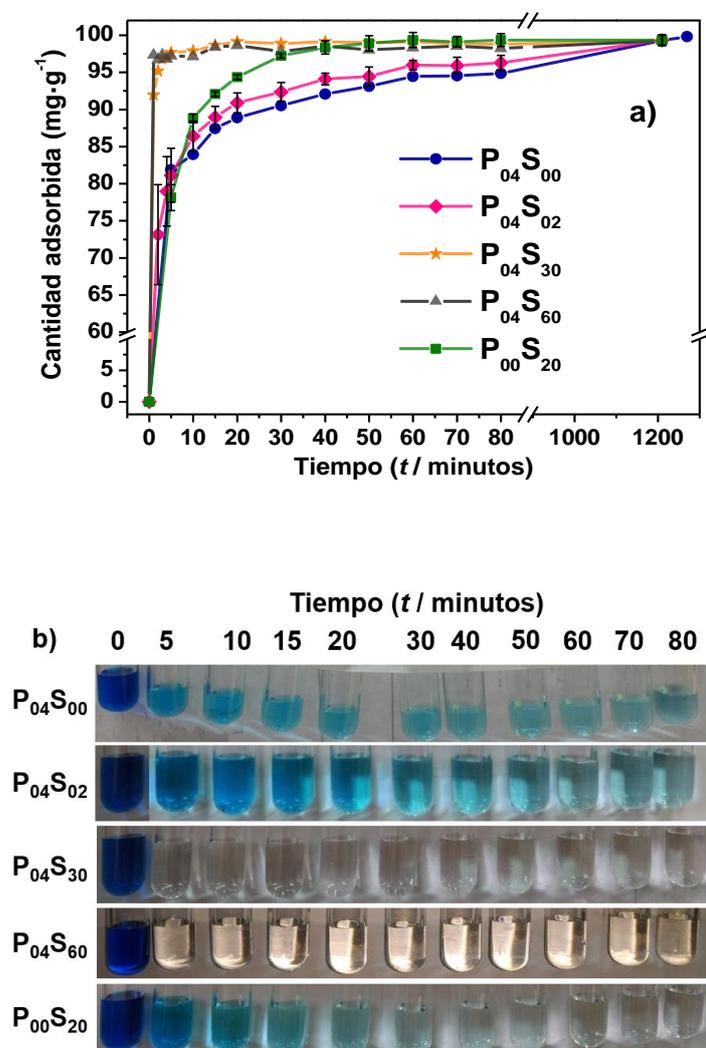
En términos de utilidad, es importante resaltar que la remoción final del contaminante puede realizarse, por ejemplo, de dos maneras, quemándolo junto con el carbón en presencia de oxígeno o en atmosfera inerte, siendo este último procedimiento el que permitiría la descomposición del AM sin afectar significativamente la matriz carbonosa, la cual puede ser reutilizada.

6.2.4 Análisis de la cinética de adsorción de azul de metileno sobre carbón mesoporoso

La Figura 6.3a muestra la cinética de adsorción de AM en distintos CM. Como se puede observar, las muestras de carbón P₀₄S₃₀ y P₀₄S₆₀ logran adsorber, en menos de 2 minutos, casi todo el AM presente en la solución, mientras que los demás carbones lo realizan en aproximadamente \approx 30 minutos (P₀₀S₂₀) y 100 minutos (P₀₄S₀₀ y P₀₄S₀₂). Cualitativamente esto también puede observarse en la Figura 6.3b, donde se muestran las imágenes de las alícuotas que se tomaron a diferentes tiempos (t) y que fueron analizadas. Nótese que la solución de AM al minuto cero tiene un color muy intenso, el cual se pierde por completo a los 5 minutos de haber estado en contacto con el carbón P₀₄S₃₀ y P₀₄S₆₀, lo cual a simple vista muestra la rápida adsorción del colorante en el material. Esto no se observa para las muestras de carbón P₀₄S₀₀ y

P₀₄S₀₂, donde la decoloración sucede de manera gradual durante los primeros 80 minutos, tornándose completamente traslúcida después de los 100 minutos.

Los datos experimentales de la adsorción de AM para cada uno de los carbones analizados se ajustaron considerando los modelos de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden (ecuaciones 1.5 y 1.6 del Capítulo 1). El mejor ajuste se obtuvo con el modelo de pseudo-segundo-orden, con el cual se obtuvieron coeficientes de determinación mayores a 0,999. Los ajustes lineales a partir de los cuales se determinaron las capacidades de adsorción en equilibrio (q_e) y las constantes de velocidad se muestran en la Figura 6.3c.



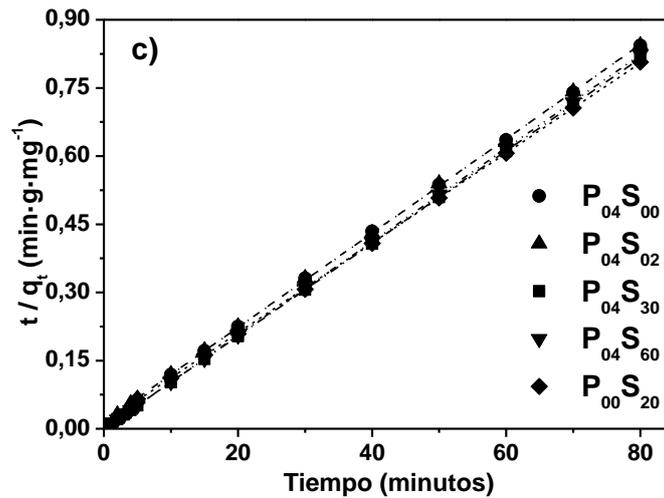


Figura 6.3. a) Cinética de adsorción de AM sobre CM. Las barras de error se obtuvieron a partir de experimentos por duplicado, b) decoloración de las soluciones de AM puestas en contacto con los carbones en función del tiempo y c) ajuste con el modelo de pseudo-segundo-orden linealizado.

Como se indicó en el Capítulo 1 (Sección 1.3.2), Regazzoni [145] ha discutido el significado físico de los parámetros obtenidos a partir del modelo de pseudo-segundo-orden, mostrando que dicho modelo puede obtenerse a partir de la isoterma de Langmuir. Cualitativamente, para las concentraciones de AM utilizadas en este estudio, el modelo de pseudo-segundo orden es consistente con una adsorción tipo Langmuir y en ese caso la constante k_2 se relaciona en forma simple con la constante de velocidad de adsorción, k_a , a través de la expresión:

$$k_2 = k_a \cdot \beta \quad (6.2)$$

donde β es el cociente entre el área del adsorbente y el volumen de la solución en equilibrio con el mismo.

Trabajos previos [143,289] han mostrado que tanto la ecuación cinética de pseudo-primero orden, como la de pseudo-segundo orden pueden derivarse, bajos determinadas condiciones, del modelo de adsorción de Langmuir. Azizian [143] concluyó que a altas concentraciones iniciales de adsorbato la ecuación cinética de Langmuir se convierte en el modelo de pseudo-primero orden, mientras que a bajas concentraciones iniciales se convierte en el de pseudo-segundo orden. La razón por la cual los datos de adsorción de AM en CM ajustan bien al modelo de pseudo-segundo orden es posiblemente la relativamente baja concentración a AM utilizada en las medidas cinéticas.

En la Tabla 6.3 se resumen los parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de pseudo-segundo orden junto con las propiedades texturales y los diámetros promedio de poro de los CM monomodales y bimodales analizados. Las constantes de velocidad (k_2) más altas se obtuvieron con las muestras P₀₄S₃₀ y P₀₄S₆₀, las cuales tienen una DTP bimodal con las mayores áreas superficiales y volúmenes de poro, además de las relaciones A_{mic}/A_{tot} y V_{mic}/V_{tot} más bajas. En cambio, las muestras monomodales P₀₀S₂₀, P₀₄S₀₀ y P₀₄S₀₂, con una mayor fracción de área microporosa, adsorben el colorante lentamente. Sin embargo, para estas muestras, la adsorción es casi completa después de una hora, por lo que también son comparables con los mejores carbones reportados en la literatura como adsorbentes [39,40,130,271,272,276,277,279,281,286,287,290–292].

Tabla 6.3. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de pseudo-segundo-orden para la adsorción de AM en CM.

Muestra	A_{tot} (m^2g^{-1})	A_{mic} (m^2g^{-1})	V_{tot} (cm^3g^{-1})	V_{mic} (cm^3g^{-1})	d_p (nm)	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	R^2
P ₀₄ S ₆₀	950	176	2,10	0,02	4,5/30	97,08 ± 0,08	18000±6000	0,9999
P ₀₄ S ₃₀	998	212	1,70	0,04	4,5/25	98,04 ± 0,06	3500± 900	0,9999
P ₀₀ S ₂₀	745	399	0,70	0,13	9	101,01 ± 0,25	78±7	0,9999
P ₀₄ S ₀₂	717	438	1,09	0,15	21	96,15 ± 0,38	66±8	0,9998
P ₀₄ S ₀₀	662	401	0,75	0,13	16	96,15 ± 0,43	64±9	0,9998

En la Tabla 6.4 se comparan las constantes de velocidad del modelo de pseudo-segundo-orden, k_2 , obtenidas para los CM de este trabajo con los reportados en la literatura a temperaturas cercanas a la ambiente y concentraciones de AM entre 3 y 480 $mg \cdot dm^{-3}$. Estos resultados reafirman el argumento propuesto anteriormente, donde se mencionó que los microporos pueden ayudar a mejorar la capacidad de adsorción, siempre que estén conectados a los mesoporos, pero también que los CM bimodales con elevadas áreas superficiales muestren las mayores CAM y cinéticas de adsorción rápidas.

Tabla 6.4. Constantes de pseudo-segundo-orden para la adsorción de AM en diferentes carbones.

Adsorbente	Temp. (°C)	Conc. AM (mg.dm ⁻³)	k_2 (min ⁻¹)	Ref.
P ₀₄ S ₃₀ –P ₀₄ S ₆₀ P ₀₄ S ₀₀ –P ₀₄ S ₀₂	20	50	3473-17666 64,5-66,3	Este trabajo
CM1	20	195	1,87 – 9,07	271
CM2	25	3	3,5 – 8,9	276
CM3	NI	250	0,29-18	277
CM4	30	50 - 480	1,0 – 0,048	40
CMO	20	200	1,77 – 7,4	39
FeNi/CM	25	150	0,91 – 1,02	130
NCM	25-45	50 - 100	3,4 – 4,8	279
CA2	25	100 - 500	105 - 50	281
CA8	30	50 - 500	0,23 – 0,05	290
CA9	35-60	10 – 40	64,6 - 605	291
CA10	30	100 - 500	541 – 10,2	292
Grafeno	20	20 - 40	(9 - 1)·10 ⁻⁴	286
NTC	0-60	20	(1,82-7,8)·10 ⁻³	287
NTCMP	25	500	0,0007	272

Abreviaciones; CA: Carbón activado; NLC: Nanoláminas de carbón; NTC: Nanotubos de carbón; CM: Carbón mesoporoso; NCM: Nitruro de carbón mesoporoso; NTCMP: Nanotubos de carbón multipared; CMO: Carbones mesoporosos ordenados.

La Figura 6.4 muestra los ajustes lineales de los datos considerando el modelo de difusión interpartícula (ecuación 1.7 del Capítulo 1). Como puede observarse, es posible distinguir tres regiones cinéticas caracterizadas por diferentes pendientes, k , e intersecciones C .

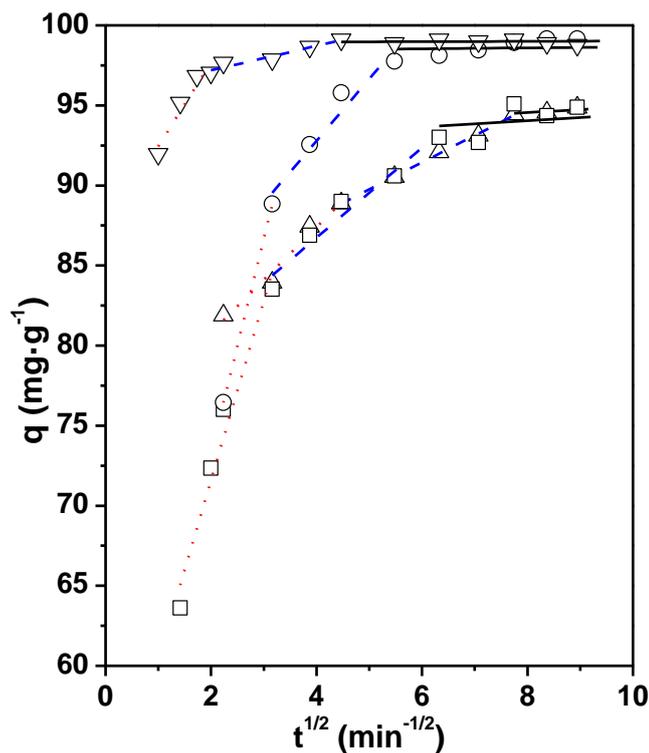


Figura 6.4. Ajuste con la ecuación de difusión interpartícula de la adsorción de AM en las muestras de carbón $P_{04}S_{00}$ (Δ), $P_{04}S_{02}$ (\square), $P_{00}S_{20}$ (\circ) y $P_{04}S_{30}$ (∇), con tres regiones cinéticas: 1°-roja (línea punteada), 2°-azul (línea discontinua) y 3°-negra (línea continua).

Como se observa en la Figura 6.4, la intersección de la primera y segunda región lineal sigue el orden $P_{04}S_{60} \approx P_{04}S_{30} > P_{04}S_{00} > P_{04}S_{02} \approx P_{00}S_{20}$. El valor de C aparentemente está relacionado con la resistencia a la difusión, dado por el espesor de la capa límite [285,293], que depende de la intensidad de agitación durante el proceso.

Los parámetros del modelo de difusión interpartícula para las muestras analizadas se muestran en la Tabla 6.5. Para la muestra $P_{04}S_{60}$, la primera región se produce en menos de un minuto, por lo que solo se informan las constantes k_2 y k_3 .

Tabla 6.5. Parámetros de difusión interpartícula para la adsorción de AM en carbones mesoporosos.

Muestra	k'_1	k'_2	k'_3	C_1	C_2	C_3
	$(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$			$(mg \cdot g^{-1})$		
P ₀₄ S ₆₀	-	0,46	0,03	-	96,3	98,1
P ₀₄ S ₃₀	5,24	0,76	0,01	87,2	95,7	98,9
P ₀₀ S ₂₀	29,22	3,88	0,03	2,5	77,3	98,5
P ₀₄ S ₀₂	11,20	2,81	0,20	49,2	75,5	92,5
P ₀₄ S ₀₀	3,29	1,68	0,18	74,2	81,3	93,1

Algunos estudios sobre la cinética de adsorción de AM en NTC [272,287] y CA [290], han analizado únicamente la región intermedia de la adsorción, por lo que reportan solo una constante k y C . Otros autores [277,279,281] analizaron la cinética intermedia y prolongada reportando dos conjuntos de constantes, donde la mayor pendiente, correspondiente a la primera región lineal, la atribuyen a la difusión a través de la capa límite externa, mientras que la pendiente más chica de la segunda región lineal (de larga duración) la asignaron a la difusión interpartícula (que de hecho corresponde a la difusión a través de los poros). Sin embargo, la segunda pendiente es casi cero en estos casos, por lo que se debería concluir que la segunda región lineal corresponde a la etapa de equilibrio.

Las tres etapas cinéticas determinadas mediante el modelo interpartícula también fueron observadas para un CA microporoso (CA7 en la Tabla 6.2) por Bedin *et. al.* [285]. La sucesión de las tres etapas las asignaron a: i) la difusión externa del adsorbato a través de la capa límite desde la superficie del adsorbente, ii) la difusión a través de los poros o la difusión interpartícula, y iii) la adsorción del adsorbato en los sitios de la superficie activa.

En el caso de los materiales analizados, proponemos una interpretación diferente de las tres regiones. La primera región, con una cinética muy rápida, podría deberse a la adsorción del AM en la superficie externa y los macroporos de las partículas de carbón. La segunda región, correspondería a la difusión a través de los mesoporos, mientras que la última región, la más lenta, podría relacionarse con la difusión del adsorbato a través de los microporos.

6.3 Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos, se puede concluir que la adsorción de AM se favorece significativamente en materiales con DTP bimodal, con elevadas áreas superficiales de mesoporos atribuidas a los poros “chicos” (≈ 5 nm). Estos fueron los que presentaron una mayor cinética y capacidad de adsorción. Mediante el análisis de FT-IR se determinó que el mecanismo de adsorción del AM es por interacciones electrostáticas entre el colorante catiónico y la carga negativa del carbón (predominantemente por grupos fenólicos), aunque también puede darse por interacciones con los enlaces π - π del carbón. Además, el proceso de adsorción es irreversible, mientras que el efecto de pH y la temperatura (en el intervalo de 20 a 70°C) sobre la CAM es poco significativo. Por último, basándonos en el grado de recubrimiento del AM, se llegó a la conclusión de que los microporos pueden ayudar a mejorar la capacidad de adsorción, siempre y cuando estos estén conectados a los mesoporos encargadas de permitir que el colorante difunda hacia lo más profundo de la microestructura del carbón.

Conclusiones generales y perspectivas

Mediante el método de síntesis propuesto en este trabajo de Tesis, que involucra la utilización de agentes formadores de poros duales, se prepararon satisfactoriamente materiales carbonosos en forma de polvo y monolito con una distribución de tamaño de mesoporos mono y bimodal. El proceso de síntesis, además de involucrar una etapa de polimerización rápida a base de resina resorcinol-formaldehído, incluyó la utilización de un polielectrolito catiónico como agente estabilizante y, como molde duro partículas de sílice comercial (Sipernat 50[®]) de bajo costo. Asimismo, dicho proceso de síntesis no requiere de una infraestructura muy sofisticada ni de reactivos poco amigables con el medio ambiente.

De una gran variedad de carbones sintetizados, los materiales más apropiados fueron seleccionados para ser evaluados como soporte de catalizadores, electrodos para supercapacitores y como materiales adsorbentes para la remoción de contaminantes utilizando como molécula modelo azul de metileno. En términos generales se concluye que la distribución de tamaño de mesoporos bimodales obtenidas, como consecuencia del uso de agentes formadores de poro durante la síntesis, favoreció drásticamente el desempeño de los materiales.

Como materiales para soporte de catalizadores, la distribución de tamaño de poro bimodal mejoró la dispersión y accesibilidad de las nanopartículas de catalizador, lo cual incrementó la actividad catalítica de los materiales en celdas de combustible PEM de metanol directo.

En el caso de los supercapacitores se observó que la bimodalidad de los poros favoreció en gran medida la adsorción de la molécula pseudocapacitiva utilizada, con lo cual se logró incrementar la pseudocapacitancia de los materiales, los cuales son comparables con los reportados en la literatura, con la ventaja de que el proceso de adsorción que se considero es rápido y sencillo de realizar.

Para los procesos de adsorción, la bimodalidad de los poros favoreció la difusión de azul de metileno a través de la red porosa del carbón, logrando así mejorar la cinética y la capacidad de adsorción, en comparación con materiales con una distribución de tamaño de poro monomodal.

Por otro lado, dadas las propiedades y características que poseen los materiales obtenidos, estos pudieron ser utilizados como sistemas modelo para el estudio fundamental de una algunos fenómenos, tales como el transporte de iones en sistemas confinados, que son de importancia

para mejorar la performance, por ejemplo, de cátodos en baterías de Li-aire, donde los iones Li^+ y el oxígeno difunde a través de carbón poroso.

Por las propiedades de carbón “duro” que poseen los carbones sintetizados, estos materiales podrían ser utilizados para la intercalación de iones, como Li^+ , Na^+ y K^+ , para sustituir los ánodos metálicos en las baterías Alkali-ion. Esta es una línea de investigación prioritaria en el grupo donde se desarrolló esta Tesis y los estudios están en pleno desarrollo.

Otros temas que surgen como consecuencia de este trabajo de Tesis son:

Evaluar el efecto de la distribución de tamaño de poro bimodal de los carbones mesoporosos monolíticos como cátodos en una batería de Li-aire, para estudiar su efecto sobre del bloqueo de poros ocasionados por el depósito y crecimiento del Li_2O_2 , el cual estuvo fuera del alcance de este trabajo de Tesis.

Si la intercalación de Li^+ , es favorable en este tipo de carbones duros, estos podrían ser estudiados como posibles sustitutos del litio metálico utilizado en las baterías de Li-aire como ánodo.

En lo que se refiere a supercapacitores, estos materiales pueden ser probados en otro tipo de solventes que permitan incrementar los potenciales de carga y descarga para aumentar su capacitancia. Así mismo, se puede explorar la optimización para mejorar la adsorción de moléculas pseudocapacitivas así como la utilización de otras, a fin de mejorar la capacitancia del carbón prístino.

Anexo A

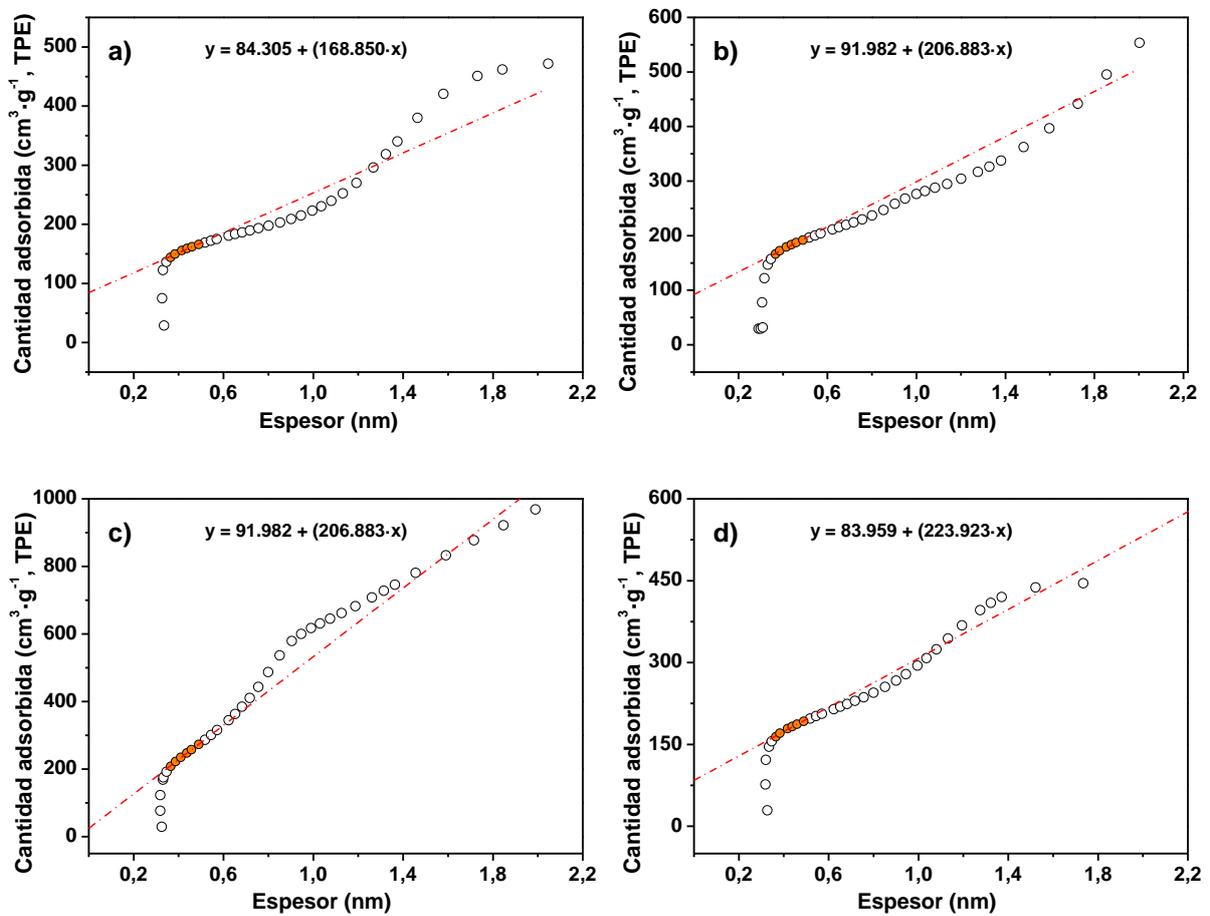


Figura A. Gráficos t-plot a partir de los cuales se determinó el volumen de microporos para las siguientes muestras de carbón: a) P₀₄S₀₀, b) P₀₄S₀₅, c) P₀₄S₃₀ y c) P₀₀S₂₀. El ajuste lineal se realizó considerando los datos obtenidos en un intervalo de 0,35 a 0,50 nm de espesor.

Anexo B

Publicaciones a las que dio origen esta Tesis:

Este trabajo de Tesis dio origen a la publicación "Bimodal mesoporous hard carbons from stabilized resorcinol-formaldehyde resin and silica template with enhanced adsorption capacity". E. Fuentes Quezada, E. de la Llave, E. Halac, M. Jobbágy, F. A. Viva, M. M. Bruno, H. R. Corti. Chem. Eng. J, 360, 631-644 (2019).

Además de la publicación mencionada anteriormente, se han realizado las siguientes presentaciones a Congresos nacionales e internacionales de la especialidad:

- Carbón mesoporoso jerárquico mediante doble nanomoldeo. E. Fuentes Quezada, A. Roldan, M. M. Bruno, F. Viva, H. R. Corti. XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Buenos Aires, 12-15 de abril de 2015

- Synthesis and characterization of mesoporous carbon for electrochemical energy and conversion devices. H.R. Corti, M. M. Bruno, E. Fuentes Quesada, G. Montiel, F. A. Viva, M. P. Longinotti, D. Martinez Casillas. XXIV International Materials Research Congress, Cancún (Mexico) 16-29 agosto de 2015

- Técnicas de moldeo combinadas para síntesis de carbones mesoestructurados y su aplicación a supercapacitores. G. Montiel, E. Fuentes Quezada, M. M. Bruno, H. R. Corti, F. A. Viva. XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2016. 11 al 13 de mayo de 2016. Buenos Aires.

- New simple route of synthesis combining soft and hard templates to prepare high specific surface area mesoporous carbon electrodes for Li-air batteries. G. Montiel, E. Fuentes Quezada, M, Factorovich, M. M. Bruno, F. A. Viva, H. R. Corti. 3rd International Workshop on Lithium, Industrial Minerals, and Energy. San Salvador de Jujuy. November 1-4, 2016.

- Optimized mesoporous carbon supports for Pt-Ru catalysts. Synthesis and characterization.

G. Montiel, E. Fuentes Quezada, M. M. Bruno, F. A. Viva, H. R. Corti. 20th Topical Meeting ISE: Advances in Lithium and Hydrogen Electrochemical Systems for Energy Conversion and Storage, Marzo 19-22, 2017. Buenos Aires, Argentina



- Synthesis and characterization of mesoporous carbon electrodes for lithium-air batteries.

E. Fuentes Quezada, G. Montiel, M. Factorovich, M. M. Bruno, F. A. Viva, H. R. Corti. 20th Topical Meeting ISE: Advances in Lithium and Hydrogen Electrochemical Systems for Energy Conversion and Storage, Marzo 19-22, 2017. Buenos Aires, Argentina

- Preparación y caracterización de “Hard Carbon” para inserción y separación isotópica de litio. E. Fuentes Quezada, G. Montiel, J. Valledor, M. Jobbágy, B. Halac, M. Bruno, F. Viva, H. R. Corti. XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Villa Carlos Paz, 16-19 de mayo 2017.

Subsidios:

Agencia Nacional de Promoción de Científica y Tecnológica: proyecto PICT-2013-1818. “Desarrollo y caracterización de materiales de litio para la producción de energía”. Periodo 2014-2017. Investigador responsable: H. R. Corti.

CONICET: PIP 112 201301 00808. Desarrollo y caracterización de materiales para dispositivos electroquímicos de producción y almacenamiento de energía y de generación de hidrógeno. Periodo: 2014-2019. Investigador responsable: H. R. Corti.

Bibliografía

- [1] F. Rodríguez-Reinoso, Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbono, *Carbon N. Y.* 27 (1989) 305–312. doi:10.1016/0008-6223(89)90140-1.
- [2] H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications*, Elsevier Science, 2012.
- [3] M. Inagaki, F. Kang, *Fundamental Science of Carbon Materials*, in: *Mater. Sci. Eng. Carbon Fundam.*, Elsevier, 2014: pp. 17–217. doi:10.1016/B978-0-12-800858-4.00002-4.
- [4] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H.P. Boehm, H. Marsh, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 473–506. doi:10.1351/pac199567030473.
- [5] R.E. Franklin, Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 209 (1951) 196–218. doi:10.1098/rspa.1951.0197.
- [6] E.J. Bottani, J.M.D. Tascón, *Adsorption by Carbons*, Elsevier Science, 2011.
- [7] P.J.F. Harris, Structure of non-graphitising carbons, *Int. Mater. Rev.* 42 (1997) 206–218. doi:10.1179/imr.1997.42.5.206.
- [8] R.L. McCreery, *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646–2687. doi:10.1021/cr068076m.
- [9] F.G. Emmerich, Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1709–1715. doi:10.1016/0008-6223(95)00127-8.
- [10] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Production and Reference Material, in: *Act. Carbon*, Elsevier, 2006: pp. 454–508. doi:10.1016/B978-008044463-5/50023-6.
- [11] S.M. Jafari, M. Khosravi, M. Mollazadeh, Nanoporous hard carbon microspheres as anode active material of lithium ion battery, *Electrochim. Acta.* 203 (2016) 9–20. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.028.
- [12] X. Zhang, S. Han, C. Fan, L. Li, W. Zhang, Hard carbon enveloped with graphene networks as lithium ion battery anode, *Mater. Lett.* 138 (2015) 259–261. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.023.
- [13] V. Simone, A. Boulineau, A. de Geyer, D. Rouchon, L. Simonin, S. Martinet, Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure, *J. Energy Chem.* 25 (2016) 761–768. doi:10.1016/j.jechem.2016.04.016.
- [14] E. Irisarri, A. Ponrouch, M.R. Palacin, Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2476–A2482. doi:10.1149/2.0091514jes.

- [15] E. de la Llave, V. Borgel, E. Zinigrad, F.-F. Chesneau, P. Hartmann, Y.-K. Sun, D. Aurbach, Study of the Most Relevant Aspects Related to Hard Carbons as Anode Materials for Na-ion Batteries, Compared with Li-ion Systems, *Isr. J. Chem.* 55 (2015) 1260–1274. doi:10.1002/ijch.201500064.
- [16] S. Dutta, A. Bhaumik, K.C.-W. Wu, Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3574–3592. doi:10.1039/C4EE01075B.
- [17] D. Hirshberg, D. Sharon, E. De La Llave, M. Afri, A.A. Frimer, W.-J. Kwak, Y.-K. Sun, D. Aurbach, Feasibility of Full (Li-Ion)–O₂ Cells Comprised of Hard Carbon Anodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 4352–4361. doi:10.1021/acsami.6b10974.
- [18] D.-D. Zhou, W.-Y. Li, X.-L. Dong, Y.-G. Wang, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia, A nitrogen-doped ordered mesoporous carbon nanofiber array for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 8488. doi:10.1039/c3ta11667k.
- [19] D.H. Everett, IUPAC Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix 2, part 1., *Pure Appl. Chem.*, 31 578. (1972).
- [20] K.A. Cychoz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 389–414. doi:10.1039/C6CS00391E.
- [21] S.M. Manocha, Porous carbons, *Sadhana.* 28 (2003) 335–348. doi:10.1007/BF02717142.
- [22] H.R. Corti, E.R. González, *Direct Alcohol Fuel Cells*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014. doi:10.1007/978-94-007-7708-8.
- [23] M.M. Bruno, F.A. Viva, M.A. Petruccelli, H.R. Corti, Platinum supported on mesoporous carbon as cathode catalyst for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources.* 278 (2015) 458–463. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.097.
- [24] M.M. Bruno, M.A. Petruccelli, F.A. Viva, H.R. Corti, Mesoporous carbon supported PtRu as anode catalyst for direct methanol fuel cell: Polarization measurements and electrochemical impedance analysis of mass transport, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 4116–4123. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.026.
- [25] M.M. Bruno, E.A. Franceschini, F.A. Viva, Y.R.J. Thomas, H.R. Corti, Electrodeposited mesoporous platinum catalysts over hierarchical carbon monolithic support as anode in small PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 14911–14919. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.058.
- [26] Y.R.J. Thomas, M.M. Bruno, H.R. Corti, Characterization of a monolithic mesoporous carbon as diffusion layer for micro fuel cells application, *Microporous Mesoporous Mater.* 155 (2012) 47–55. doi:10.1016/j.micromeso.2012.01.012.
- [27] D. Zhu, Y. Wang, W. Lu, H. Zhang, Z. Song, D. Luo, L. Gan, M. Liu, D. Sun, A novel synthesis of hierarchical porous carbons from interpenetrating polymer networks for high performance supercapacitor electrodes, *Carbon N. Y.* 111 (2017) 667–674.

doi:10.1016/j.carbon.2016.10.016.

- [28] W. Xing, S.Z. Qiao, R.G. Ding, F. Li, G.Q. Lu, Z.F. Yan, H.M. Cheng, Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 216–224. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.029.
- [29] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1189–1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [30] L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 882–886. doi:10.1016/j.electacta.2007.07.069.
- [31] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520. doi:10.1039/b813846j.
- [32] Z. Wu, D. Zhao, Ordered mesoporous materials as adsorbents, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3332. doi:10.1039/c0cc04909c.
- [33] N.P. Wickramaratne, M. Jaroniec, Tailoring microporosity and nitrogen content in carbons for achieving high uptake of CO₂ at ambient conditions, *Adsorption.* 20 (2014) 287–293. doi:10.1007/s10450-013-9572-x.
- [34] J. Shi, W. Li, D. Li, Rapidly reversible adsorption of methane with a high storage capacity on the zeolite templated carbons with glucose as carbon precursors, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 485 (2015) 11–17. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.08.026.
- [35] Y. Xia, R. Mokaya, D.M. Grant, G.S. Walker, A simplified synthesis of N-doped zeolite-templated carbons, the control of the level of zeolite-like ordering and its effect on hydrogen storage properties, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 844–853. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.028.
- [36] T.-W. Kim, P.-W. Chung, I.I. Slowing, M. Tsunoda, E.S. Yeung, V.S.-Y. Lin, Structurally Ordered Mesoporous Carbon Nanoparticles as Transmembrane Delivery Vehicle in Human Cancer Cells, *Nano Lett.* 8 (2008) 3724–3727. doi:10.1021/nl801976m.
- [37] Y. Fang, G. Zheng, J. Yang, H. Tang, Y. Zhang, B. Kong, Y. Lv, C. Xu, A.M. Asiri, J. Zi, F. Zhang, D. Zhao, Dual-Pore Mesoporous Carbon@Silica Composite Core-Shell Nanospheres for Multidrug Delivery, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 5366–5370. doi:10.1002/anie.201402002.
- [38] Y. Chen, P. Xu, M. Wu, Q. Meng, H. Chen, Z. Shu, J. Wang, L. Zhang, Y. Li, J. Shi, Colloidal RBC-Shaped, Hydrophilic, and Hollow Mesoporous Carbon Nanocapsules for Highly Efficient Biomedical Engineering, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4294–4301. doi:10.1002/adma.201400303.
- [39] X. Yuan, S.-P. Zhuo, W. Xing, H.-Y. Cui, X.-D. Dai, X.-M. Liu, Z.-F. Yan, Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 83–

89. doi:10.1016/j.jcis.2007.01.069.
- [40] S. Hosseini, T.S.Y. Choong, M. Hamid, Adsorption of a cationic dye from aqueous solution on mesoporous carbon-based honeycomb monolith, *Desalin. Water Treat.* 49 (2012) 326–336. doi:10.1080/19443994.2012.719359.
- [41] R. Otero, D. Esquivel, M.A. Ulibarri, F.J. Romero-Salguero, P. Van Der Voort, J.M. Fernández, Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbon for the removal of S-Metolachlor and Bentazon herbicides, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 92–101. doi:10.1016/j.cej.2014.04.038.
- [42] H. Gai, K. Guo, M. Xiao, N. Zhang, Z. Li, Z. Lv, H. Song, Ordered mesoporous carbons as highly efficient absorbent for coal gasification wastewater – A real case study based on the Inner Mongolia Autonomous coal gasification wastewater, *Chem. Eng. J.* 341 (2018) 471–482. doi:10.1016/j.cej.2018.02.005.
- [43] E. Fuentes-Quezada, E. de la Llave, E. Halac, M. Jobbágy, F.A. Viva, M.M. Bruno, H.R. Corti, Bimodal mesoporous hard carbons from stabilized resorcinol-formaldehyde resin and silica template with enhanced adsorption capacity, *Chem. Eng. J.* (2018). doi:10.1016/j.cej.2018.11.235.
- [44] W. Li, J. Liu, D. Zhao, Mesoporous materials for energy conversion and storage devices, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16023. doi:10.1038/natrevmats.2016.23.
- [45] Yu Wang, J.J. Santiago-Aviles, R. Furlan, I. Ramos, Pyrolysis temperature and time dependence of electrical conductivity evolution for electrostatically generated carbon nanofibers, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2 (2003) 39–43. doi:10.1109/TNANO.2003.808510.
- [46] K.P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo, M. Jaroniec, Adsorption and Structural Properties of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized by Using Various Carbon Precursors and Ordered Siliceous P6mm and Ia3d Mesostructures as Templates, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 23263–23268. doi:10.1021/jp054562m.
- [47] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221–3227. doi:10.1007/BF01139044.
- [48] A.-H. Lu, F. Schüth, Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1793–1805. doi:10.1002/adma.200600148.
- [49] A.K. Mondal, K. Kretschmer, Y. Zhao, H. Liu, C. Wang, B. Sun, G. Wang, Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets from Eco-Friendly Eucalyptus Leaves as High Performance Electrode Materials for Supercapacitors and Lithium Ion Batteries, *Chem. - A Eur. J.* 23 (2017) 3683–3690. doi:10.1002/chem.201605019.
- [50] D.C. Martínez-Casillas, I.L. Alonso-Lemus, I. Mascorro-Gutiérrez, A.K. Cuentas-Gallegos, Leather Waste-Derived Biochar with High Performance for Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2061–A2068. doi:10.1149/2.0421810jes.
- [51] K. Yang, Q. Gao, Y. Tan, W. Tian, W. Qian, L. Zhu, C. Yang, Biomass-Derived Porous Carbon with Micropores and Small Mesopores for High-Performance Lithium-Sulfur

- Batteries, Chem. - A Eur. J. 22 (2016) 3239–3244. doi:10.1002/chem.201504672.
- [52] D.C. Martínez-Casillas, I. Mascorro-Gutiérrez, C.E. Arreola-Ramos, H.I. Villafán-Vidales, C.A. Arancibia-Bulnes, V.H. Ramos-Sánchez, A.K. Cuentas-Gallegos, A sustainable approach to produce activated carbons from pecan nutshell waste for environmentally friendly supercapacitors, Carbon N. Y. 148 (2019) 403–412. doi:10.1016/j.carbon.2019.04.017.
- [53] F. Schüth, Endo- and Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials, Angew. Chemie Int. Ed. 42 (2003) 3604–3622. doi:10.1002/anie.200300593.
- [54] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials, Adv. Mater. 18 (2006) 2073–2094. doi:10.1002/adma.200501576.
- [55] B. Jache, C. Neumann, J. Becker, B.M. Smarsly, P. Adelhelm, Towards commercial products by nanocasting: characterization and lithium insertion properties of carbons with a macroporous, interconnected pore structure, J. Mater. Chem. 22 (2012) 10787. doi:10.1039/c2jm30787a.
- [56] Evonik, Inorganic Materials for Catalyst Innovation, (n.d.). <https://www.aerosil.com/product/aerosil/downloads/ii-2242-inorganic-materials-for-catalyst-innovation-en.pdf> (accessed January 15, 2019).
- [57] N.D. Petkovich, A. Stein, Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3721–3739. doi:10.1039/C2CS35308C.
- [58] J. Jin, S. Tanaka, Y. Egashira, N. Nishiyama, KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties, Carbon N. Y. 48 (2010) 1985–1989. doi:10.1016/j.carbon.2010.02.005.
- [59] P. Adelhelm, Y.S. Hu, L. Chuenchom, M. Antonietti, B.M. Smarsly, J. Maier, Generation of hierarchical meso- And macroporous carbon from mesophase pitch by spinodal decomposition using polymer templates, Adv. Mater. 19 (2007) 4012–4017. doi:10.1002/adma.200700699.
- [60] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic–Organic Self-Assembly, Chem. Mater. 18 (2006) 4447–4464. doi:10.1021/cm060921u.
- [61] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, C.A. Barbero, A novel way to maintain resorcinol–formaldehyde porosity during drying: Stabilization of the sol–gel nanostructure using a cationic polyelectrolyte, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 362 (2010) 28–32. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.03.032.
- [62] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, Adv. Mater. 15 (2003) 101–114. doi:10.1002/adma.200390020.
- [63] J.H. Knox, B. Kaur, G.R. Millward, Structure and performance of porous graphitic

- carbon in liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 352 (1986) 3–25. doi:10.1016/S0021-9673(01)83368-9.
- [64] A.A. Zakhidov, Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths, *Science* (80-.). 282 (1998) 897–901. doi:10.1126/science.282.5390.897.
- [65] S.B. Yoon, G.S. Chai, S.K. Kang, J.-S. Yu, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, Graphitized Pitch-Based Carbons with Ordered Nanopores Synthesized by Using Colloidal Crystals as Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4188–4189. doi:10.1021/ja0423466.
- [66] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7743–7746. doi:10.1021/jp991673a.
- [67] M. Kruk, M. Jaroniec, T.W. Kim, R. Ryoo, Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanopipes, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2815–2823. doi:10.1021/cm034087+.
- [68] M. Kruk, B. Dufour, E.B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, Synthesis of Mesoporous Carbons Using Ordered and Disordered Mesoporous Silica Templates and Polyacrylonitrile as Carbon Precursor, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 9216–9225. doi:10.1021/jp045594x.
- [69] T.-W. Kim, R. Ryoo, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, L.A. Solovyov, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1560. doi:10.1039/b417804a.
- [70] Y. Zhai, Y. Wan, Y. Cheng, Y. Shi, F. Zhang, B. Tu, D. Zhao, The influence of carbon source on the wall structure of ordered mesoporous carbons, *J. Porous Mater.* 15 (2008) 601–611. doi:10.1007/s10934-007-9139-x.
- [71] P. Zhang, H. Zhu, S. Dai, Porous Carbon Supports: Recent Advances with Various Morphologies and Compositions, *ChemCatChem.* 7 (2015) 2788–2805. doi:10.1002/cctc.201500368.
- [72] P. Karandikar, K.R. Patil, A. Mitra, B. Kakade, A.J. Chandwadkar, Synthesis and characterization of mesoporous carbon through inexpensive mesoporous silica as template, *Microporous Mesoporous Mater.* 98 (2007) 189–199. doi:10.1016/j.micromeso.2006.09.003.
- [73] J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, Fabrication of Novel Mesocellular Carbon Foams with Uniform Ultralarge Mesopores, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 5146–5147. doi:10.1021/ja015510n.
- [74] T.-G. Jeong, J. Chun, B.-W. Cho, J. Lee, Y.-T. Kim, Enhanced performance of sulfur-infiltrated bimodal mesoporous carbon foam by chemical solution deposition as cathode materials for lithium sulfur batteries, *Sci. Rep.* 7 (2017) 42238. doi:10.1038/srep42238.
- [75] M. Sevilla, P. Valle-Vigón, P. Tartaj, A.B. Fuertes, Magnetically separable bimodal mesoporous carbons with a large capacity for the immobilization of biomolecules, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2519–2527. doi:10.1016/j.carbon.2009.05.004.

- [76] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon, *Chem. Commun.* (2003) 1138–1139. doi:10.1039/b301535a.
- [77] Z. Lei, Y. Xiao, L. Dang, S. Bai, L. An, Graphitized carbon with hierarchical mesoporous structure templated from colloidal silica particles, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 109–117. doi:10.1016/j.micromeso.2007.04.035.
- [78] J. Pang, Q. Hu, Z. Wu, J. Eric Hampsey, J. He, Y. Lu, Direct synthesis of unimodal and bimodal nanoporous carbon, *Microporous Mesoporous Mater.* 74 (2004) 73–78. doi:10.1016/j.micromeso.2004.06.009.
- [79] D. Wu, Y. Liang, X. Yang, Z. Li, C. Zou, X. Zeng, G. Lv, R. Fu, Direct fabrication of bimodal mesoporous carbon by nanocasting, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 91–94. doi:10.1016/j.micromeso.2008.03.018.
- [80] A.B. Fuertes, G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, Templated mesoporous carbons for supercapacitor application, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2799–2805. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.027.
- [81] S.M. Chathoth, E. Mamontov, S. Dai, X. Wang, P.F. Fulvio, D.J. Wesolowski, Fast diffusion in a room temperature ionic liquid confined in mesoporous carbon, *EPL (Europhysics Lett.)* 97 (2012) 66004. doi:10.1209/0295-5075/97/66004.
- [82] C. Cadar, I. Ardelean, Surface influence on the rotational and translational dynamics of molecules confined inside a mesoporous carbon xerogel, *Magn. Reson. Chem.* (2019). doi:10.1002/mrc.4819.
- [83] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, T. Morishita, Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications, *Carbon N. Y.* 107 (2016) 448–473. doi:10.1016/j.carbon.2016.06.003.
- [84] V. Ramani, *Fuel Cells, Electrochem. Soc. Interf.* (2006) 41–44.
- [85] P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon N. Y.* 75 (2014) 5–42. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.005.
- [86] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 155 (2006) 95–110. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.030.
- [87] L. Dai, D.W. Chang, J.-B. Baek, W. Lu, Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage, *Small.* 8 (2012) 1130–1166. doi:10.1002/smll.201101594.
- [88] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Science (80-.).* 323 (2009) 760–764. doi:10.1126/science.1168049.
- [89] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 89–99. doi:10.1016/j.apcatb.2007.09.047.

- [90] A.L. Dicks, The role of carbon in fuel cells, *J. Power Sources*. 156 (2006) 128–141. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.054.
- [91] S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*. 1 (2012) 195–220. doi:10.1016/j.nanoen.2011.11.006.
- [92] H. Chang, S.H. Joo, C. Pak, Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3078. doi:10.1039/b700389g.
- [93] A. Eftekhari, Z. Fan, Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion, *Mater. Chem. Front.* 1 (2017) 1001–1027. doi:10.1039/C6QM00298F.
- [94] J.-H. Zhou, J.-P. He, Y.-J. Ji, W.-J. Dang, X.-L. Liu, G.-W. Zhao, C.-X. Zhang, J.-S. Zhao, Q.-B. Fu, H.-P. Hu, CTAB assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pt nanoparticles for hydrogen electro-oxidation, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 4691–4695. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.007.
- [95] K.-Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng, K.Y. Tsang, Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 505. doi:10.1039/b314224h.
- [96] E. Antolini, Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2995–3005. doi:10.1023/A:1024771618027.
- [97] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources*. 208 (2012) 96–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
- [98] G.S. Chai, S.B. Yoon, J.-S. Yu, J.-H. Choi, Y.-E. Sung, Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 7074–7079. doi:10.1021/jp0370472.
- [99] J.-S. Yu, S. Kang, S.B. Yoon, G. Chai, Fabrication of Ordered Uniform Porous Carbon Networks and Their Application to a Catalyst Supporter, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9382–9383. doi:10.1021/ja0203972.
- [100] H. Du, L. Gan, B. Li, P. Wu, Y. Qiu, F. Kang, R. Fu, Y. Zeng, Influences of Mesopore Size on Oxygen Reduction Reaction Catalysis of Pt/Carbon Aerogels, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 2040–2043. doi:10.1021/jp066374h.
- [101] A.K. Cuentas-Gallegos, N. Rayón-López, L.M. Mejía, H.V. Vidales, M. Miranda-Hernández, M. Robles, J. Muñoz-Soria, Porosity and Surface Modifications on Carbon Materials for Capacitance Improvement, *Open Mater. Sci.* 3 (2016). doi:10.1515/mesbi-2016-0007.
- [102] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*. 157 (2006) 11–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [103] Prashanth Jampani, A. Manivannan, Prashant N. Kumta, Advancing the Supercapacitor

- Materials and Technology Frontier for Improving Power Quality, *Electrochem. Soc. Interface*. 19 (2010) 57–62.
- [104] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer US, 2013. <https://books.google.com.ar/books?id=zCblBwAAQBAJ>.
- [105] M. Ehsani, Y. Gao, S.E. Gay, A. Emadi, *Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, Theory, and Design*, CRC Press, 2004. <https://books.google.com.ar/books?id=Z1PMBQAAQBAJ>.
- [106] M.R. Benzigar, S.N. Talapaneni, S. Joseph, K. Ramadass, G. Singh, J. Scaranto, U. Ravon, K. Al-Bahily, A. Vinu, Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2680–2721. doi:10.1039/C7CS00787F.
- [107] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950. doi:10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [108] J.P. Zheng, Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699. doi:10.1149/1.2050077.
- [109] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *J. Power Sources.* 47 (1994) 89–107. doi:10.1016/0378-7753(94)80053-7.
- [110] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774. doi:10.1039/b618139m.
- [111] X. Li, B. Wei, Supercapacitors based on nanostructured carbon, *Nano Energy.* 2 (2013) 159–173. doi:10.1016/j.nanoen.2012.09.008.
- [112] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2483–2498. doi:10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [113] M. Lu, F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, Wiley, 2013.
- [114] T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G.Q. Lu, Empirical Analysis of the Contributions of Mesopores and Micropores to the Double-Layer Capacitance of Carbons, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19335–19343. doi:10.1021/jp905975q.
- [115] F. Picó, J.M. Rojo, M.L. Sanjuán, A. Ansón, A.M. Benito, M.A. Callejas, W.K. Maser, M.T. Martínez, Single-Walled Carbon Nanotubes as Electrodes in Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A831. doi:10.1149/1.1738678.
- [116] M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, H. Hara, M.S. Dresselhaus, Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A910. doi:10.1149/1.1382589.

- [117] H. Yamada, H. Nakamura, F. Nakahara, I. Moriguchi, T. Kudo, Electrochemical Study of High Electrochemical Double Layer Capacitance of Ordered Porous Carbons with Both Meso/Macropores and Micropores, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 227–233. doi:10.1021/jp063902g.
- [118] J. Huang, B.G. Sumpter, V. Meunier, A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, *Carbon Materials, and Electrolytes, Chem. - A Eur. J.* 14 (2008) 6614–6626. doi:10.1002/chem.200800639.
- [119] A.K. Cuentas-Gallegos, R. Martínez-Rosales, M.E. Rincón, G.A. Hirata, G. Orozco, Design of hybrid materials based on carbon nanotubes and polyoxometalates, *Opt. Mater. (Amst)*. 29 (2006) 126–133. doi:10.1016/j.optmat.2006.03.020.
- [120] A.K. Cuentas-Gallegos, M. Gonzales-Toledo, M.E. Rincon, Nanocomposite hybrid material based on carbon nanofibers and polyoxometalates, *Rev. Mex. Física S.* 53 (2007) 91–95.
- [121] D.A. Baeza-Rostro, A.K. Cuentas-Gallegos, Capacitance Improvement of Carbon Aerogels by the Immobilization of Polyoxometalates Nanoparticles, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 16 (2013) 203–207. doi:10.14447/jnmes.v16i3.19.
- [122] V. Ruiz, J. Suárez-Guevara, P. Gomez-Romero, Hybrid electrodes based on polyoxometalate–carbon materials for electrochemical supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 24 (2012) 35–38. doi:10.1016/j.elecom.2012.08.003.
- [123] M. Pope, Y. Jeannin, M. Fournier, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [124] J.F. Keggin, Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid, *Nature*. 131 (1933) 908–909. doi:10.1038/131908b0.
- [125] P. Gómez-Romero, M. Chojak, K. Cuentas-Gallegos, J.A. Asensio, P.J. Kulesza, N. Casañ-Pastor, M. Lira-Cantú, Hybrid organic-inorganic nanocomposite materials for application in solid state electrochemical supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 149–153. doi:10.1016/S1388-2481(03)00010-9.
- [126] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M.T. Pope, Introduction to polyoxometalate chemistry, in: M.T.P. Juan J. Borrás-Almenar, E. Coronado, Achim Müller (Ed.), *Polyoxometalate Mol. Sci., Illustrate*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [127] M.T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines*, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 30 (1991) 34–48. doi:10.1002/anie.199100341.
- [128] T. Akutagawa, D. Endo, H. Imai, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, Formation of p - Phenylenediamine–Crown Ether–[PMo₁₂O₄₀]⁴⁻ Salts, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8628–8637. doi:10.1021/ic060857i.
- [129] A. Yamada, J.B. Goodenough, Keggin-Type Heteropolyacids as Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 145 (2006) 737.

doi:10.1149/1.1838339.

- [130] Y. Liu, G. Zeng, L. Tang, Y. Cai, Y. Pang, Y. Zhang, G. Yang, Y. Zhou, X. He, Y. He, Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 448 (2015) 451–459. doi:10.1016/j.jcis.2015.02.037.
- [131] J.-L. Gong, B. Wang, G.-M. Zeng, C.-P. Yang, C.-G. Niu, Q.-Y. Niu, W.-J. Zhou, Y. Liang, Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1517–1522. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.072.
- [132] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [133] C. He, X. Hu, Anionic Dye Adsorption on Chemically Modified Ordered Mesoporous Carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 14070–14083. doi:10.1021/ie201469p.
- [134] B. Sakintuna, Y. Yürüm, Templated Porous Carbons: A Review Article, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2893–2902. doi:10.1021/ie049080w.
- [135] S. Han, K. Sohn, T. Hyeon, Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3337–3341. doi:10.1021/cm000106t.
- [136] C. Liang, Z. Li, S. Dai, Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 3696–3717. doi:10.1002/anie.200702046.
- [137] G.Z. Kyzas, K.A. Matis, Nanoadsorbents for pollutants removal: A review, *J. Mol. Liq.* 203 (2015) 159–168. doi:10.1016/j.molliq.2015.01.004.
- [138] D. Pathania, S. Sharma, P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1445–S1451. doi:10.1016/j.arabjc.2013.04.021.
- [139] A.L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E.M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117–125. doi:10.1016/j.cej.2011.08.058.
- [140] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [141] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [142] A.M.M. Vargas, A.L. Cazetta, M.H. Kunita, T.L. Silva, V.C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 722–730. doi:10.1016/j.cej.2011.01.067.

- [143] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid Interface Sci.* 276 (2004) 47–52. doi:10.1016/j.jcis.2004.03.048.
- [144] Y.. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [145] A.E. Regazzoni, Sobre la ley cinética de adsorción de pseudo-segundo-orden, Presentación oral en el XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, San Miguel de Tucumán, (2019).
- [146] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31–60.
- [147] A.M. ElKhatat, S.A. Al-Muhtaseb, Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2887–2903. doi:10.1002/adma.201100283.
- [148] A. Awadallah-F, A.M. Elkhatat, S.A. Al-Muhtaseb, Impact of synthesis conditions on meso- and macropore structures of resorcinol–formaldehyde xerogels, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7760–7769. doi:10.1007/s10853-011-5755-6.
- [149] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, T. Koch, S. Seidler, C. Barbero, Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 358 (2010) 13–20. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.01.017.
- [150] J. Balach, L. Tamborini, K. Sapag, D.F. Acevedo, C.A. Barbero, Facile preparation of hierarchical porous carbons with tailored pore size obtained using a cationic polyelectrolyte as a soft template, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 415 (2012) 343–348. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.10.016.
- [151] X. Meng, F. Nawaz, F.-S. Xiao, Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties, *Nano Today.* 4 (2009) 292–301. doi:10.1016/j.nantod.2009.06.002.
- [152] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, Y. Zeraoui, Energy storage: Applications and challenges, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 59–80. doi:10.1016/j.solmat.2013.08.015.
- [153] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, *Adsorption by Powder & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Second, Academic, San Diego, CA, 2014.
- [154] M.. Donohue, G.. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 137–152. doi:10.1016/S0001-8686(98)00044-X.
- [155] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732. doi:10.1021/ja01864a025.
- [156] J.S. Gregg, K.S.W. Sidney, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic P, 1982.

- [157] M.V. Lombardo, Tesis doctora: Síntesis y propiedades de sílice mesoporosa híbrida y su uso en recuperación secundaria de iones divalentes, Universidad Nacional de San Martín, 2013.
- [158] K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution, *J. Memb. Sci.* 96 (1994) 59–89. doi:10.1016/0376-7388(94)00126-X.
- [159] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.
- [160] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today.* 41 (1998) 207–219. doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- [161] J.B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*, 2006.
- [162] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [163] A. Badalyan, P. Pendleton, Analysis of Uncertainties in Manometric Gas-Adsorption Measurements. I: Propagation of Uncertainties in BET Analyses, *Langmuir.* 19 (2003) 7919–7928. doi:10.1021/la020985t.
- [164] B. Lippens, Studies on pore systems in catalysts V. The t method, *J. Catal.* 4 (1965) 319–323. doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6.
- [165] G. Halsey, Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931–937. doi:10.1063/1.1746689.
- [166] W.D. Harkins, G. Jura, Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366–1373. doi:10.1021/ja01236a048.
- [167] R.W. Cranston, F.A. Inkley, The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms, in: 1957: pp. 143–154. doi:10.1016/S0360-0564(08)60163-7.
- [168] ASTM D6556-19, Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption, 2019.
- [169] M. Sacchetti, The Nitrogen Adsorption Isotherm of Alpha-lactose Monohydrate, *Pharm. Dev. Technol.* 11 (2006) 351–358. doi:10.1080/10837450600769793.
- [170] J.A. Schwarz, C.I. Contescu, *Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials*, CRC Press, 1999.
- [171] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126.

- [172] N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke, A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon N. Y.* 27 (1989) 853–861. doi:10.1016/0008-6223(89)90035-3.
- [173] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 187–188 (2001) 3–9. doi:10.1016/S0927-7757(01)00612-4.
- [174] J. Jagiello, J.P. Olivier, A Simple Two-Dimensional NLDFT Model of Gas Adsorption in Finite Carbon Pores. Application to Pore Structure Analysis, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19382–19385. doi:10.1021/jp9082147.
- [175] M. Ipohorski, P.B. Bozzano, R.A. Versaci, Microscopía electrónica de barrido, Apuntes de la Materia Caracterización de Materiales de la carrera de Ing. en Materiales y en el módulo de Microscopia Electrónica 3 de la Maestría en Ciencia y Tecnología, Instituto de Tecnología prof. J. Sabato (UNSAM-, 2008).
- [176] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), in: *Scanning Microsc. Nanotechnol.*, Springer New York, New York, NY, 2006: pp. 1–40. doi:10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [177] G. Michler, Transmission Electron Microscopy: Fundamentals of Methods and Instrumentation, in: *Electron Microsc. Polym.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 15–51. doi:10.1007/978-3-540-36352-1_3.
- [178] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299. doi:10.1080/10408347.2014.949616.
- [179] K. Kinoshita, *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*, United States, 1988.
- [180] G.S. Bumbrah, R.M. Sharma, Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egypt. J. Forensic Sci.* 6 (2016) 209–215. doi:10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
- [181] A. Cuesta, P. Dhamelinourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2875–2879. doi:10.1039/a805841e.
- [182] T. Ida, M. Ando, H. Toraya, Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 1311–1316. doi:10.1107/s0021889800010219.
- [183] O. Paris, C. Zollfrank, G.A. Zickler, Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 53–66. doi:10.1016/j.carbon.2004.08.034.
- [184] A. Rawle, *Basic principles of particle size analysis*, Worcestershire, WR14 1XZ, UK, n.d.

- [185] K.R. Rajisha, B. Deepa, L.A. Pothan, S. Thomas, Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites, in: *Interface Eng. Nat. Fibre Compos. Maximum Perform.*, Elsevier, 2011: pp. 241–274. doi:10.1533/9780857092281.2.241.
- [186] J.L. Figueiredo, Functionalization of porous carbons for catalytic applications, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 9351–9364. doi:10.1039/c3ta10876g.
- [187] S.L. Goertzen, K.D. Thériault, A.M. Oickle, A.C. Tarasuk, H.A. Andreas, Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1252–1261. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.050.
- [188] A.M. Oickle, S.L. Goertzen, K.R. Hopper, Y.O. Abdalla, H.A. Andreas, Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 3313–3322. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.004.
- [189] Y.S. Kim, C.R. Park, One-pot titration methodology for the characterization of surface acidic groups on functionalized carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 96 (2016) 729–741. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.078.
- [190] J.D. Clogston, A.K. Patri, Zeta Potential Measurement, in: *Charact. Nanoparticles Intend. Drug Deliv. Methods Mol. Biol.*, 2011: pp. 63–70. doi:10.1007/978-1-60327-198-1_6.
- [191] Y.C. Wu, W.F. Koch, W.J. Hamer, R.L. Kay, Review of electrolytic conductance standards, *J. Solution Chem.* 16 (1987) 985–997. doi:10.1007/BF00652583.
- [192] G. Horwitz, C. Rodríguez, M. Factorovich, H.R. Corti, Maximum Electrical Conductivity of Associated Lithium Salts in Solvents for Lithium–Air Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 12081–12087. doi:10.1021/acs.jpcc.9b00864.
- [193] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second Edn, Clarendon Press, Oxford, Oxford, 1976.
- [194] F. Marken, A. Neudeck, A.M. Bond, Cyclic voltammetry, *Electroanal. Methods Guid. to Exp. Appl.* 60 (2010) 57–106. doi:10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- [195] Y.S. Choudhary, L. Jothi, G. Nageswaran, Electrochemical Characterization, in: *Spectrosc. Methods Nanomater. Charact.*, Elsevier, 2017: pp. 19–54. doi:10.1016/B978-0-323-46140-5.00002-9.
- [196] S.-I. Pyun, H.-C. Shin, J.-W. Lee, J.-Y. Go, Electrochemical Methods, in: *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*, in: 2012: pp. 11–32. doi:10.1007/978-3-642-29464-8_2.
- [197] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015). doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [198] B. Tian, X. Ge, G. Pan, B. Fan, Z. Luan, Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: Influence of counterion, *Int. J. Miner.*

- Process. 79 (2006) 209–216. doi:10.1016/j.minpro.2005.11.012.
- [199] S.H. Behrens, D.G. Grier, The charge of glass and silica surfaces, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 6716–6721. doi:10.1063/1.1404988.
- [200] H. Dautzenberg, E. Görnitz, W. Jaeger, Synthesis and characterization of poly(diallyldimethylammonium chloride) in a broad range of molecular weight, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1561–1571. doi:10.1002/(SICI)1521-3935(19980801)199:8<1561::AID-MACP1561>3.0.CO;2-9.
- [201] R. v. Klitzing, B. Kolarić, W. Jaeger, A. Brandt, Structuring of poly(DADMAC) chains in aqueous media: a comparison between bulk and free-standing film measurements, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1907–1914. doi:10.1039/b106929m.
- [202] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P.I. Ravikovitch, A. V. Neimark, Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas, *Langmuir.* 22 (2006) 756–764. doi:10.1021/la051686h.
- [203] M. Thommes, K.A. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption.* 20 (2014) 233–250. doi:10.1007/s10450-014-9606-z.
- [204] X. Huang, S. Wu, X. Du, Gated mesoporous carbon nanoparticles as drug delivery system for stimuli-responsive controlled release, *Carbon N. Y.* 101 (2016) 135–142. doi:10.1016/j.carbon.2016.01.094.
- [205] C. Lin, J.A. Ritter, Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels, *Carbon N. Y.* 35 (1997) 1271–1278. doi:10.1016/S0008-6223(97)00069-9.
- [206] F.A. Viva, M.M. Bruno, E.A. Franceschini, Y.R.J. Thomas, G. Ramos Sanchez, O. Solorza-Feria, H.R. Corti, Mesoporous carbon as Pt support for PEM fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 8821–8826. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.027.
- [207] C. Pardanaud, C. Martin, P. Roubin, G. Giacometti, C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, Raman spectroscopy investigation of the H content of heated hard amorphous carbon layers, *Diam. Relat. Mater.* 34 (2013) 100–104. doi:10.1016/j.diamond.2013.02.009.
- [208] O. Beyssac, J.-N. Rouzaud, B. Goffé, F. Brunet, C. Chopin, Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 143 (2002) 19–31. doi:10.1007/s00410-001-0324-7.
- [209] J. Ribeiro-Soares, M.E. Oliveros, C. Garin, M.V. David, L.G.P. Martins, C.A. Almeida, E.H. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B.S. Archanjo, C.A. Achete, L.G. Cançado, Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 646–652. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.020.
- [210] G. Li, Raman scattering investigation of carbons obtained by heat treatment of a polyfurfuryl alcohol, *Solid State Ionics.* 89 (1996) 327–331. doi:10.1016/0167-

2738(96)00352-9.

- [211] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [212] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 1523–1532. doi:10.1016/0008-6223(94)90148-1.
- [213] T.-H. Ko, W.-S. Kuo, Y.-H. Chang, Raman study of the microstructure changes of phenolic resin during pyrolysis, *Polym. Compos.* 21 (2000) 745–750. doi:10.1002/pc.10229.
- [214] M. Endo, C. Kim, T. Karaki, T. Fujino, M.J. Matthews, S.D.M. Brown, M.S. Dresslhaus, In situ Raman study of PPP-based disordered carbon as an anode in a Li ion battery, *Synth. Met.* 98 (1998) 17–24. doi:10.1016/S0379-6779(98)00141-6.
- [215] Y. Liu, J.S. Xue, T. Zheng, J.R. Dahn, Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 193–200. doi:10.1016/0008-6223(96)00177-7.
- [216] T. Zheng, W. Xing, J.R. Dahn, Carbons prepared from coals for anodes of lithium-ion cells, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 1501–1507. doi:10.1016/S0008-6223(96)00098-X.
- [217] L. Jacobsohn, G. Capote, M.E. Maia da Costa, D. Franceschini, F. Freire, Nanoporosity in plasma deposited amorphous carbon films investigated by small-angle X-ray scattering, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1946–1951. doi:10.1016/S0925-9635(02)00213-3.
- [218] B.K. Ostafiychuk, V.I. Mandzyuk, Y.O. Kulyk, N.I. Nagirna, SAXS investigation of nanoporous structure of thermal-modified carbon materials, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 160. doi:10.1186/1556-276X-9-160.
- [219] H.-P. Boehm, Surface Chemical Characterization of Carbons from Adsorption Studies, in: *Adsorpt. by Carbons*, Elsevier, 2008: pp. 301–327. doi:10.1016/B978-008044464-2.50017-1.
- [220] T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, D.D. Do, A new adsorption–desorption model for water adsorption in porous carbons, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 416–424. doi:10.1016/j.carbon.2010.09.038.
- [221] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M.B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 779–788. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.076.
- [222] A. Delgado, F. González-Caballero, J. Bruque, On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 113 (1986) 203–211. doi:10.1016/0021-9797(86)90220-1.
- [223] Z. Peng, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, Y. Chen, V. Giordani, F. Bardé, P. Novák, D.

- Graham, J.-M. Tarascon, P.G. Bruce, Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte, *Angew. Chemie.* 123 (2011) 6475–6479. doi:10.1002/ange.201100879.
- [224] N.-S. Choi, Z. Chen, S.A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, P.G. Bruce, Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 9994–10024. doi:10.1002/anie.201201429.
- [225] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, Recent advances in the development of Li–air batteries, *J. Power Sources.* 220 (2012) 253–263. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.123.
- [226] F.A. Viva, M.M. Bruno, M. Jobbágy, H.R. Corti, Electrochemical Characterization of PtRu Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon for Methanol Electrooxidation, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 4097–4104. doi:10.1021/jp209549g.
- [227] G. Ramos-Sánchez, M.M. Bruno, Y.R.J. Thomas, H.R. Corti, O. Solorza-Feria, Mesoporous carbon supported nanoparticulated PdNi₂: A methanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 31–40. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.113.
- [228] M.-S. Hyun, S.-K. Kim, B. Lee, D. Peck, Y. Shul, D. Jung, Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method, *Catal. Today.* 132 (2008) 138–145. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.034.
- [229] Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki, Dissolution of Nafion® membrane and recast Nafion® film in mixtures of methanol and water, *J. Power Sources.* 126 (2004) 41–45. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.08.024.
- [230] L. Ma, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, J. Zhang, High activity PtRu/C catalysts synthesized by a modified impregnation method for methanol electro-oxidation, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 7274–7279. doi:10.1016/j.electacta.2009.07.045.
- [231] A.O. Neto, R.R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E. V. Spinacé, Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, *J. Power Sources.* 166 (2007) 87–91. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.088.
- [232] E. V. Spinacé, A.O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process, *J. Power Sources.* 137 (2004) 17–23. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.05.030.
- [233] T.C. Deivaraj, J.Y. Lee, Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study, *J. Power Sources.* 142 (2005) 43–49. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.10.010.
- [234] A. Guinier, Diffraction by very small crystals, in: *X-Ray Diffr. Crystals, Imperfect Crystals, Amorph. Bodies*, Dover Publications, 1994.
- [235] F.A. Viva, M.M. Bruno, H.R. Corti, Mesoporous Carbon as Support for PtRu Catalyst

- Electrochemical and Fuel Cell Characterization, in: ECS Trans., 2011: pp. 1121–1130. doi:10.1149/1.3635645.
- [236] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5606–5613. doi:10.1016/j.electacta.2006.12.057.
- [237] E. Antolini, The problem of Ru dissolution from Pt–Ru catalysts during fuel cell operation: analysis and solutions, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 455–472. doi:10.1007/s10008-010-1124-7.
- [238] L. Gancs, N. Hakim, B. Hult, S. Mukerjee, Dissolution of Ru from PtRu Electrocatalysts and its Consequences in DMFCs, in: ECS Trans., ECS, 2006: pp. 607–618. doi:10.1149/1.2356181.
- [239] E.A. Franceschini, M.M. Bruno, F.J. Williams, F.A. Viva, H.R. Corti, High-Activity Mesoporous Pt/Ru Catalysts for Methanol Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 10437–10444. doi:10.1021/am403471c.
- [240] J. Jiang, A. Kucernak, Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid, *J. Electroanal. Chem.* 520 (2002) 64–70. doi:10.1016/S0022-0728(01)00739-2.
- [241] J. Jiang, A. Kucernak, Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 187–199. doi:10.1016/S0022-0728(03)00046-9.
- [242] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, Methanol Electrooxidation over Pt/C Fuel Cell Catalysts: Dependence of Product Yields on Catalyst Loading, *Langmuir.* 19 (2003) 6759–6769. doi:10.1021/la020932b.
- [243] T.J. Schmidt, PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 925. doi:10.1149/1.1838368.
- [244] M. Genovese, K. Lian, Polyoxometalate modified pine cone biochar carbon for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 3939–3947. doi:10.1039/C6TA10382K.
- [245] D. Zhou, B.-H. Han, Graphene-Based Nanoporous Materials Assembled by Mediation of Polyoxometalate Nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 2717–2722. doi:10.1002/adfm.200902323.
- [246] A. Kuhn, F.C. Anson, Adsorption of Monolayers of P2Mo18O626- and Deposition of Multiple Layers of Os(bpy)32+-P2Mo18O626- on Electrode Surfaces, *Langmuir.* 12 (1996) 5481–5488. doi:10.1021/la960461r.
- [247] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J.W. Long, W. Sugimoto, Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1487–A1488. doi:10.1149/2.0851707jes.

- [248] P.J. Kulesza, M. Chojak, K. Miecznikowski, A. Lewera, M.A. Malik, A. Kuhn, Polyoxometallates as inorganic templates for monolayers and multilayers of ultrathin polyaniline, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 510–515. doi:10.1016/S1388-2481(02)00361-2.
- [249] G.Z. Chen, Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 23 (2013) 245–255. doi:10.1016/j.pnsc.2013.04.001.
- [250] M.G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bärtsch, D. Alliaata, C. Barbero, R. Imhof, R. Kötz, Electrochemically Modified Glassy Carbon for Capacitor Electrodes Characterization of Thick Anodic Layers by Cyclic Voltammetry, Differential Electrochemical Mass Spectrometry, Spectroscopic Ellipsometry, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, FTIR, and AFM, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2636. doi:10.1149/1.1393582.
- [251] A.Z. Ernst, S. Zoladek, K. Wiaderek, J.A. Cox, A. Kolary-Zurowska, K. Miecznikowski, P.J. Kulesza, Network films of conducting polymer-linked polyoxometalate-modified gold nanoparticles: Preparation and electrochemical characterization, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3924–3931. doi:10.1016/j.electacta.2007.12.053.
- [252] G. Lin, F. Wang, Y. Wang, H. Xuan, R. Yao, Z. Hong, X. Dong, Enhanced electrochemical performance of ordered mesoporous carbons by a one-step carbonization/activation treatment, *J. Electroanal. Chem.* 758 (2015) 39–45. doi:10.1016/j.jelechem.2015.10.016.
- [253] L.K. Shrestha, R.G. Shrestha, S. Joshi, R. Rajbhandari, N. Shrestha, M.P. Adhikari, R.R. Pradhananga, K. Ariga, Nanoarchitectonics of Nanoporous Carbon Materials from Natural Resource for Supercapacitor Application, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27 (2017) 48–56. doi:10.1007/s10904-017-0548-2.
- [254] D. Carriazo, F. Picó, M.C. Gutiérrez, F. Rubio, J.M. Rojo, F. del Monte, Block-Copolymer assisted synthesis of hierarchical carbon monoliths suitable as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 773–780. doi:10.1039/B915903G.
- [255] K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, J. Hu, Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 1718–1726. doi:10.1016/j.carbon.2008.07.018.
- [256] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 2498–2507. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.022.
- [257] Q. Li, R. Jiang, Y. Dou, Z. Wu, T. Huang, D. Feng, J. Yang, A. Yu, D. Zhao, Synthesis of mesoporous carbon spheres with a hierarchical pore structure for the electrochemical double-layer capacitor, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 1248–1257. doi:10.1016/j.carbon.2010.11.043.
- [258] S. Wu, K.S. Hui, K.N. Hui, J.M. Yun, K.H. Kim, A novel approach to fabricate carbon sphere intercalated holey graphene electrode for high energy density electrochemical capacitors, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 461–470. doi:10.1016/j.cej.2017.02.040.

- [259] D. Qu, H. Shi, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *J. Power Sources*. 74 (1998) 99–107. doi:10.1016/S0378-7753(98)00038-X.
- [260] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 1475–1488. doi:10.1016/j.carbon.2008.06.027.
- [261] W. Xing, C.C. Huang, S.P. Zhuo, X. Yuan, G.Q. Wang, D. Hulicova-Jurcakova, Z.F. Yan, G.Q. Lu, Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 1715–1722. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.024.
- [262] S. Vaquero, R. Díaz, M. Anderson, J. Palma, R. Marcilla, Insights into the influence of pore size distribution and surface functionalities in the behaviour of carbon supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 86 (2012) 241–247. doi:10.1016/j.electacta.2012.08.006.
- [263] Z.B. Wen, Q.T. Qu, Q. Gao, X.W. Zheng, Z.H. Hu, Y.P. Wu, Y.F. Liu, X.J. Wang, An activated carbon with high capacitance from carbonization of a resorcinol-formaldehyde resin, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 715–718. doi:10.1016/j.elecom.2009.01.015.
- [264] F. Lufrano, P. Staiti, Mesoporous Carbon Materials as Electrodes for Electrochemical Supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 903–916.
- [265] M. Wu, P. Ai, M. Tan, B. Jiang, Y. Li, J. Zheng, W. Wu, Z. Li, Q. Zhang, X. He, Synthesis of starch-derived mesoporous carbon for electric double layer capacitor, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 166–172. doi:10.1016/j.cej.2014.02.023.
- [266] S. Han, K.T. Lee, S.M. Oh, T. Hyeon, The effect of silica template structure on the pore structure of mesoporous carbons, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 1049–1056. doi:10.1016/S0008-6223(02)00439-6.
- [267] M.E. Rincón, P. Gómez-Romero, R. Martínez-Rosales, M. Baibarac, A.K. Cuentas-Gallegos, Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2088–2092. doi:10.1016/j.elecom.2007.06.003.
- [268] J. Suárez-Guevara, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, Stable graphene–polyoxometalate nanomaterials for application in hybrid supercapacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20411–20414. doi:10.1039/C4CP03321C.
- [269] D.P. Dubal, J. Suarez-Guevara, D. Tonti, E. Enciso, P. Gomez-Romero, A high voltage solid state symmetric supercapacitor based on graphene–polyoxometalate hybrid electrodes with a hydroquinone doped hybrid gel-electrolyte, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 23483–23492. doi:10.1039/C5TA05660H.
- [270] M. Yang, B.G. Choi, S.C. Jung, Y.-K. Han, Y.S. Huh, S.B. Lee, Polyoxometalate-coupled Graphene via Polymeric Ionic Liquid Linker for Supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 7301–7309. doi:10.1002/adfm.201401798.
- [271] C. Yan, C. Wang, J. Yao, L. Zhang, X. Liu, Adsorption of methylene blue on mesoporous

- carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 333 (2009) 115–119. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.09.028.
- [272] J. Ma, F. Yu, L. Zhou, L. Jin, M. Yang, J. Luan, Y. Tang, H. Fan, Z. Yuan, J. Chen, Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 5749–5760. doi:10.1021/am301053m.
- [273] G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 79–85. doi:10.1016/j.micromeso.2005.03.009.
- [274] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8441–8444. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.053.
- [275] M.J. Avena, Methylene Blue Dimerization does not Interfere in Surface-Area Measurements of Kaolinite and Soils, *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 168–173. doi:10.1346/CCMN.2001.0490206.
- [276] K. Jedynak, M. Repelewicz, Adsorption of methylene blue and malachite green on micro-mesoporous carbon materials, *Adsorpt. Sci. Technol.* 35 (2017) 499–506. doi:10.1177/0263617417698706.
- [277] Q. Zhou, X. Jiang, Y. Guo, G. Zhang, W. Jiang, An ultra-high surface area mesoporous carbon prepared by a novel MnO-templated method for highly effective adsorption of methylene blue, *Chemosphere.* 201 (2018) 519–529. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.03.045.
- [278] F. Marrakchi, M. Auta, W.A. Khanday, B.H. Hameed, High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue, *Powder Technol.* 321 (2017) 428–434. doi:10.1016/j.powtec.2017.08.023.
- [279] J. Peng, W. Zhang, Y. Liu, Y. Jiang, L. Ni, J. Qiu, Superior Adsorption Performance of Mesoporous Carbon Nitride for Methylene Blue and the Effect of Investigation of Different Modifications on Adsorption Capacity, *Water, Air, Soil Pollut.* 228 (2017) 9. doi:10.1007/s11270-016-3189-0.
- [280] K. Legrouri, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain, Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid, *J. Hazard. Mater.* 118 (2005) 259–263. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.11.004.
- [281] G. Karaçetin, S. Sivrikaya, M. Imamoğlu, Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 110 (2014) 270–276. doi:10.1016/j.jaap.2014.09.006.
- [282] A. Ahmad, M. Loh, J. Aziz, Preparation and characterization of activated carbon from

- oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption, *Dye. Pigment.* 75 (2007) 263–272. doi:10.1016/j.dyepig.2006.05.034.
- [283] E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chem. Eng. J.* 135 (2008) 174–184. doi:10.1016/j.cej.2007.02.023.
- [284] G. Duman, Y. Onal, C. Okutucu, S. Onenc, J. Yanik, Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, *Energy & Fuels.* 23 (2009) 2197–2204. doi:10.1021/ef800510m.
- [285] K.C. Bedin, A.C. Martins, A.L. Cazetta, O. Pezoti, V.C. Almeida, KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal, *Chem. Eng. J.* 286 (2016) 476–484. doi:10.1016/j.cej.2015.10.099.
- [286] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 90 (2012) 197–203. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.10.019.
- [287] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3040–3046. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.042.
- [288] S. Zhang, M. Zeng, J. Li, J. Li, J. Xu, X. Wang, Porous magnetic carbon sheets from biomass as an adsorbent for the fast removal of organic pollutants from aqueous solution, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 4391–4397. doi:10.1039/C3TA14604A.
- [289] Y. Liu, L. Shen, From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption, *Langmuir.* 24 (2008) 11625–11630. doi:10.1021/la801839b.
- [290] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 318 (2008) 88–96. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.12.018.
- [291] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 14–21. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.008.
- [292] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dye. Pigment.* 75 (2007) 143–149. doi:10.1016/j.dyepig.2006.05.039.
- [293] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 1–8. doi:10.1016/j.cej.2009.04.042.