

# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“Materiales de carbono nanoestructurados obtenidos por extracción selectiva del carburo de vanadio (VC) para su implementación en condensadores electroquímicos de doble capa”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA:**

**I.Q. Irving Luis Andrade Martínez**

**DIRECTORES:**

**Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez**

**Dr. Pedro González García**





# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2018/014
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 9 de marzo de 2018

**L. P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
JEFA DE SERVICIOS ESCOLARES  
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas del **C. Irving Luis Andrade Martínez**, matrícula **14130001**, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título "**Materiales de carbono nanoestructurados obtenidos por extracción selectiva del carburo de vanadio (VC) para su implementación en condensadores electroquímicos de doble capa**" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

Sin otro asunto en particular, me despido quedando atento ante cualquier duda y deseándole suerte en todas sus actividades.

Atentamente

*terra uberrima, mens aperta*  
Bou Lo-tama, chi ji jú



**Dr. Sandra T. del Moral Ventura**  
Jefe de la División de Estudios de Posgrado



C.c.p. Irving Luis Andrade Martínez  
C.c.p. Archivo

CAMPUS TUXTEPEC  
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.  
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.  
Tel. 01(287)8759240

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

CAMPUS LOMA BONITA  
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.  
Tel. 01(281)8729230



# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2017/105
ASUNTO	Jurado asignado para examen de grado MCQ

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 26 de Febrero de 2017

**C. IRVING LUIS ANDRADE MARTÍNEZ**  
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Por este medio le informo que el jurado de examen para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores.

Dr. Jorge Carlos Conde Acevedo	UNPA	Presidente
Dr. Leandro García González	MICRONA-Universidad Veracruzana	Vocal
Dr. Aurelio Ramírez Hernández	UNPA	Secretario
Dr. Adolfo López Torres	UNPA	1er Suplente
Dra. María de Jesús Gutiérrez Ponce	UNPA	2º Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente

*terra uberrima, mens aperta*  
Beu Lo-tama, chi ji jú



**DR. MARIO VALERA ZARAGOZA**  
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

**M. EN C. HÉCTOR LÓPEZ ARJONA**  
Vice-rector Académico  
Vo. Bo.



**VICE-RECTORIA  
ACADEMICA**

C.c.p. Dr. Pedro González García – Codirector de tesis.  
C.c.p. L. P. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa de Servicios Escolares  
C.c.p. Archivo.





*PARA MIS PADRES Y SHEILA*

## AGRADECIMIENTOS

*Ha llegado el momento de culminar esta atapa, y no me queda más que agradecer principalmente a Dios por darme la oportunidad de aprender cosas nuevas y emprender nuevos retos, aportándome nuevos conocimientos y así mismo superarme como persona.*

*Y es que es muy cierto el famoso tópico “quédate con las cosas buenas y desechas las malas”, y lo digo porque, aunque siempre pensé en escribir mis inconformidades junto con estos agradecimientos, los malos momentos o malos ratos, o bien las olvidas o bien no las quieres volver a repetir.*

*Es por eso que me gustaría recordar a todas esas personas que estuvieron apoyándome en los momentos buenos y difíciles.*

*Comenzando por mi co-asesor, el Dr. Pedro González García por permitirme seguir colaborando en sus proyectos y sobretodo estar al pendiente de cada paso que di para llevar a cabo este proyecto de tesis.*

*Al M. C. Héctor López Arjona y al Dr. Mario Valera Zaragoza por apoyarme en esos momentos difíciles y encontrar una solución pronta para concluir este ciclo.*

*A los profesores que me dieron el aprendizaje para absorber todo el conocimiento necesario que me pudieran regalar.*

*A mis compañeros de laboratorio y la Química Lety por estar al pendiente de mi proyecto y facilitarme los reactivos y materiales de laboratorio que me fueran necesarios.*

*Y no podía faltar el pilar para seguir en este ciclo, aquellas personas que me motivaron a seguir adelante y sobre todo a darme ese apoyo incondicional las cuales fueron mis padres y Sheila.*

*Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad del Papaloapan Campus Tuxtepec, por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto.*



## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	I
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	V
<b>NOMENCLATURA</b> .....	VI
<b>RESUMEN</b> .....	IX
<b>SUMMARY</b> .....	XI
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. JUSTIFICACIÓN</b> .....	3
<b>3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	4
<b>4. OBJETIVOS:</b> .....	5
<b>4.1 OBJETIVO GENERAL</b> .....	5
<b>4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	5
<b>5. HIPÓTESIS</b> .....	6
<b>6. MARCO TEÓRICO</b> .....	7
<b>6.1 EL CARBONO Y SUS PROPIEDADES</b> .....	7
<b>6.1.1 ESTADOS DE HIBRIDACIÓN Y FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO</b> .....	7
<b>6.1.2 NANOESTRUCTURAS DEL CARBONO</b> .....	11
<b>6.2 CARBONO DERIVADOS DE CARBUROS</b> .....	18
<b>6.3 EL MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO</b> .....	20
<b>6.4 OXIDACIÓN ALCALINA CON KOH</b> .....	20
<b>6.5 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO A 77 K</b> .....	21
<b>6.6 CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS DE DOBLE CAPA (EDLC)</b> .....	23
<b>6.7 CAPACITANCIA</b> .....	24
<b>6.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</b> .....	24

<b>6.9 TÉCNICA DE CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA.....</b>	<b>26</b>
<b>7. METODOLOGÍA .....</b>	<b>27</b>
<b>7.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL CARBURO PRECURSOR.....</b>	<b>27</b>
<b>7.2 DESCRIPCIÓN Y MONTAJE DEL HORNO TUBULAR. ....</b>	<b>28</b>
<b>7.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO MEDIANTE IMPREGNACIÓN CON KOH.....</b>	<b>30</b>
<b>7.4 SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR EL MÉTODO MODIFICADO DE HUMMERS.....</b>	<b>30</b>
<b>7.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES OBTENIDOS .....</b>	<b>31</b>
<b>7.5.1 DETERMINACIÓN EN LA MICRO-NANOESTRUCTURA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO Y ESPECTROSCOPIA RAMAN .....</b>	<b>31</b>
<b>7.5.2 QUÍMICA SUPERFICIAL .....</b>	<b>33</b>
<b>7.5.3 ESTUDIO DEL ÁREA DE LA SUPERFICIE Y TEXTURA POROSA DE LOS CARBONES MEDIANTE MEDICIONES DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO.....</b>	<b>34</b>
<b>7.6 DESARROLLO DE LOS ELECTRODOS PARA LOS CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS DE DOBLE CAPA.....</b>	<b>34</b>
<b>7.7 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>35</b>
<b>7.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS. ....</b>	<b>37</b>
<b>7.8.1 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA CAPACITANCIA MEDIANTE LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA. ....</b>	<b>37</b>
<b>7.8.2 EVALUACIÓN DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>37</b>
<b>8. RESULTADOS .....</b>	<b>39</b>
<b>8.1 CDC MODIFICADO CON KOH .....</b>	<b>39</b>
<b>8.1.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE RED Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN.....</b>	<b>39</b>

<b>8.1.2 LONGITUD EQUIVALENTE EN EL PLANO .....</b>	<b>41</b>
<b>8.1.3 QUÍMICA SUPERFICIAL .....</b>	<b>44</b>
<b>8.1.4 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL .....</b>	<b>45</b>
<b>8.1.5 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO .....</b>	<b>48</b>
<b>8.1.6 CÁLCULO DE CAPACITANCIAS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA (C<sub>cv</sub>) ....</b>	<b>49</b>
<b>8.1.7 CÁLCULO DE CAPACITANCIA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (C<sub>IE</sub>).....</b>	<b>54</b>
<b>8.1.8 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS SOBRE LAS PROPIEDADES TEXTURALES EN LAS MUESTRAS FUNCIONALIZADAS. ....</b>	<b>56</b>
<b>8.1.9 EFECTO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TEXTURALES SOBRE LA CAPACITANCIA .....</b>	<b>57</b>
<b>8.2 CDC MODIFICADO POR EL MÉTODO DE HUMMERS .....</b>	<b>60</b>
<b>8.2.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE RED Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN.....</b>	<b>60</b>
<b>8.2.2 LONGITUD EQUIVALENTE EN EL PLANO .....</b>	<b>62</b>
<b>8.2.3 QUÍMICA SUPERFICIAL .....</b>	<b>64</b>
<b>8.2.4 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL .....</b>	<b>65</b>
<b>8.2.5 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO .....</b>	<b>68</b>
<b>8.2.6 CÁLCULO DE CAPACITANCIAS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA (C<sub>cv</sub>) ....</b>	<b>69</b>
<b>8.2.7 CÁLCULO DE CAPACITANCIA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (C<sub>IE</sub>).....</b>	<b>72</b>
<b>8.2.9 EFECTO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TEXTURALES SOBRE LA CAPACITANCIA .....</b>	<b>77</b>
<b>9. CONCLUSIONES .....</b>	<b>80</b>
<b>10. REFERENCIAS .....</b>	<b>82</b>
<b>11. ANEXO.....</b>	<b>90</b>

---

<b>11.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES DE CARBONO.....</b>	<b>90</b>
<b>11.2 BÚSQUEDA DE CONDICIONES PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONO NANOESTRUCTURADO.....</b>	<b>95</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1. DIAGRAMA DE FASE TERNARIO PARA LOS ALÓTROPOS DEL CARBONO.....</b>	<b>9</b>
<b>FIGURA 2. ESTRUCTURA DEL GRAFITO.....</b>	<b>10</b>
<b>FIGURA 3. TIPOS DE ESTRUCTURA DEL GRAFITO.. ..</b>	<b>10</b>
<b>FIGURA 4. ESTRUCTURA DEL DIAMANTE.....</b>	<b>11</b>
<b>FIGURA 5. REPRESENTACIÓN DE UNA LÁMINA DE GRAFENO. ....</b>	<b>13</b>
<b>FIGURA 6. MODELOS PROPUESTOS PARA EL ÓXIDO DE GRAFENO.....</b>	<b>14</b>
<b>FIGURA 7. NANOTUBO DE CARBONO DE PARED SIMPLE (LADO IZQUIERDO) Y TIPOS DE CONFIGURACIONES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO (LADO DERECHO). ....</b>	<b>15</b>
<b>FIGURA 8. ALGUNOS FULLERENOS CON MAYOR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO. ....</b>	<b>16</b>
<b>FIGURA 9. ESTRUCTURAS DE LOS MATERIALES A) NO GRAFITIZABLES Y B) GRAFITIZABLES .</b> <b>.....</b>	<b>17</b>
<b>FIGURA 10. REPRESENTACIÓN DE LOS 6 TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....</b>	<b>21</b>
<b>FIGURA 11. TIPOS DE HISTÉRESIS.....</b>	<b>22</b>
<b>FIGURA 12. A) CIRCUITO EQUIVALENTE A UN SUPERCAPACITOR CON CAPACITANCIA EN DOBLE-CAPAS CA Y CB. B) FUNCIONAMIENTO DE UN CONDENSADOR ELECTROQUÍMICO EN CARGA-DESCARGA.....</b>	<b>23</b>
<b>FIGURA 13. INTERFACE ELECTRIFICADA CON UN CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE. ...</b>	<b>25</b>
<b>FIGURA 14. TIPOS DE VOLTAGRAMAS DE CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS.....</b>	<b>26</b>
<b>FIGURA 15. REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CARBURO DE VANADIO.</b> <b>.....</b>	<b>27</b>
<b>FIGURA 16. MONTAJE DEL SISTEMA PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONO NANOESTRUCTURADO A) PRIMERA ETAPA, B) SEGUNDA ETAPA Y C) TERCERA ETAPA. ....</b>	<b>28</b>
<b>FIGURA 17. ELECTRODO TERMINADO POR CADA MUESTRA OBTENIDA: A) LA TINTA DE GRAFITO QUE UNE EL CABLE DE COBRE CON LA MASA DEL ELECTRODO, B) MUESTRA EL</b>	

ESPEJOR DEL ELECTRODO Y C) LA PARTE DEL CARBONO QUE ESTARÁ EN CONTACTO CON EL ELECTROLITO. ....35

FIGURA 18. CELDA ELECTROQUÍMICA DE 3 ELECTRODOS PARA PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....36

FIGURA 19. PATRÓN DE XRD DE LA MUESTRA CDC ACTIVADAS CON KOH A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....39

FIGURA 20. ESPECTROS RAMAN DE LAS MUESTRAS DE CARBONO DERIVADAS DEL VC ACTIVADAS CON KOH A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....42

FIGURA 21. FTIR DE LOS CDC ACTIVADOS CON KOH A DIFERENTES TEMPERATURAS. ...45

FIGURA 22. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N<sub>2</sub> DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS DEL CDCV. ....47

FIGURA 23. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS DERIVADAS DEL VC. ....48

FIGURA 24. VOLTAGRAMAS DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS CON KOH VS CARBONO SIN NINGÚN TRATAMIENTO A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO. ....50

FIGURA 25. CAPACITANCIAS TOTALES DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS.....51

FIGURA 26. COMPARATIVA DE LAS MUESTRAS DE CARBONO SIN TRATAMIENTO Y ACTIVADAS CON KOH. ....52

FIGURA 27. CAPACITANCIAS VS INVERSO DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS CON KOH.....53

FIGURA 28. GRAFICA DE NYQUIST PARA LAS MUESTRAS DE CARBONO DERIVADAS DEL VC FUNCIONALIZADOS. ....54

FIGURA 29. VALORES DE CAPACITANCIA EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA PARA LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS. ....55

FIGURA 30. CAPACITANCIAS POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS.....56

**FIGURA 31. RELACIÓN DE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES CON EL ÁREA SUPERFICIAL.....57**

**FIGURA 32. RELACIÓN DE LA CAPACITANCIA EN FUNCIÓN DE LA (A) Y EL ÁREA SUPERFICIAL (B).....58**

**FIGURA 33. RELACIÓN DE LA CAPACITANCIA CON EL VOLUMEN DE POROS (A) Y EL GRADO DE GRAFITIZACIÓN (B).....59**

**FIGURA 34. PATRÓN DE XRD DE LA MUESTRA CDC EXFOLIADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....61**

**FIGURA 35. ESPECTROS RAMAN DE LAS MUESTRAS DE CARBONO DERIVADAS DEL VC EXFOLIADAS POR EL MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....63**

**FIGURA 36. FTIR DE LOS CDC EXFOLIADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS. ....65**

**FIGURA 37. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N<sub>2</sub> DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS DEL CDCV. ....66**

**FIGURA 38. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS DERIVADAS DEL VC. ....68**

**FIGURA 39. VOLTAGRAMAS DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS VS CARBONO SIN NINGÚN TRATAMIENTO A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.....70**

**FIGURA 40. CAPACITANCIAS TOTALES DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS.....71**

**FIGURA 41. COMPARATIVA DE LAS MUESTRAS DE CARBONO SIN TRATAMIENTO, ACTIVADAS CON KOH Y EXFOLIADAS DEL CDC DEL VC. ....71**

**FIGURA 42. GRAFICA DE NYQUIST PARA LAS MUESTRAS DE CARBONO DERIVADAS DEL VC EXFOLIADAS.....73**

**FIGURA 43. CAPACITANCIAS VS INVERSO DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS.....74**

**FIGURA 44. VALORES DE CAPACITANCIA EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA PARA LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS. ....75**

<b>FIGURA 45. CAPACITANCIAS POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS.....</b>	<b>76</b>
<b>FIGURA 46. DIAGRAMA DE RAGONE DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS Y EXFOLIADAS.....</b>	<b>77</b>
<b>FIGURA 47. RELACIÓN DE LA CAPACITANCIA EN FUNCIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL. ....</b>	<b>78</b>
<b>FIGURA 48. RELACIÓN DE LA CAPACITANCIA CON EL VOLUMEN DE POROS. ....</b>	<b>79</b>
<b>FIGURA 49. PATRÓN DE XRD DE LA MUESTRA VC01 A 350 °C.....</b>	<b>90</b>
<b>FIGURA 50. PATRÓN DE XRD DE LA MUESTRA VC01A A 350 °C. ....</b>	<b>91</b>
<b>FIGURA 51. FTIR Y XRD DE LA MUESTRA VC02 A 450 °C. ....</b>	<b>92</b>
<b>FIGURA 52. FTIR Y XRD DE LA MUESTRA VC03 A 550 °C.....</b>	<b>93</b>
<b>FIGURA 53. PATRÓN DE XRD DE LA MUESTRA VC03A A 550 °C. ....</b>	<b>94</b>
<b>FIGURA 54. PATRÓN DE XRD DE LA MUESTRA VC05 A 900 °C.....</b>	<b>96</b>
<b>FIGURA 55. PATRÓN DE XRD DE LA MUESTRA VC05A A 900 °C. ....</b>	<b>97</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1. HIBRIDACIÓN Y FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO.....</b>	<b>8</b>
<b>TABLA 2. TEMPERATURA Y RENDIMIENTO DE LA MUESTRA DE VC. ....</b>	<b>27</b>
<b>TABLA 3. TEMPERATURA Y RENDIMIENTO DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS .....</b>	<b>30</b>
<b>TABLA 4. TEMPERATURA Y RENDIMIENTO DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS.....</b>	<b>31</b>
<b>TABLA 5. PARÁMETROS DE RED Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN OBTENIDOS DEL DRX.....</b>	<b>40</b>
<b>TABLA 6. VALORES OBTENIDOS A PARTIR DE LOS ESPECTROS RAMAN DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS. ....</b>	<b>43</b>
<b>TABLA 7. DATOS LA Y LEQ OBTENIDOS POR LA ESPECTROSCOPIA RAMAN.....</b>	<b>44</b>
<b>TABLA 8. DATOS DE ÁREA SUPERFICIAL Y VOLUMEN TOTAL DE PORO PARA LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS. ....</b>	<b>46</b>
<b>TABLA 9. CAPACITANCIAS DE LAS MUESTRAS DE CARBONO ACTIVADAS CON KOH A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.....</b>	<b>49</b>
<b>TABLA 10. PARÁMETROS DE RED Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN OBTENIDOS DEL DRX.....</b>	<b>61</b>
<b>TABLA 11. VALORES OBTENIDOS A PARTIR DE LOS ESPECTROS RAMAN DE LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS. ....</b>	<b>62</b>
<b>TABLA 12. DATOS LA Y LEQ OBTENIDOS POR LA ESPECTROSCOPIA RAMAN.....</b>	<b>64</b>
<b>TABLA 13. DATOS DE ÁREA SUPERFICIAL Y VOLUMEN TOTAL DE PORO PARA LAS MUESTRAS DE CARBONO EXFOLIADAS. ....</b>	<b>67</b>
<b>TABLA 14. CAPACITANCIAS DE LOS CARBONES EXFOLIADOS A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO.....</b>	<b>69</b>

## NOMENCLATURA

A	Amperio
°	Grado
°C	Grado centígrado
C	Capacitancia (F/g)
C	Coulomb (A*s)
CDC	Carbono derivado de carburos
cm	Centímetro
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
CVD	Deposición química de vapor, conocido por sus siglas en inglés como “ <i>Chemical Vapor Deposition</i> ”
DMAC	Dimetilacetamida
$d_{V_c}(t)$	Diferencial de voltaje
$dt$	Diferencial del tiempo
$E_{max}$	Energía gravimétrica máxima (Wh/Kg)
EDLC	Condensador electroquímico de doble capa, conocido por sus siglas en inglés como “Electric double-layer capacitor”
F	Faradios
f	Frecuencia (Hz)
FWHM	Anchura a media altura, por sus siglas en inglés de Full Width at Half Maximum
g	Gramo
GPa	Gigapascal
GO	Óxido de grafeno
h	Hora
Hz	Hertz (1/s)
I	Corriente (A)
$i(t)$	Corriente alterna que circula en el EDLC

$I_D$	Intensidad de la banda “D” del espectro Raman (unidades arbitrarias)
IE	Impedancia Electroquímica
$I_G$	Intensidad de la banda “G” del espectro Raman (unidades arbitrarias)
j	Numero imaginario
K	Kelvin
kg	Kilogramo
kHz	KiloHertz
L	Litro
$L_a$	Longitud en la dirección “a” de la estructura atómica del grafito (nm)
$L_{eq}$	Longitud equivalente (nm)
$L_c$	Longitud en la dirección “c” de la estructura atómica del grafito (nm)
Li	Litio
MC	Carburo metálico
m	Masa activa (g)
$m^2$	Metro cuadrado
mHz	miliHertz
MHz	MegaHertz
min	Minuto
mL	Mililitro
nm	Nanómetro
$P_{max}$	Potencia máxima durante la descarga (W/kg)
PTFE	Politetrafluoroetileno
Q	Carga <i>Coulombio</i>
q	Grado de grafitización (%)
s	Segundo
T	Temperatura °C
UAP	Ultra Alta Pureza

V	Voltaje (V)
VC	Carburo de Vanadio
W	Watt
Wh	Watt-hora
$\Delta V$	Ventana de barrido de potencial (V)
$Z(\omega)$	Impedancia compleja (ohms)
$Z'_{real}$	Parte real de la impedancia (ohms)
$Z'_{imag}$	Parte imaginaria de la impedancia (ohms)
$\beta$	Ángulo entre las direcciones a y c de una celda unidad (°)
$\lambda$	Longitud de onda (nm)
$\omega$	Frecuencia angular ( $2\pi f$ )
$\phi$	Diferencia de fase
$\Omega$	Resistencia (ohms)

## RESUMEN

En el presente trabajo de Tesis se obtuvieron ocho materiales de carbono derivados del carburo de vanadio (VC), mediante la reacción de cloración en condiciones controladas de temperatura y tiempo de reacción. Las muestras de carbono obtenidas, se modificaron superficialmente (funcionalización y exfoliación) a diferentes temperaturas (300, 400, 500 y 600 °C) y se analizaron microestructuralmente por difracción de rayos X de polvo y espectroscopia RAMAN, mostrando que son materiales desordenados con dominios gráfiticos entre 1.29 y 1.36 nm, siendo estas medidas las capas de grafeno empacadas y las celdas unitarias en la dirección de la estructura del grafito hexagonal. La química superficial se analizó con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, la cual mostró la presencia de enlaces CO-H, C=C, C=O y Si-O que están relacionados con los grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos y óxido de silicio.

Las propiedades texturales de las muestras tanto exfoliadas como funcionalizadas se estudiaron por adsorción/desorción de nitrógeno a 77K, presentando valores de área entre 701.05 m<sup>2</sup>/g a 1488.55 m<sup>2</sup>/g para las muestras de carbono obtenidas a partir de la activación con agente químico (KOH) y 701.9 m<sup>2</sup>/g hasta 1988.71 m<sup>2</sup>/g para las muestras exfoliadas por el método de HUMMERS modificado. Adicionalmente, se diseñaron y fabricaron electrodos para analizar el comportamiento electroquímico de las muestras, las cuales mostraron valores de capacitancia entre 84 F/g y 226 F/g para las muestras de carbono activadas y valores entre 82 F/g hasta 221 F/g para las muestras de carbono exfoliadas. Posteriormente, los datos de capacitancia se relacionaron con los diagramas Nyquist, mostrando mayor resistencia al paso de corriente eléctrica las muestras exfoliadas en comparación con las muestras funcionalizadas.

Por lo que, las muestras de carbono tanto funcionalizados como exfoliados dieron datos importantes en términos de capacidad en el almacenamiento de energía, en comparación con los EDLC fabricados a partir de grafito o carbón activado, pero, se pueden contrastar con los fabricados a partir de nanotubos de carbono o aerogeles que son también nanoestructuras de carbono obtenidas de diversos precursores.

Como resultado de este trabajo permite la elección de las condiciones de preparación de los carbones nanoestructurados, obtenidos a partir del VC, de forma que se maximice una característica determinada para su uso final.

Además, estos carbones nanoestructurados mantienen su capacidad de almacenamiento después de varios ciclos de adsorción-desorción, por lo que resultan aptos para su posible aplicación industrial.

## SUMMARY

In this thesis, eight carbon materials derived from vanadium carbide (VC) were obtained by the chlorination reaction under controlled conditions of temperature and reaction time. The carbon samples obtained were superficially modified (functionalization and exfoliation) at different temperatures (300, 400, 500 and 600 ° C) and analyzed microstructurally by dust X-ray diffraction and RAMAN spectroscopy, showing that they are disordered materials with domains graphitics between 1.29 and 1.36 nm, these measurements being the graphene layers packed and the unit cells in the direction of the hexagonal graphite structure. Surface chemistry was analyzed with Fourier transform infrared spectroscopy, which showed the presence of CO-H, C=C, C=O and Si-O bonds that are related to hydroxyl groups, carboxylic acids, aromatic compounds and oxide of silicon.

The textural properties of both exfoliated and functionalized samples were studied by adsorption/desorption of nitrogen at 77K, presenting area values between 701.05 m<sup>2</sup>/g and 1488.55 m<sup>2</sup>/g for carbon samples obtained from the activation with chemical agent (KOH) and 701.9 m<sup>2</sup>/g until 1988.71 m<sup>2</sup>/g for the exfoliated samples by the modified HUMMERS method. Additionally, electrodes were designed and manufactured to analyze the electrochemical behavior of the samples, which showed capacitance values between 84 F/g and 226 F/g for the activated carbon samples and values between 82 F/g up to 221 F/g for the exfoliated carbon samples. Subsequently, the capacitance data were related to the Nyquist diagrams, showing greater resistance to the electric current passage of the exfoliated samples compared to the functionalized samples.

So that, both functionalized and exfoliated carbon samples gave important data in terms of capacity in energy storage, compared to EDLC manufactured from graphite or activated carbon, but can be compared with those manufactured from carbon nanotubes or aerogels that are also carbon nanostructures obtained from various precursors.

As a result of this work allows the choice of the conditions of preparation of the nanostructured carbons, obtained from the VC, so that a certain characteristic is maximized for its final use.

Furthermore, these nanostructured carbons maintain their storage capacity after several cycles of adsorption-desorption, making them suitable for their possible industrial application.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde que se descubrieron los fullerenos y los nanotubos de carbono, los materiales de carbono han llamado mucho la atención como materiales para el almacenamiento de energía. Estos materiales han recibido mayor impacto desde el descubrimiento del “grafeno”, ya que posee propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y mecánicas más atractivas a las de los materiales convencionales, esto derivado de su estructura bidimensional (Ravi y Vadukumpully, 2015). Esta es una de las razones por las que los investigadores buscan diferentes precursores para obtener materiales de carbono; y a su vez, obtener las láminas grafénicas que tengan propiedades muy importantes por sí solas.

En este sentido, los materiales de carbono juegan un papel crítico en el desarrollo de tecnologías y dispositivos, nuevos o mejorados, para la producción y uso de energía renovable sostenible. Su importancia va en aumento progresivamente como parte de una transición del panorama energético actual hacia un nuevo escenario, resultado de la necesidad de nuestra sociedad para una energía de alta densidad distribuida y transportable (Su y Centi, 2013). Los materiales de carbono nanoestructurados son versátiles debido a su gran variedad de estructuras; como también, a una increíble variedad de aplicaciones, que van desde la adsorción de gas, tamices moleculares, soporte catalítico, electrodos en baterías y supercondensadores, sistemas de purificación de aire y agua o dispositivos médicos (Schüth *et al.*, 2013). Estos materiales se obtienen mediante una amplia gama de precursores, por ejemplo, resina termoestable, grafito, carbón, compuestos orgánicos, compuestos organometálicos, carburos, o incluso, estructuras biológicas como las plantas (Frackowiak y Beguin, 2001).

Por lo tanto, existen diferentes métodos para fabricar carbono nanoestructurado, tres de los más importantes son: la pirólisis de un precursor de carbono, otro es por la activación inducida de un material carbonoso (carbón activado), y también, se puede obtener por una reacción de cloración usando como precursor compuestos organometálicos o carburos metálicos (Gao, 2015). La mayoría de estos esfuerzos están dirigidos a la síntesis de tamices moleculares de carbono (CMS). De acuerdo con la investigación realizada por Gogotsi, es posible obtener diferentes nanoestructuras de carbono a partir de los carburos, que van de los nanotubos, redes porosas y el grafeno. Cuando

se aplican estos nanomateriales de carbono para supercondensadores electroquímicos, estos pueden tener una capacitancia entre 150 F/g y 280 F/g (Chmiola, *et. al.*, 2006).

Una de las ventajas de utilizar materiales de carbono derivados de carburos (CDC), aparte de los carbones activados convencionales, es la capacidad de diseñar la estructura porosa con una precisión muy alta. Esto es debido a un espaciamiento regular entre los átomos de carbono en la red cristalina del carburo, que permite una distribución de tamaño de poro uniforme. Además, una diversidad de condiciones de síntesis y procesamiento (por ejemplo, temperatura, tiempo de cloración, etc.) que puede utilizarse para el control de la porosidad (Nikitin y Gogotsi, 2004). Basándose en las características cristalográficas de los carburos metálicos, estos parecen ser una materia prima muy interesante para la síntesis de grafeno con un diámetro de poro medio menor a 1 nm, lo que ha demostrado incrementar significativamente los valores de capacitancia en los electrodos fabricados con estos materiales refractarios (Nikitin y Gogotsi, 2004).

Como sistemas de almacenamiento de energía emergentes, podemos citar a los condensadores electroquímicos (también conocidos como supercondensadores o EDLC), ya que han atraído mucho la atención de la comunidad científica debido a su alta densidad de potencia, las tasas de carga-descarga rápidas, y una larga y estable vida de ciclabilidad. En ellos se encuentran muchas aplicaciones que incluyen los vehículos eléctricos híbridos, fusibles electrónicos ligeros, dispositivos de potencia para pilas de combustible, y así sucesivamente.

Los condensadores electroquímicos se suelen clasificar en dos tipos según su mecanismo de almacenamiento de carga: condensadores eléctricos de doble capa (EDLC) y pseudocondensadores (Dall'Agnese *et al.*, 2014). La diferencia sustancial entre estos dispositivos reside en los mecanismos de almacenamiento de la energía, los cuales condicionan la densidad de energía y la potencia que son capaces de suministrar.

Con el fin de desarrollar una batería con más potencia, durabilidad y almacenamiento, se pueden combinar las propiedades de los diferentes materiales o precursores para tratar de mejorar las características físicas y/o químicas, de los materiales de origen. Por otro lado, en cuanto a rendimiento y eficiencia, los supercondensadores con materiales de carbono modificados son los candidatos perfectos para reemplazar las baterías convencionales. Por lo que, en el presente trabajo de investigación se propuso obtener materiales de carbono nanoporosos, modificarlos superficialmente y estudiar su comportamiento como EDCL.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La era de la nanotecnología requiere nuevos métodos que permitan a los ingenieros controlar el crecimiento de materiales de carbono a nivel atómico, proporcionar un mejor control estructural, y tener la capacidad de producir estructuras de carbono novedosas para el almacenamiento de gas, baterías, supercondensadores, y otras aplicaciones. Se ha descrito que la extracción selectiva de carburos utilizando cloro gaseoso y temperaturas superiores a 900 °C, es una técnica atractiva para la síntesis de diversas estructuras de carbono (Baraton y Uvarova, 2001). El carbono producido por la extracción de metales a partir de carburos se llama carbono derivado de carburo (CDC).

Los CDC han demostrado una variedad de fases de carbono dependiendo de las condiciones experimentales como los carbonos amorfos y grafito nanocristalinos, los nanotubos, las cebollas de carbono, diamante nanocristalino y se han reportado ordenamiento grafitico. Por lo tanto, este método permite la síntesis de casi todos los alótopos de carbono. La estructura del carbono puede deberse a la estructura de carburo, con la oportunidad para su posterior modificación estructural mediante el control de la temperatura, presión atmosférica y otras variables del proceso. Esto puede ser de particular importancia en la nanotecnología, cuando la precisión atmosférica del rango nanométrico debe ser logrado (Nikitin y Gogotsi, 2004). No obstante, los EDLC implementados con los materiales obtenidos por este método, no proporcionan todavía una alta densidad de energía, por lo tanto, la funcionalización controlada podría mejorar este aspecto.

En los condensadores electroquímicos el material de carbono constituye el material activo de ambos electrodos, necesitando una superficie específica alta y una distribución de tamaños de poro adecuada y controlada, especialmente en un tamaño de poro menor a 2 nm. Pudiéndose diseñar nuevos materiales de carbono para su implementación en electrodos para condensadores electroquímicos es una alternativa potencial para el almacenamiento y transporte de energía.

Uno de los retos que se pretende en este trabajo es obtener estos materiales a partir de VC, y su modificación superficial con agentes ácidos y alcalinos y su implementación en los EDLC.

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los retos que se presentan hoy es la producción de energía a partir de fuentes naturales como la energía solar, la eólica, la geotérmica, entre otras. No obstante, la energía producida por estas fuentes necesita ser almacenada y transportada, puesto que actualmente se utilizan baterías muy grandes debido a su configuración (serie o paralelo), y que por su contenido se vuelven más contaminantes y caras.

Desde los años 90 se ha comenzado una revolución científica y tecnológica basada en la habilidad de organizar y manipular la materia a micro y nanoescala, esto con la finalidad de afrontar el cambio climático global que es uno de los problemas ambientales más importantes que pueden dañar el desarrollo humano debido al uso excesivo de fuentes de energía caras y contaminantes (Lam y Law, 2016; Mao, 2016). Como se ha visto en estos últimos años, el uso de combustibles fósiles, como fuente de energía principal, ha empezado a cambiar, debido a la disminución de las reservas de petróleo. Por lo tanto, algunos científicos han iniciado la búsqueda de alternativas para generar energía a partir de fuentes naturales para reducir el uso de las energías fósiles. La energía basada en combustibles fósiles se compone de dos partes: la conversión de energía y el almacenamiento de la misma (Xing *et al.*, 2015).

Hoy se conoce que los dispositivos electrónicos no duran más de 12 h con sus capacidades energéticas y todavía no hay batería en el mercado que pueda dar el poder a esos dispositivos como a un automóvil eléctrico completamente funcional y autónomo. Algunas baterías de ion-Li en el mercado pueden durar hasta semanas, pero no tienen la capacidad para mantener los dispositivos eléctricos encendidos por relativos largos periodos (semana). Otras celdas como las de combustible tienen un gran poder, pero su duración es corta.

La intención de este proyecto es desarrollar nuevos materiales nanoestructurados que permitan mayor almacenamiento de energía que los materiales convencionales comercialmente disponibles. Es por eso, que se trata de buscar materiales nanoestructurados viables para el almacenamiento de energía, utilizando métodos que reduzcan los costos en la generación de carbones nanoestructurados a partir del carburo de vanadio (VC) y compararlo con los métodos que han utilizado otros autores.

## 4. OBJETIVOS:

### 4.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nuevos materiales de carbono nanoestructurado obtenidos de la extracción selectiva a partir de carburo de vanadio para su implementación en condensadores electroquímicos de doble capa.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar las reacciones químicas entre el cloro y el carburo metálico para proponer las condiciones de síntesis de los materiales de carbono.
- Sintetizar los materiales de carbono micro y mesoporosos a partir del método de cloración de carburos metálicos a temperaturas moderadas.
- Funcionalizar los materiales de carbono mediante impregnación con KOH y mediante exfoliación por el método de Hummers modificado.
- Determinar la micro-nanoestructura de los materiales obtenidos por difracción de rayos X en polvo, espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman y adsorción-desorción de nitrógeno (BET).
- Elaborar los electrodos para los condensadores electroquímicos de doble capa, diseñar y montar la celda electroquímica.
- Realizar las pruebas de carga/descarga galvanostática, evaluar el comportamiento de la capacitancia mediante la voltametría cíclica y evaluar la impedancia electroquímica de los condensadores electroquímicos de doble capa.

## 5. HIPÓTESIS

Será posible extraer materiales de carbono nanoestructurados a partir del carburo de vanadio, a altas temperaturas y lograr una modificación superficial mediante procesos controlados de oxidación y reducción de manera que al implementar estos materiales en condensadores electroquímicos de doble capa se vea un efecto (carga-descarga) y un cambio en los valores de capacitancia.

## 6. MARCO TEÓRICO

### 6.1 EL CARBONO Y SUS PROPIEDADES

El carbono es el pilar fundamental de la materia en los organismos vivos. Está presente en todas las sustancias orgánicas y en toda una clase de materiales como los polímeros que su principal compuesto es de carbono. El carbono elemental puro ha sido uno de los materiales inorgánicos más importantes a lo largo del tiempo. Una de las razones de esto es que existe cuatro diferentes alótropos como grafito, diamante, fullereno, y nanotubos de carbono donde tienen numerosas aplicaciones. Los nanotubos de carbono recientemente descubiertos son los pilares más importantes de la nanotecnología y se considera que son las fibras más fuertes conocidas hasta ahora (Baraton y Uvarova, 2001).

Aunque parezca increíble que los materiales de carbono puedan cubrir toda la gama de propiedades que los científicos y los ingenieros necesitan. Por ejemplo, el diamante es el material más duro conocido (microdureza de por encima de 100 GPa) y se utiliza para hacer herramientas de corte, mientras que el grafito es uno de los materiales más suaves (microdureza es de aproximadamente 1 GPa) y se utiliza como un lubricante sólido. Los nanotubos de carbono pueden tener la conductividad del cobre (nanotubos de una sola pared metálicas) o silicio (semiconductor nanotubos de pared simple). Además de los alótropos de carbono conocidos, carbonos amorfos o desordenadas forman una nueva clase de materiales para los que todas las propiedades, tales como conductividad eléctrica, dureza, resistencia al desgaste, permeabilidad a los gases, transparencia óptica, y muchos otros, pueden ser muy fino para el control de la proporción de carbono  $sp^2/sp^3$ , porosidad/densidad, tamaño y ordenamiento de nanocristales, y las inclusiones de diversas formas alotrópicas de carbono y otros elementos (Nikitin y Gogotsi, 2004).

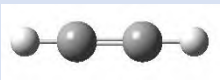
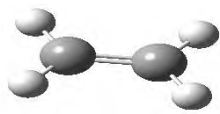
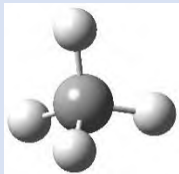
#### 6.1.1 ESTADOS DE HIBRIDACIÓN Y FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO

En la naturaleza se encuentran tres isotopos del carbono  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , mientras que este último es radioactivo, los dos primeros son más estables. El carbono posee una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , y a su vez pueden tomar tres tipos de orbitales híbridos como son:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , dando lugar a tres estructuras básicas del carbono como son el diamante, grafito y carbino (Tascón, 2007).

Como se puede observar en la Tabla 1, las diferentes hibridaciones del carbono correspondiente a la estructura sólida del mismo.

En la Figura 1, se puede observar el diagrama de fase ternario de una forma más completa, para los diferentes alótropos del carbono con base en su hibridación. Observando este diagrama, nos damos cuenta que los principales alótropos del carbono son el diamante, grafito y los carbinos, de acuerdo a su hibridación. Por otro lado, el autor (Tascón, 2007) menciona que: “A lo largo de los lados del triángulo aparecen formas con grado de hibridación intermedio  $sp^n$ , tales como los fullerenos y nanotubos ( $2 < n < 3$ ), los menos conocidos “grafinos” y ciclo [N] carbonos monocíclicos ( $1 < n < 2$ ), y los hipotéticos “superdiamantes” ( $1 < n < 3, n \neq 2$ )”, por lo que, juegan un papel importante los orbitales  $sp^3$  y  $sp^2$  ya que, son los causantes de la diversidad de los alótropos del carbono, y esto, debido a las condiciones de presión y temperatura para la obtención de los mismos (Shenderova *et al.*, 2002).

**Tabla 1. Hibridación y formas alotrópicas del carbono.**

Tipos de hibridación	Ángulos de enlace	Representación de la estructura molecular	Enlace $\sigma/\pi$	Orbitales que se hibridan	Forma alotrópica
$sp$	$180^\circ$		$\sigma, 2\pi$	s, $p_x$	Carbino
$sp^2$	$120^\circ$		$\sigma, \pi$	s, $p_x, p_y$	Grafito
$sp^3$	$109.5^\circ$		$\sigma$	s, $p_x, p_y, p_z$	Diamante

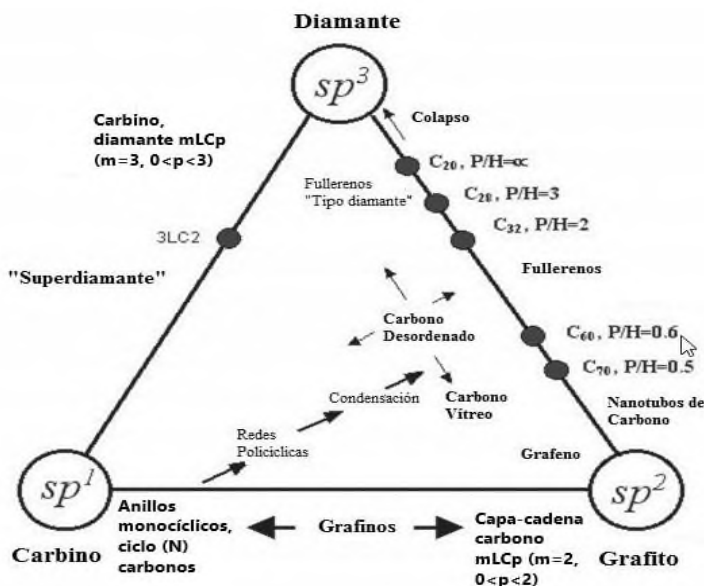


Figura 1. Diagrama de fase ternario para los alótropos del carbono (modificado de Shenderova et al., 2002 ).

### 6.1.1.1 GRAFITO

El grafito presenta enlaces dobles de C=C, formando así una estructura laminar (estructura hexagonal). La unión de estas laminas se debe a las fuerzas de Van der Waals, por lo que, es fácil separarlas. De acuerdo con su estructura cristalina, el grafito se clasifica en dos tipos, la hexagonal tipo Bernal (ABAB) y la romboédrica (ABCABC). En la Figura 3, se muestra la representación estructural del grafito. La primera es termodinámicamente estable por debajo de los 2600 K y 6 GPa y la segunda es inestable termodinámicamente (Tascón, 2007). Se sabe que el apilamiento de las láminas están ligeramente desplazadas, teniendo debajo del centro del hexágono de las láminas de grafeno un átomo de carbono como lo menciona (P. S. Fernández, 2011). La asimetría que se genera en las posiciones de los átomos de carbono entre lamina y lamina reflejan posiciones  $\alpha$  y  $\beta$ , siendo la posición  $\alpha$  el reflejo de la mitad de un anillo a otra capa vecina en la misma posición de la capa; y la posición  $\beta$  se distingue del resto de los átomos de carbono que se sitúan en el centro de los hexágonos o anillos en las capas de grafeno como se muestra en la Figura 2 (Fernández, 2011).

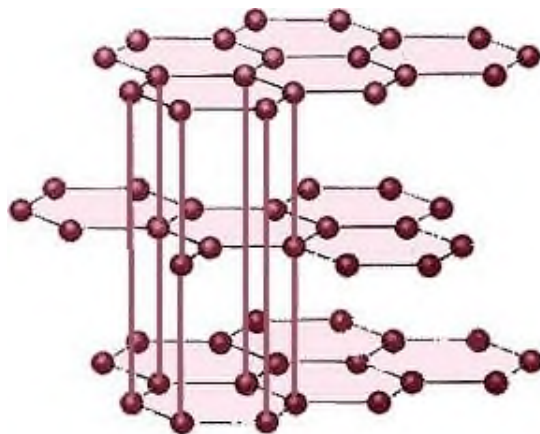


Figura 2. Estructura del grafito (García, 2013).

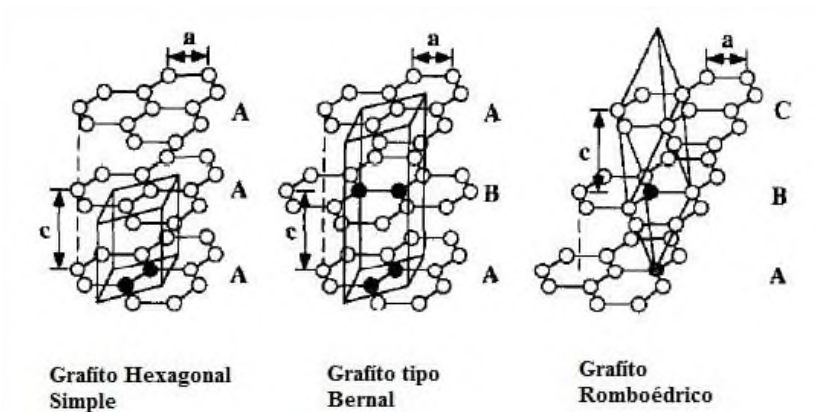
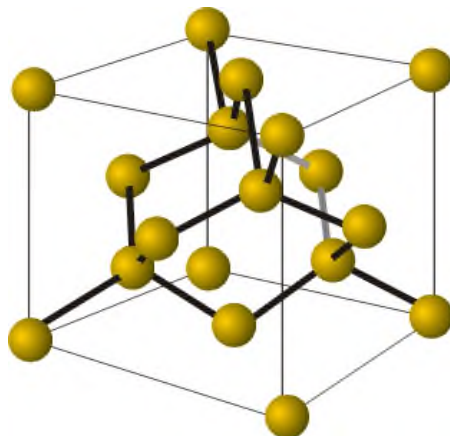


Figura 3. Tipos de estructura del grafito. Modificado de (Charlier et al., 1994).

### 6.1.1.2 DIAMANTE

Una de las formas alotrópicas del carbono más estables es el diamante, debido a que posee una hibridación  $sp^3$  y una estructura tetraédrica (FCC) dándole mayor estabilidad en “red cristalina”, es el material comúnmente conocido debido a su dureza de unos 100 GPa, alta conductividad térmica, alta resistividad, resistente a la radiación, entre otras propiedades. Esto debido a sus enlaces covalentes fuertes entre sus átomos de carbono. Los diamantes naturales se obtienen a temperaturas y presiones elevadas teniendo elevados costos y son muy escasos, es por eso, que se buscan nuevos métodos para obtener el diamante de forma sintética (Nikitin y Gogotsi, 2004; Tascón, 2007; May, 2000).



*Figura 4. Estructura del diamante (Recuperado de [www.uclm.es](http://www.uclm.es)).*

### 6.1.1.3 CARBINOS

Como tercera forma más estable del carbono se podrían considerar los carbinos con un tipo de hibridación  $sp$ , existiendo así dos posibles estructuras lineales del carbino como son: poli-inos ( $-C \equiv C - C \equiv C -$ ) y cumulenos o policumulenos ( $= C = C = C = C =$ ). La existencia de este alótropo del carbono en la naturaleza es muy vaga, por lo que, sólo existe por unos instantes en las pruebas de laboratorio. Las tres hibridaciones más estables del carbono como son:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , se pueden considerar los más estables y puros. (Martín, 2011; Tascón, 2007).

### 6.1.2 NANOESTRUCTURAS DEL CARBONO

De acuerdo a su forma estructural o cristalina se puede nombrar otros tipos de alótropos que actualmente posee el carbono, como se observa la temperatura y rendimiento de la muestra en la Tabla 2, Pág. 27 (Rodríguez, 2008). Antiguamente se pensaba que el carbono puro sólo existía en dos formas: el diamante que tiene una estructura cristalina cubica y que era considerado el material más fuerte que se haya descubierto y el grafito que comúnmente se encuentra en los lápices, este último se puede decir que es más estable que el diamante.

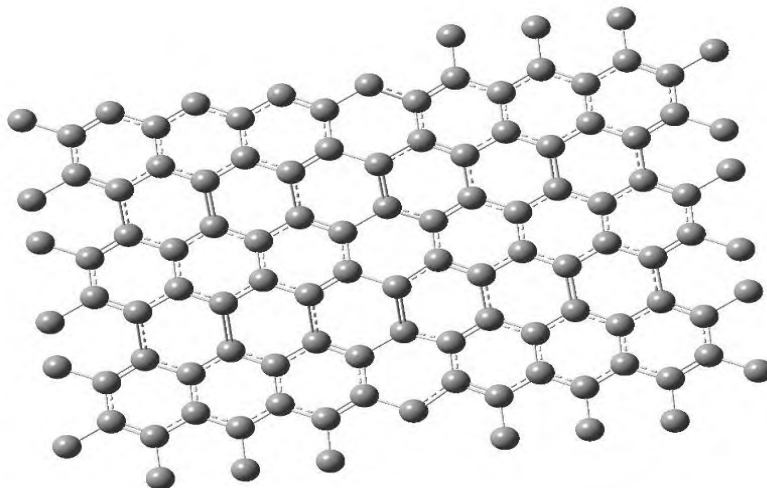
El fullereno, comúnmente conocido como buckminsterfullereno, fue descubierto en 1985, dado este nombre por el arquitecto Buckminster Fuller debido a que la molécula tenía la forma de la cúpula geodésica construida en Montreal en el año de 1967 por el mismo, esta molécula es el tercer alótropo más estable del carbono teniendo la forma de un balón de futbol y formado por sesenta carbonos ( $C_{60}$ ) (Díaz, 2012). De aquí en adelante los investigadores han creado diferentes

tipos de fullerenos con diferente cantidad de carbonos. Otra forma alotrópica del carbono que también fue descubierta en los años 90' son los nanotubos de carbono (CNTs), los que pueden describirse como una lámina de grafeno enrollada, así como existen diferentes tipos de fullerenos, también existen diferentes tipos de nanotubos de carbono; desde los monocapa hasta los de multicapas, cada uno va a tener propiedades diferentes. El descubrimiento de los nanotubos de carbono se debe a Sumio Iijima (1991). Por último, se puede mencionar la base principal de todos estos alótropos del carbono a la cual, se le debe este descubrimiento a Konstantínovich y Novoselov (2004), ya que ellos lograron por primera vez, separar una sola lamina de grafeno a temperatura ambiente.

### **6.1.2.1 GRAFENO**

El grafeno se puede considerar como el material más delgado que se haya descubierto, de tan solo un átomo de espesor, donde las propiedades del mismo dependerán de la cantidad de láminas que este posea (Seah *et al.*, 2016). El grafeno como tal puede considerarse como el pilar de los demás materiales grafiticos, como se observa en la Figura 5. Por lo que, en el año 2004 dos científicos de la Universidad de Manchester, fueron capaces de obtener por primera vez, una sola lamina de grafeno, haciéndoles acreedores a el premio nobel (Rodríguez, 2008; Novoselov *et al.*, 2004).

Mucho se habla de que el “grafeno” es un alótropo del carbono, por lo que, investigadores han mencionado que el grafeno es el pilar principal de todos los alótropos conocidos del carbono. Por este motivo, es que se habla de la versatilidad que tiene este material para ser aplicado en dispositivos de energía, ya que como es bien sabido, estos materiales poseen características particulares desde, buena conductividad térmica, resistencia mecánica superiores a otros materiales, buen conductor eléctrico, propiedades aislantes, entre otros (Méndez & Rosu, 2012).

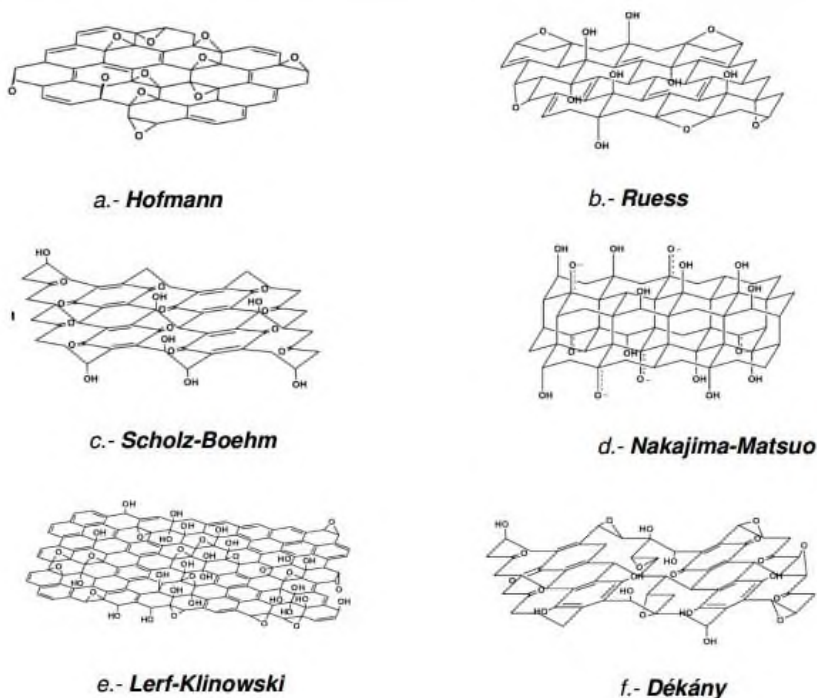


*Figura 5. Representación de una lámina de grafeno.*

#### **6.1.2.2 ÓXIDO DE GRAFENO (GO)**

El GO, es una lámina de grafeno que posee grupos funcionales, siendo un material muy versátil debido a que posee una hibridación  $sp^2$ , dándole propiedades ópticas, electroquímicas, mecánicas, electrónicas y térmicas. Es fácil de obtener ya que, el método más utilizado en la obtención del GO, es oxidando químicamente el grafito en medio ácido o alcalino obteniendo así oxido de grafito y posteriormente se reduce (García M., 2013; Sharma, *et. al.*, 2016).

Diversos científicos han tomado diferentes modelos en la obtención del GO, como son Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Dékány y Lerf-Klinowski, siendo este último el modelo más utilizado debido a que se compone de capas separadas de grafito con ciertos grupos funcionales como el ácido carboxílico (COOH) y grupos oxidrilo (OH) depositados en las capas superficiales (Ammar, *et. al.*, 2016). En la Figura 6, se observan los modelos de los autores mencionados anteriormente.

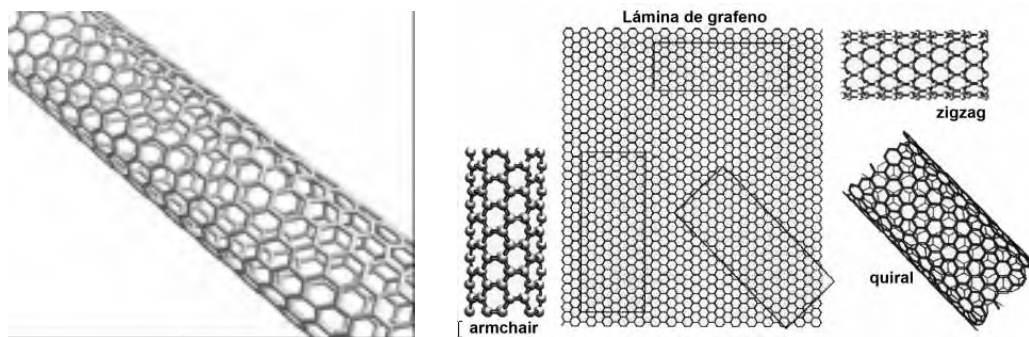


*Figura 6. Modelos propuestos para el Óxido de grafeno (tomado de García M., 2013).*

### 6.1.2.3 NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs)

Después del descubrimiento de los fullerenos, Iijima se basó en la síntesis de las hojas de carbono grafitico que, dieron como resultado los nanotubos de carbono utilizando una técnica de síntesis similar a la de los fullerenos. También se mencionaba que los materiales de carbono con una hibridación  $sp^2$ , podrían formar diversas estructuras provenientes del grafito (Iijima, 1991).

De acuerdo, con los métodos de síntesis de los CNTs se puede atribuir dos tipos de nanotubos, los de pared simple (diámetro  $\sim 0.3$  a  $5$  nm) y los de pared múltiple (diámetro de hasta  $100$  nm), los de pared múltiple pueden formar estructuras secundarias. De acuerdo a la forma de obtención de estos nanotubos de carbono, se puede obtener configuraciones en “zig-zag”, “armchair” y quiral. Se sabe que los nanotubos de carbono de pared simple presentan propiedades físicas y mecánicas superiores que los de pared múltiple (Fisher, 2006). En la Figura 7, se puede observar de lado izquierdo un nanotubo de carbono de pared simple y del lado derecho los tipos de quiralidad de los nanotubos.

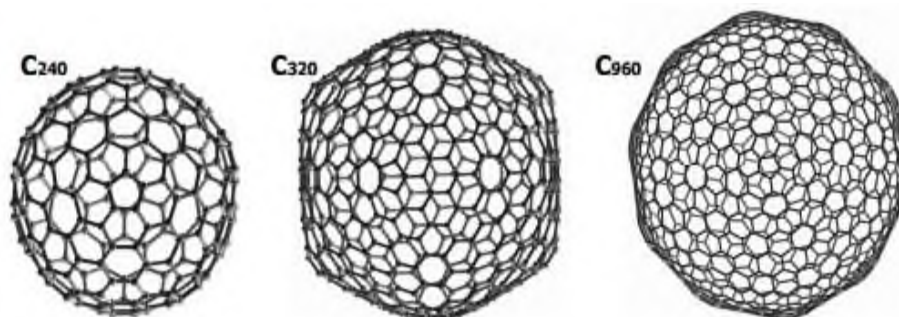


*Figura 7. Nanotubo de carbono de pared simple (lado izquierdo) y tipos de configuraciones de los nanotubos de carbono (lado derecho), (Fisher, 2006).*

#### 6.1.2.4 FULLERENOS

Los fullerenos, se distinguen por tener la forma de un balón de fútbol, el que consta de 60 átomos de carbono ( $C_{60}$ ), y es que, a partir del descubrimiento de los fullerenos se ha tratado de sintetizar diferentes estructuras de la misma, aumentando la cantidad de carbonos posibles y al mismo tiempo disminuyendo la cantidad de carbonos. Cabe señalar que el fullereno de  $C_{60}$  se produce en mayor proporción por el método de descarga de arco en electrodos de grafito (Mateo *et al.*, 2006). Y esto debido a que el fullereno es la tercera forma más estable del carbono, posee propiedades excepcionales como la reactividad química, soporta altas temperaturas, superconductor, entre otras.

De acuerdo con los métodos de obtención de los fullerenos, se puede destacar los fullerenos formados por  $C_{20}$ , que se podría decir es el más pequeño de toda una serie de fullerenos con tan solo 12 pentágonos, posteriormente, se han realizado fullerenos por arriba de 60 átomos de carbono como  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{320}$ ,  $C_{960}$ , entre otros, es posible debido a que por cada hexágono que se adicione este aportara 2 átomos de carbono (Díaz, 2012). En la Figura 8, se puede observar algunos fullerenos con mayor número de átomos de carbono.

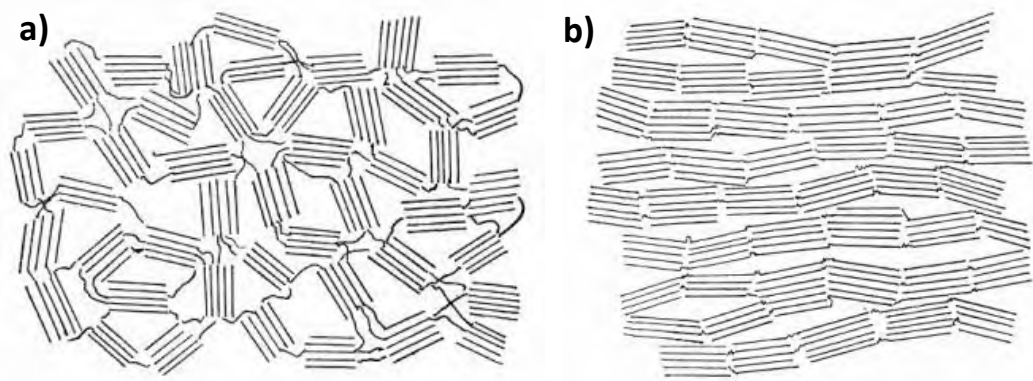


*Figura 8. Algunos fullerenos con mayor número de átomos de carbono (Dresselhaus, et al., 1999).*

#### **6.1.2.5 CARBONO GRAFÍTICO, NO GRAFÍTICO Y SU CLASIFICACIÓN.**

Los materiales de carbono que se han utilizado para diversas aplicaciones utilizan el término grafitico o no grafitico. Cuando se dice que un material es “grafitico”, es porque se está partiendo de cualquier sustancia del elemento carbono bajo la forma del grafito, sin importar el volumen y homogeneidad de la estructura cristalina. Cuando se dice que “no es grafitico” se consideran toda variedad de sólidos constituida por el elemento carbono presentando un orden de los átomos en dos dimensiones en las redes planares hexagonales, sin orden cristalográfico en la tercera dimensión aparte de un apilamiento más o menos paralelo (Fitzer *et al.*, 1995; Gabriela, 2013).

Dentro de los materiales no grafiticos se encuentran dos tipos, los grafitizables y los no grafitizables. Los materiales grafitizables se obtienen mediante un proceso de grafitización, en un tratamiento térmico de 2273 K. Los no grafitizables, son aquellos que no pueden ser convertidos en carbono grafitico (Tascón, 2007). En la Figura 9, se puede observar las estructuras de los materiales grafitizables y no grafitizables por (Franklin, 1951).



*Figura 9. Estructuras de los materiales a) no grafitizables y b) grafitizables por (Franklin, 1951).*

#### **6.1.2.6 CARBÓN ACTIVADO**

El carbón activado posee una estructura cristalina similar a la del grafito, es altamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales de hasta  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Debido a los grupos funcionales como  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ , entre otros, puede adsorber diferentes compuestos (Hernández y Bonilla, 2012).

Los carbones activados pueden fabricarse a partir de muchas materias primas. Se han utilizado los desechos de diversos orígenes para la producción de carbones activados. Los materiales de origen vegetal más utilizados son: madera, turba, aserrín, cáscaras de frutos secos y semillas de frutas. Las características del producto final dependen de las materias primas, y del método de fabricación físico o químico (Oscanoa, 2011).

Debido a los altos volúmenes de poro y capacidades de adsorción, los carbones activados se han conocido como los adsorbentes más ampliamente utilizados para líquidos y tratamientos en fase gaseosa (Oscanoa, 2011). De acuerdo con los procesos de fabricación, el carbono se puede activar de dos formas:

-Activación física. La porosidad de los carbones preparados mediante activación física es el resultado de la gasificación del material carbonizado a temperaturas elevadas. En la carbonización se eliminan elementos como el hidrógeno y el oxígeno del precursor para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa. Durante la gasificación, el material carbonizado se expone a una atmósfera oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono o mezcla

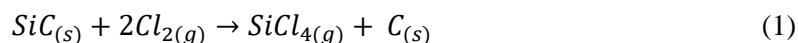
ambos) que elimina los productos volátiles y átomos de carbono, aumentando el volumen de poros y el área específica (Reinoso, 2005).

-Activación química. La porosidad de los carbones obtenidas por activación química es generada por reacciones de deshidratación química, que tienen lugar a temperaturas mucho más bajas. En este proceso el material a base de carbón se impregna con un agente químico, principalmente  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $H_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$ , entre otros, y el material impregnado se calienta en un horno de 500 a 700 °C. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de materia volátil y alquitranes (Robau, 2006). El carbón resultante se lava para eliminar los restos del agente químico usado (Reinoso, 2005).

## 6.2 CARBONO DERIVADOS DE CARBUROS

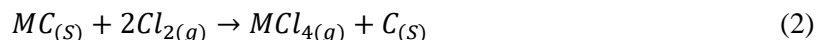
Hay muchas maneras de producir materiales de carbono. Las temperaturas altas suelen ser necesarias para la síntesis de grafito ordenado debido a la muy baja movilidad de los átomos de carbono en sus capas con enlaces covalentes. El diamante se produce ya sea a presiones altas o mediante el uso de plasma y otras técnicas de activación de alta energía. Los fullerenos y nanotubos se fabrican en plasma también. La deposición química de vapor (CVD) es actualmente un método común para la síntesis de películas de diamante delgadas y gruesas, grafito desordenado y nanotubos de carbono. Muchos de los carbones porosos y desordenados, incluidas las fibras de carbono y carbones activados, son hechos por descomposición térmica de compuestos orgánicos (Jänes, *et. al.*, 2007).

En este contexto, el método de cloración del carburo de silicio, originalmente patentado por Otis Hutchins en 1918, ha sido el primer método reportado para producir CDC. Mediante la exposición del carburo de silicio a una atmósfera de gas cloro caliente, se observó la formación de tetracloruro de silicio y carbono residual (Presser, *et. al.*, 2011):

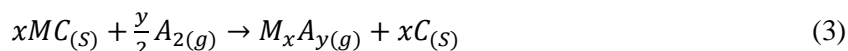


Este proceso se ha utilizado ampliamente para la síntesis a gran escala de  $SiCl_4$ . No obstante, el carbono es considerado como producto no deseado en la síntesis de  $SiCl_4$

desperdiándose en grandes cantidades (toneladas) (Presser *et al.*, 2011). Años más tarde, los científicos se dieron cuenta de que este desperdicio era una nueva clase de carbono poroso. La novedad y el nombre de "carbón mineral" se justificaban en términos de estructura (cloración produce generalmente carbono poroso altamente desordenado) y la ausencia de residuos orgánicos, a diferencia del carbón activado. El resto de cloro o cloruros de metal residuales se pueden eliminar mediante recocido, por ejemplo, en gas hidrógeno. De acuerdo a la síntesis de  $\text{SiCl}_4$  se puede escalar fácilmente hasta la fabricación de cantidades comerciales y esto a partir de la obtención de carbono desde los CDC. Para muchos carburos binarios (por ejemplo,  $M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ), la ecuación 2 presenta rendimientos tanto gaseosos  $\text{MCl}_4$  y de carbono sólido en el intervalo de temperatura de interés (Presser *et al.*, 2011):



La formación de carbono por ataque selectivo de carburo es posible para otros carburos binarios y halógenos diferentes, que conducen a la ecuación 3 con una reacción más general:



donde A es un halógeno gaseoso ( $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$  o mezclas de los mismos) o un reactivo de ataque que contiene halógeno (por ejemplo,  $\text{HCl}, \text{HF}$ ), y  $M_xA_y$  un producto de reacción gaseoso.

(Portet *et al.*, 2010) mencionan que la temperatura de cloración está relacionada con el área de superficie específica (por sus siglas en inglés, SSA) y el volumen del poro, teniendo en cuenta que también se puede ver un efecto en la textura del poro. En los CDC se pueden encontrar diversas estructuras de carbono como los nanodiamantes, grafeno, grafito, nanotubos de carbono, nanocebellas, fullerenos, entre otros; como (Zheng *et al.*, 2000) que, variando la temperatura de reacción, obtuvieron planos gráfiticos desordenados e incluso estructuras similares a las cebollas. (Welz, McNallan, and Gogotsi 2006), obtuvieron nanocebellas y carbón tipo diamante del  $\text{SiC}$  y uno de los principales materiales a utilizar en este trabajo el VC, al igual que el WC (Jänes *et al.*, 2007; Tallo *et al.*, 2011) obtuvieron carbono desordenado, utilizado normalmente para los EDLCs,

debido a su diámetro de poro medio mayor a 1 nm y la posibilidad de obtener micro/mesoporosidad.

### 6.3 EL MÉTODO DE HUMMERS MODIFICADO

Entre los diversos métodos para la reducción química del óxido de grafeno (GO) que es único e interesante debido a su capacidad de producir grafeno de una sola capa en una gran escala y coste relativamente bajo es el método de Hummers (Bai *et al.*, 2011). La exfoliación de grafito para grafeno se puede realizar ya sea física o químicamente (Novoselov *et al.*, 2012).

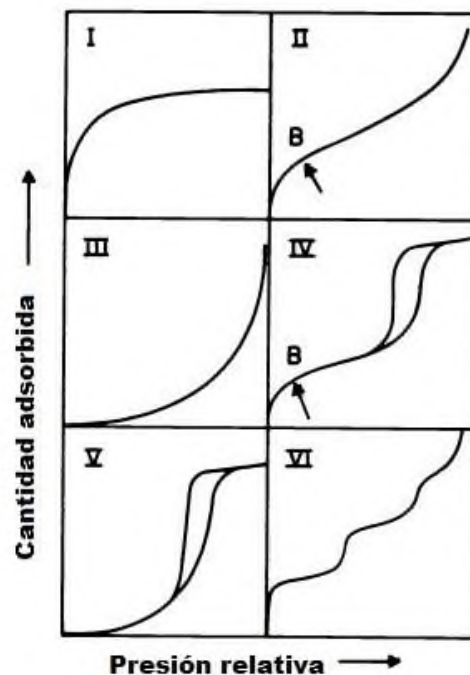
Uno de los principales trabajos para la síntesis de óxido de grafeno fue reportado por Brodie en 1859 (Brodie, 1859), en este método Brodie utilizó un peso de grafito que fue mezclado con tres pesos iguales de  $\text{KClO}_3$  y lo hizo reaccionar con  $\text{HNO}_3$  a 60 grados por 4 días. Sin embargo, esta reacción necesita un largo periodo de 4 días. El método más importante y ampliamente aplicado para la síntesis de óxido de grafeno (GO) fue desarrollado por Hummers y Offeman en 1958 (método Hummers) (Hummers y Offeman, 1958). En este caso, la oxidación del grafito se logró por tratamiento de un peso igual de polvo de grafito en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado que contiene tres pesos iguales de  $\text{KMnO}_4$  y 0.5 peso igual de  $\text{NaNO}_3$ . El método Hummers, al menos, tiene tres importantes ventajas sobre las técnicas anteriores. Desde completarse la reacción en pocas horas, la sustitución del  $\text{KClO}_3$  por el  $\text{KMnO}_4$  y el uso de  $\text{NaNO}_3$  en vez de  $\text{HNO}_3$  que elimina la formación de niebla del mismo ácido.

### 6.4 OXIDACIÓN ALCALINA CON KOH

Usando el mismo método que fue reportado por Brodie en 1859, se puede describir la oxidación alcalina en la cual se utiliza un peso de grafito mezclado con 12.5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lentamente hasta quedar en solución, a continuación se le agrega 1.5 g de  $\text{KMnO}_4$  cuidadosamente a baño maría y se deja calentar durante 2 h a 70 °C, posteriormente se agrega 25 mL de agua destilada y se deja agitando 15 min a 70 °C, pasado ese tiempo se adiciona 84 mL de agua destilada y  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 16 %, con el fin de reducir el  $\text{KMnO}_4$ , después se filtra el grafito y se lava con  $\text{HCl}$  al 20 % para dejar con un pH aproximado a 7. Con este proceso se trata de obtener óxido de grafeno y al mismo tiempo separar los espacios interlaminares debido a la adición de nuevos grupos funcionales.

## 6.5 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO A 77 K

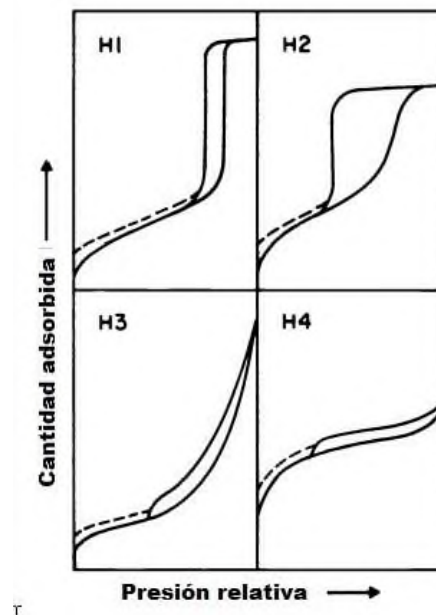
Las isothermas de adsorción describe la adsorción física de moléculas de gas sobre la superficie de un sólido y sirve de fundamento para importantes técnicas de análisis como la medida de la superficie específica de un material. El método que se empleó para la determinación de las propiedades porosas es el método de Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.) (Brunauer, *et al.*, 1983), se basa en la teoría de Langmuir en la cual se desarrolla isothermas de adsorción-desorción variando la presión relativa ( $p/p_0$ ) del gas a una temperatura constante. En ese último caso, la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido. Para la determinación del tamaño de poro se recurrirá al método de DFT (Density Functional Theory), ya que con este método se demuestra que el espesor de la pared del poro está relacionado con las características de distribución de tamaño de poro y con esto se estimaría que comprende de dos capas de grafeno (Suresh, 2002). En la Figura 10, se muestran 6 tipos de isothermas de adsorción para una cierta cantidad de gas adsorbido a cierta temperatura con diferentes presiones relativas.



*Figura 10. Representación de los 6 tipos de isothermas de adsorción (modificado de Sing et al., 1985).*

La isoterma Tipo I la presentan sólidos microporosos como los carbones activados, zeolitas, entre otros. Por lo que, se produce a presiones bajas. La isoterma Tipo II está dado por los materiales no porosos o macroporosos, así mismo, representa la adsorción en monocapa o multicapa. La isoterma Tipo III no es tan común, pero se da cuando la interacción de adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma Tipo IV está dada por su ciclo de histéresis, teniendo lugar en materiales mesoporosos, teniendo en cuenta un mecanismo de llenado de monocapa-multicapa. La isoterma Tipo V se asocia con la Tipo III dado que la interacción adsorbato-adsorbente es débil. La isoterma Tipo VI se asocia para sólidos con una superficie no porosa, siendo poco frecuente.

De acuerdo a la histéresis de la isoterma tipo IV se asocia a la condensación capilar en los mesoporos. Es así que en la Figura 11, se muestran los tipos de histéresis teniendo en cuenta que el H1 se da en materiales porosos consistiendo en aglomerados, el H2 tiende a dar a adsorbentes porosos como los geles de óxidos inorgánicos no teniendo definida la distribución y tamaño de poro, la histéresis tipo H3 no exhibe ninguna limitante a presiones relativas altas dando lugar a poros en forma de ranura y la H4 se asocia a poros estrechos en forma de ranura siendo este el motivo por lo que la isoterma Tipo I es relacionado con la microporosidad (Sing *et al.*, 1985).



*Figura 11. Tipos de histéresis (modificado de Sing et al., 1985).*

## 6.6 CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS DE DOBLE CAPA (EDLC)

Los condensadores de doble capa electroquímica, también conocidos como supercondensadores, tienen electrodos hechos de materiales de carbono de área superficial alta y se han investigado intensamente durante la última década como fuentes de energía prometedoras para las aplicaciones donde se necesita una densidad de energía alta. En su forma más pura, estos dispositivos se basan en energía almacenada en forma de carga electrostática en las denominadas capas dobles electroquímicas formadas en las interfaces electrodo/electrolito. Los carbones activados se consideran como materiales ideales para fabricar electrodos en EDLCs, esto es debido al área superficial de hasta 2500 m<sup>2</sup>/g, bien desarrollado con una estructura porosa favorable. (Wasiński, *et al.*, 2014; Dall’Agnese *et al.*, 2014)

De manera simplificada, se puede considerar el condensador de doble capa como un condensador de láminas, donde se trata de maximizar la superficie de los dos electrodos (Figura 12). Esta es una buena aplicación para el carbón activo, llegando a capacidades de hasta 150 F/g en la masa activa de un electrodo (Xing *et al.*, 2015). Como electrolito se utiliza un disolvente acuoso u orgánico, lo que permite aplicar tensiones hasta 2.5V. Al aplicar tensión, las moléculas disociadas del electrolito se juntan como aniones y cationes en las superficies de los electrodos, que son cubiertos con una capa de carbón de un grosor de pocas micras, creando así la llamada doble capa (Hurtado, 2015).

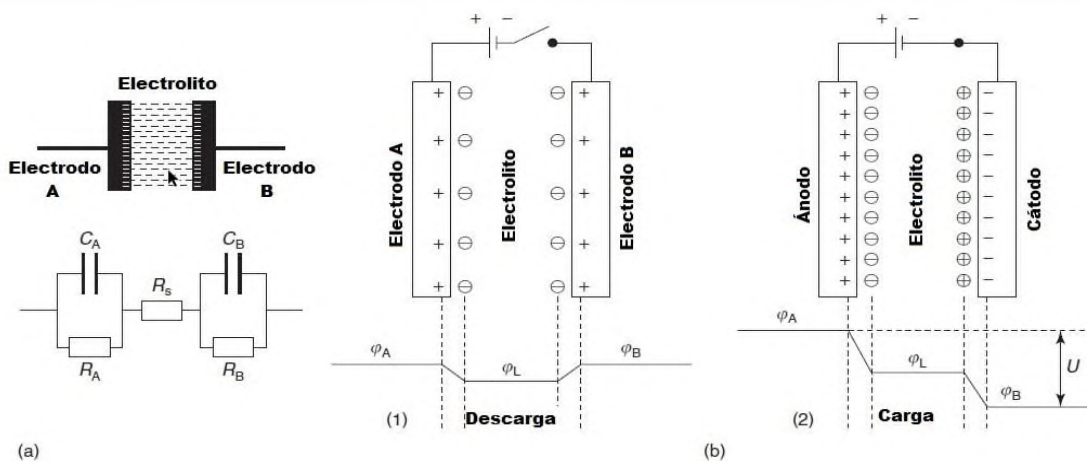


Figura 12. a) Circuito equivalente a un supercapacitor con capacitancia en doble-capas  $C_A$  y  $C_B$ . b) Funcionamiento de un condensador electroquímico en carga-descarga (modificado de Kurzweil y Sciences, 2009).

La gran superficie del electrodo permite una capacidad muy elevada. La dimensión de la superficie del electrodo de un supercondensador. Una membrana permeable, llamada separador, impide un cortocircuito entre los dos electrodos y tiene una influencia decisiva sobre las características del condensador. La carga o descarga del condensador está ligada a una transformación de las capas dentro del campo eléctrico, con un movimiento de los portadores de carga en el disolvente, también a través de la capa de separación. Esta es la razón más importante para el límite de la tensión de servicio a 2.5 V y la rápida caída de la capacidad en función de la frecuencia, que se observa en los supercondensadores (Hurtado, 2015).

## 6.7 CAPACITANCIA

La capacitancia es un elemento pasivo de dos terminales que almacena cargas eléctricas entre un par de placas separadas por un dieléctrico creando una diferencia de potencial entre las dos placas. Esa diferencia de potencial creada por la acumulación de las cargas tiene una relación directa con la energía almacenada por la capacitancia.

Experimentalmente se encontró que la corriente instantánea en la capacitancia es directamente proporcional a la variación del voltaje en el tiempo. La constante de proporcionalidad de esta relación se conoce como la Capacitancia C, y tiene unidades de Faradios F:

$$i_c(t) = C \frac{dv_c(t)}{dt} \quad (4)$$

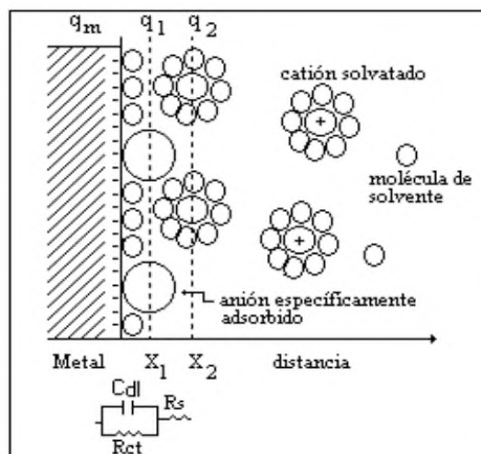
donde C es la capacitancia,  $dv_c$  es la diferencia de voltaje y dt es la diferencia del tiempo. La ecuación anterior nos muestra una relación lineal entre la corriente y la derivada del voltaje, tal como mencionamos en la introducción (Salazar, 2009).

## 6.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Impedancia Electroquímica (IE), es uno de los métodos electroquímicos más utilizados para saber el comportamiento de la interfaz electrodo-electrólito y es útil en la interpretación de los fenómenos como la electrocatálisis, la corrosión, o los recubrimientos (Piratoba, 2010). El uso de

la impedancia en corriente alterna ya se conocía y aplicaba en el área de ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales, hasta la década de 1970, y alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes.

La corriente alterna tiene como una ventaja ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Ilustrando el modelo de la interfase electrificada, se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, condensadores e inductores (Figura 13). (Pérez., 2014)

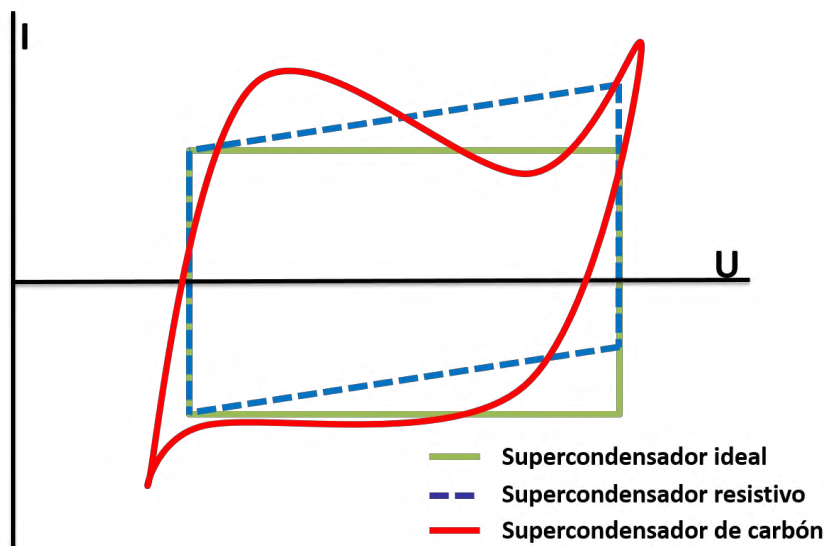


*Figura 13. Interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente (Pérez., 2014).*

Para hacer la caracterización de los condensadores electroquímicos por IE, se requiere de un voltaje de algunos milivoltios con frecuencias que van desde MHz hasta mHz. Con estos datos se pueden analizar la frecuencia de la resistencia en serie del electrodo, así como, la capacitancia específica (Kularatna, 2015; Piratoba, 2010). Con los datos obtenidos de IE, se despliegan dos diagramas importantes el primero llamado diagrama de Nyquist el cual consta del plano complejo de la impedancia ( $Z$ ), es decir, la parte imaginaria  $Z''$  en función de la parte real  $Z'$ ; el segundo diagrama que es llamado (diagrama de bode), esta graficado con el módulo de la impedancia  $Z$  y la diferencia de fase  $\varphi$  en función del logaritmo de la frecuencia ( $f$ ) (Piratoba, 2010).

## 6.9 TÉCNICA DE CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA

Consiste en aplicar una intensidad de corriente constante al sistema durante un intervalo de tiempo hasta que se alcance el límite de potencial fijado para la carga, de modo que los iones migren hacia la superficie de los electrodos quedando almacenados en la superficie. Se dice entonces que el sistema se está cargando. Si en un momento determinado se invierte la corriente aplicada durante un lapso de tiempo, el sistema procede a descargarse, liberando energía. La representación de los valores de potencial frente al tiempo muestra el proceso de carga y descarga del sistema (Frackowiak y Beguin, 2001).

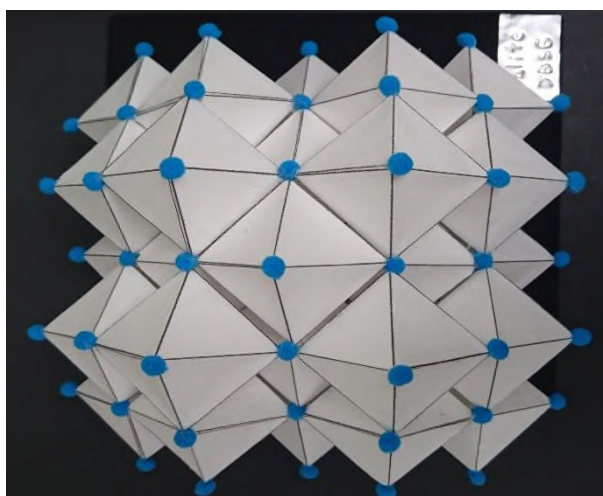


*Figura 14. Tipos de voltagramas de condensadores electroquímicos (modificado de Frackowiak y Béguin 2001).*

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL CARBURO PRECURSOR

El precursor utilizado en este trabajo es el carburo de vanadio, es un compuesto inorgánico de metal binario de vanadio y de carbono de fórmula (VC). Forma un sistema cúbico cristalino (FCC) con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , con lados  $a=b=c= 0.43 \text{ nm}$ , con ángulos  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$  y con un volumen de celda de  $7.95 \text{ nm}^3$ . Algunas de las propiedades fisicoquímicas del VC que se pueden mencionar están la masa molar de  $62.953 \text{ g/mol}$ , una densidad de  $5.77 \text{ g/cm}^3$ , un punto de fusión de  $2810 \text{ }^\circ\text{C}$ , tiene una apariencia de polvo gris metálico, es insoluble al agua, entre otros. La Tabla 2 muestra la temperatura y rendimiento de la muestra de VC procesada a CDC.



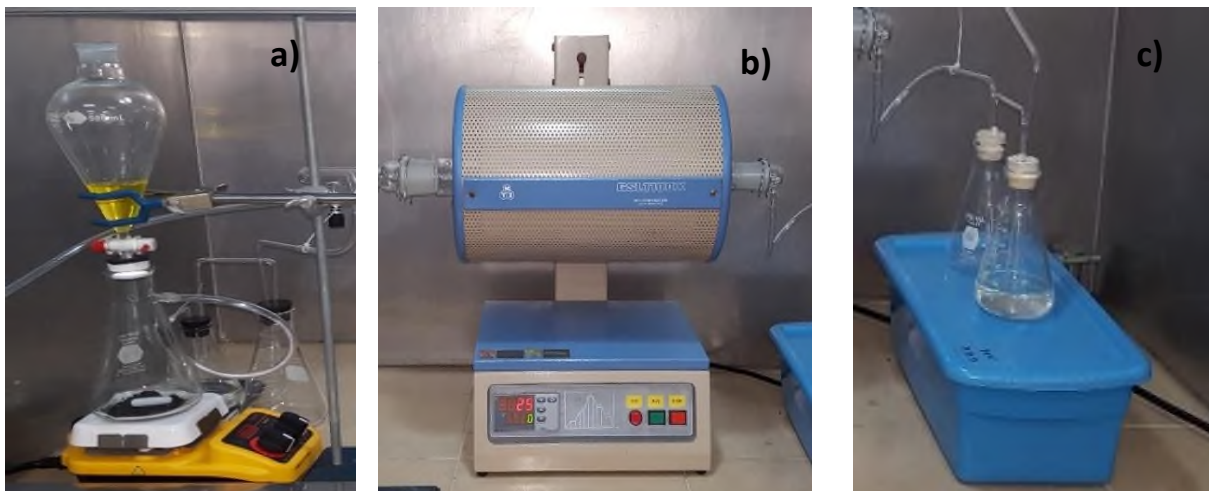
*Figura 15. Representación de la estructura cristalina del carburo de vanadio.*

*Tabla 2. Temperatura y rendimiento de la muestra de VC.*

Muestra	Temperatura de exfoliación ( $^\circ\text{C}$ )	Rendimiento (%)
<b>CDCV900</b>	900	57

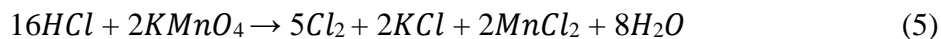
## 7.2 DESCRIPCIÓN Y MONTAJE DEL HORNO TUBULAR.

El montaje del sistema para la producción de carbono nanoestructurado a partir de VC y la reacción de cloración se puede observar en la Figura 16.

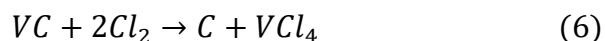


*Figura 16. Montaje del sistema para la obtención de carbono nanoestructurado a) primera etapa, b) segunda etapa y c) tercera etapa.*

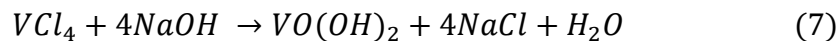
La síntesis de carbono nanoestructurado se obtuvo mediante la reacción de cloración de (VC) con punto de fusión de 2810°C. El precursor se colocó en una cubeta de cuarzo, el cual se introdujo en un horno tubular y se le hizo pasar N<sub>2</sub> a 30 mL/min durante 30 min para dejar la atmósfera inerte en el sistema, después se elevó la temperatura del horno a 900°C durante 60 min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min llegando a la temperatura óptima, se le hizo pasar un flujo continuo de gas Cl<sub>2</sub> igual a 50 mL/min. El gas de cloro se produjo con la reacción química de permanganato de potasio y ácido clorhídrico como sigue:



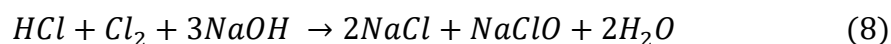
En la Figura 16a, se muestra la primera etapa donde se lleva a cabo la reacción de obtención de  $\text{Cl}_2$ . Como se puede observar en la imagen, se encuentra la entrada del gas de arrastre, que en este caso fue  $\text{N}_2$  UAP. También se observa un embudo de decantación a la cual se le añadió  $\text{HCl}$ , teniendo como función principal el contacto con el  $\text{KMnO}_4$  para producir cloro gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ). El permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) se colocó en el matraz kitazato y con ello un agitador magnético, la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  varió de acuerdo al tiempo de reacción debido a que para una muestra de 60 min de reacción se utiliza de 8 a 9 g. En el embudo de decantación se abrió la llave a 9 mL/min y así poder llevar a cabo la reacción. Los dos gases ( $\text{N}_2$  y  $\text{Cl}_2$ ) fluyeron a la segunda etapa; sin embargo, se hacían pasar por ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado para eliminar restos de humedad en los gases. En la segunda etapa que se muestra en la Figura 16b, está compuesto por horno tubular marca MTI modelo GSL-1100X y dentro del mismo un tubo de cuarzo donde en la parte media del tubo de cuarzo, se colocó una cuneta (portamuestra) del mismo material del tubo donde se colocaba 0.75 g de muestra (VC).



En la tercera etapa, que se muestra en la Figura 16c, se utilizó una trampa de vacío en la cual por densidad se retienen los gases, y posteriormente una solución saturada de hidróxido de potasio ( $\text{NaOH}$ ) (Presser, *et. al.*, 2011) y (González *et. al.*, 2013). Esto con la finalidad de no liberar gas cloro a la atmósfera directamente, ya que es un gas altamente tóxico y corrosivo.



Finalmente, el exceso de  $\text{Cl}_2$  se neutralizó de acuerdo con la siguiente reacción:



### 7.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO MEDIANTE IMPREGNACIÓN CON KOH.

La funcionalización se llevó a cabo después de obtener los 2 g de carbono nanoestructurado por la reacción de cloración. Se tomó una porción de la muestra, mezclándose en una relación de 2:1 (KOH: carbón), y a continuación se colocó en una parrilla donde se le dio agitación constante a una temperatura de 70 °C hasta que la mezcla quedo homogénea (aproximadamente de 1 a 3 h). Posteriormente, las muestras se sometieron a un proceso de calentamiento en dos etapas, en primer lugar, se secó la muestra a 110 °C hasta evaporar la mayor parte de humedad, y luego se introdujo en un horno tubular para la funcionalización a 300, 400, 500 y 600 °C, en un intervalo de tiempo de 2 h, en esta etapa se sometió a una atmósfera inundada de N<sub>2</sub>. En la Tabla 3, se muestra las condiciones a las que fueron funcionalizados los carbonos con sus respectivos rendimientos.

*Tabla 3. Temperatura y rendimiento de las muestras de carbono exfoliadas*

Muestra	Temperatura de exfoliación (°C)	Rendimiento (%)
CDCA300	300	84.6
CDCA400	400	70.95
CDCA500	500	52.2
CDCA600	600	38.4

### 7.4 SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR EL MÉTODO MODIFICADO DE HUMMERS.

La modificación de los carbonos nanoestructurados se realizó mediante el método de Hummers modificado (Chen *et al.*, 2013). Se tomó 0.25 g de carbono obtenido del VC, se adiciono 6.3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lentamente. A continuación, se agregó 0.75 g de KMnO<sub>4</sub> cuidadosamente a baño María, con agitación vigorosa y se dejó calentar durante 2 h a 70 °C. Posteriormente, se le agregó 13 mL de agua destilada con agitación durante 15 min a 70 °C. Al término de la reacción se le adicionó 42 mL de agua destilada y posteriormente se le agregó 200 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 16%, donde la reacción paso de ser verde oscuro a negro. A continuación, se filtró la solución antes mencionada

en un embudo Büchner y se lavó con 21 mL de HCl al 20 %, posteriormente se lavó con abundante agua destilada casi hirviendo, este procedimiento se realizó cuatro veces debido a que se le dio tratamiento térmico en el horno tubular con atmósfera inerte de N<sub>2</sub> durante 2 h a 300, 400, 500 y 600°C. En la Tabla 4, se muestra las condiciones a las que fueron exfoliados los carbones con sus respectivos rendimientos.

*Tabla 4. Temperatura y rendimiento de las muestras de carbono exfoliadas.*

Muestra	Temperatura de exfoliación (°C)	Rendimiento (%)
CDCE300	300	81.3
CDCE400	400	78.8
CDCE500	500	66.1
CDCE600	600	54.23

## 7.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES OBTENIDOS

### 7.5.1 DETERMINACIÓN EN LA MICRO-NANOESTRUCTURA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los estudios de difracción de rayos X (DRX) de polvo se realizaron con el objetivo de identificar los cambios estructurales en las diferentes muestras de acuerdo con el tiempo de reacción. Las mediciones se realizaron utilizando un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance, utilizando una longitud de onda de 0.15406 nm en el 2θ intervalo de 5° a 55°.

Se sabe que las ecuaciones de Scherrer (Tallo *et al.*, 2011), aplicada a XRD, son usadas para obtener las dimensiones de la estructura gráfica: La y Lc, las cuales son el aparente tamaño de cristal en las direcciones “a” y “c” en una estructura de grafito y están dadas por:

$$L_c = \frac{(0.91)\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

$$L_a = \frac{(1.84)\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

donde  $\beta$  es el ancho completo a la mitad máxima (FWHM) de las líneas en un difractograma y  $\lambda$  es la longitud de onda del equipo que en este caso es 0.15406 nm, 0.91 y 1.84 son un factor de forma que varía de acuerdo con el tamaño del cristal y en el caso de los materiales de carbono se utilizan estas constantes ya dadas tanto para  $L_a$  como para  $L_c$ .

Para los materiales de carbono desordenado, se sabe que hay un nuevo indicador, denominado grado de grafitización ( $q$ ), esta ecuación nos da una aproximación para calcular la cantidad de monocapas de grafeno que están unidos a la estructura gráfitica. Este parámetro puede ser aproximado por una comparación simple de las intensidades de reflexión entre los planos 002 y 100 de las muestras (Nikitin y Gogotsi, 2004):

$$q = \frac{\left(\frac{I_{002}}{I_{100}}\right)_{muestra}}{\left(\frac{I_{002}}{I_{100}}\right)_{Grafito}} 100\% \quad (10)$$

Como análisis complementario a XRD, la micro-estructura de los materiales de carbono se estudió de una manera detallada con espectroscopia Raman, para conocer la unión, el orden y los cristalitos o tamaño de dominio. Por ejemplo, a partir del espectro Raman se puede diferenciar sin ambigüedad entre grafito, grafeno monocapa, grafeno bicapa, grafeno con pocas capas y grafeno amorfo (S.R. Kumar, 2012). Con el fin de obtener información de la red cristalina, se obtendrán dos parámetros, la longitud en el plano de correlación ( $L_a$ ), que es la longitud promedio de la capa de grafeno en el plano. Y la longitud equivalente ( $L_{eq}$ ), definida como la duración media continua de la capa de grafeno.

La longitud en el plano de correlación  $L_a$  se obtendrá utilizando dos modelos, el primero es el modelo Tuinstra y Koenig; donde se tiene que tener en cuenta que la ecuación se deriva

originalmente para los carbonos de grafito policristalino constituido de enlaces C-C y con la unidad de grafito tamaño superior a 2 nm (Tuinstra y Koenig, 2012).

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (11)$$

Cuando hay un sin número de defectos a lo largo de la red de carbono ya sea anillos pentagonales o heptagonales y cambios en el ángulo de enlace o hibridación, aumenta o disminuye  $L_a$  (por debajo de 2 nm) el número de anillos de carbono ordenados disminuye; en consecuencia, la aproximación de la ecuación de Tuinstra y Koenig ya no es válido.

Un segundo modelo propone una fórmula empírica por Ferrari y Robertson. Esta ecuación de F & R se da para los carbonos incluyendo pequeña cantidad de enlaces  $sp^3$  y es una descripción de la transición del desorden topológico de unidades de grafito y la pérdida de unión aromático con red del tipo  $sp^2$ , debido a la introducción de hasta un 20 % de los enlaces  $sp^3$  (Ferrari, 2007).

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda)L_a^2 \quad (12)$$

$$L_{eq} = 8.8 \left( \frac{I_{2D}}{I_D} \right) \quad (13)$$

## 7.5.2 QUÍMICA SUPERFICIAL

La química superficial de los espectros FTIR por sus siglas (Infrarrojos por Transformada de Fourier), se realizaron usando un espectrómetro (Perkin Elmer Spectrum 100) que utiliza una lámpara de cuarzo y halógeno (Sulfato Triglicina Deuterado) que trabaja en el rango de 10,000 a 2,000 nm. Los espectros fueron analizados y comparados con bases de datos para identificar el origen de las bandas y poder definir que grupos funcionales se encuentran presentes en las muestras.

### **7.5.3 ESTUDIO DEL ÁREA DE LA SUPERFICIE Y TEXTURA POROSA DE LOS CARBONES MEDIANTE MEDICIONES DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO.**

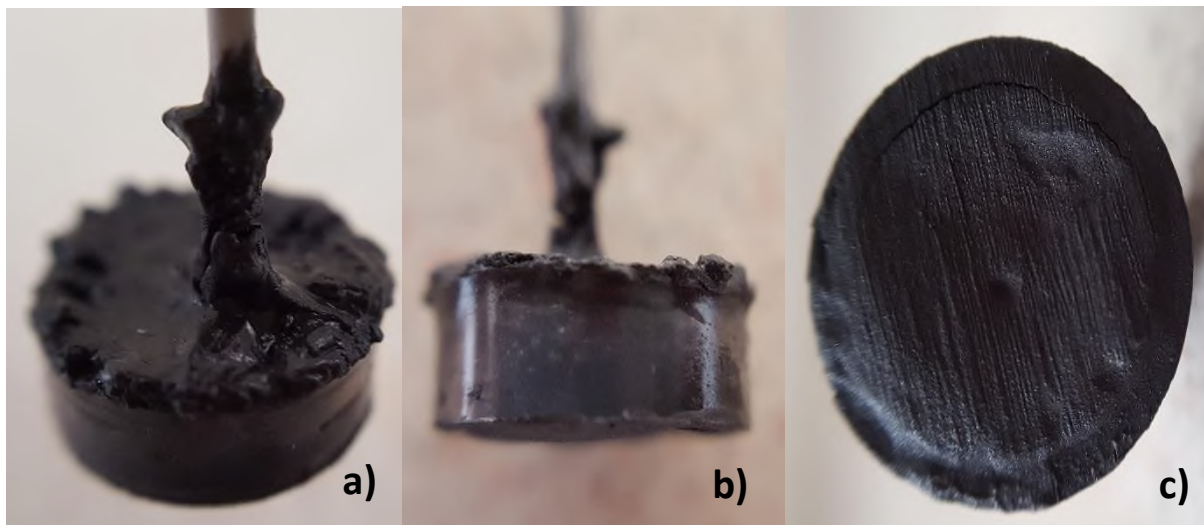
Los análisis de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K se realizaron en el CINVESTAV, de Mérida, Yucatán; los cuales permitieron determinar las propiedades texturales de las muestras, tales como el área superficial específica, volumen de poro y la distribución de tamaño de poro variando la presión relativa ( $p/p_0$ ) desde 0.00000363 hasta 0.9929 KPa del gas  $N_2$  a una temperatura de 77 K. En la determinación del tamaño de poro se recurrió al método de DFT (Density Functional Theory), ya que con este método se demuestra que el espesor de la pared del poro está relacionado con las características de distribución de tamaño de poro y con esto se estimaría que comprende de dos capas de grafeno (Suresh, 2002).

### **7.6 DESARROLLO DE LOS ELECTRODOS PARA LOS CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS DE DOBLE CAPA.**

Para la evaluación del comportamiento electroquímico de los materiales de carbono obtenidos, fue necesario diseñar los electrodos antes de ser probados en la celda electroquímica. El proceso de fabricación del electrodo fue el siguiente: para ello se realizó una mezcla de carbono nanoestructurado a un 70% en peso, poli(tetrafluoretileno) a un 20% en peso, que sirvió como aglomerante y grafito puro con el 10% en peso como conductor. La mezcla se realizó usando etanol como solvente para aglomerar homogéneamente todos los componentes. Esta mezcla se agito constantemente por 1 min hasta quedar homogénea. Posteriormente se adiciono a esa mezcla 3 mL de etanol para aglomerar la mezcla y quedara en una pasta. Se colocó la cápsula de porcelana en una parrilla a 70 °C para eliminar el exceso de etanol y posteriormente la pasta se introdujo en un aro de plástico de aproximadamente 2 mm de espesor, y se comprimió durante 15 min hasta formar una pastilla de 1mm de espesor con 0.5276 cm de diámetro.

Cuando se tenía la pastilla lista se colocó el cable de cobre y se agregó tinta de grafito para el contacto. Teniendo el electrodo listo se somete durante 24 h a una mufla a 100 °C para su secado. En la Figura 17, se puede observar el electrodo ya listo para su montaje en la celda. Como parte principal del electrodo está el cable de cobre de 1 mm de diámetro. Este cable, en uno de sus lados,

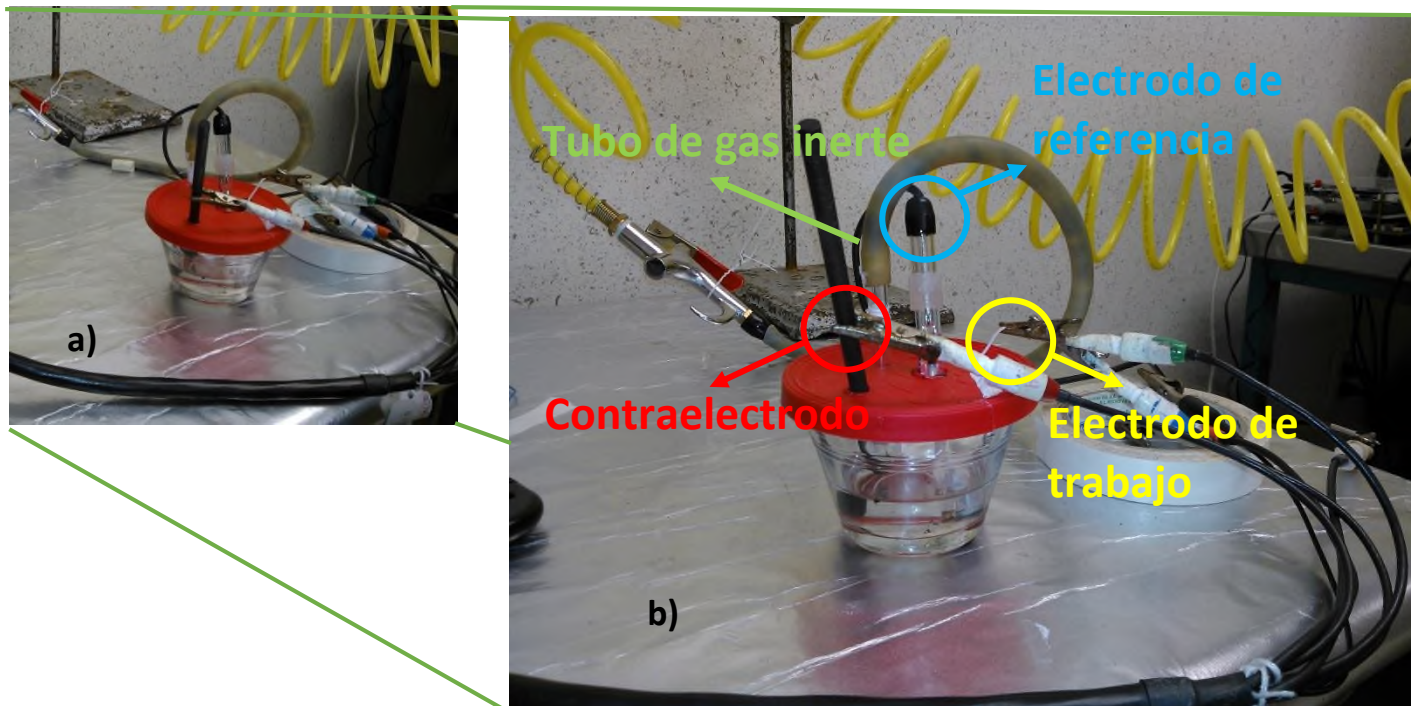
tiene forma de una espiral para hacer contacto con la mezcla del electrodo. Para unir el cable de cobre con la mezcla del material de carbono, se utilizó tinta de grafito, comercial.



*Figura 17. Electrodo terminado por cada muestra obtenida: a) la tinta de grafito que une el cable de cobre con la masa del electrodo, b) muestra el espesor del electrodo y c) la parte del carbono que estará en contacto con el electrolito.*

## 7.7 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Teniendo preparado el electrodo mencionado en la sección 7.6, se procedió a el montaje de la celda electroquímica de tres electrodos. Esta consiste en el electrodo fabricado como electrodo de trabajo, un electrodo de (Ag/AgCl<sub>2</sub>) como electrodo de referencia y una barra de grafito como contraelectrodo, mismos que estuvieron sumergidos en un electrolito acuoso de hidróxido de potasio (KOH) de concentración 2 M. En la Figura 18a, se muestra la celda electroquímica de tres electrodos.



*Figura 18. Celda electroquímica de 3 electrodos para pruebas electroquímicas.*

La configuración de la respectiva celda se puede observar en la Figura 18b, la cual como se observa tiene el electrodo de trabajo, el contraelectrodo que es la barra de grafito, el electrodo de referencia que en este caso se utilizó Ag/AgCl y también se necesitó de un tubo de vidrio el cual pasaría N<sub>2</sub> al sistema para dejarlo inerte y no hubiese formación de H<sub>2</sub> en la superficie del electrodo de carbono. Posteriormente las pruebas de Voltametría cíclica e Impedancia electroquímica se llevaron a cabo en el equipo Gamry Reference 600.

## 7.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS.

### 7.8.1 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA CAPACITANCIA MEDIANTE LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Se evaluó la voltametría cíclica de la celda electroquímica, ya que esta prueba permitió la determinación de potenciales redox formales; la detección de reacciones químicas que preceden o continúan a una reacción química, y la cinética del electrón. Y con los resultados obtenidos se obtuvieron las capacitancias de cada electrodo.

### 7.8.2 EVALUACIÓN DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevaron a cabo usando un rango de frecuencia desde los 0.02 Hz hasta los 10,000 Hz a 5 mA de intensidad y un voltaje de polarización de 0 V.

La impedancia electroquímica (IE), se aplicó para evaluar el comportamiento electroquímico de interfaces de electrodo-electrólito. Es necesario para el análisis un diagrama generado con datos de corriente alterna, conocer las respuestas de un elemento, sabiendo que una impedancia es una oposición al paso de la señal eléctrica. La analogía con la corriente directa se da como un límite en que la frecuencia es cero.

Para obtener los datos de capacitancia con respecto a los datos de IE, se toman los valores de la parte real ( $Z'$ ) y la parte imaginaria ( $Z''$ ) y con ello se aplican a las fórmulas (13) y (14) (Thomberg *et al.*, 2010):

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega); \quad (13)$$

$$C'(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad (14)$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $C'(\omega)$  corresponde a la capacitancia estática y  $C''(\omega)$  corresponde a la disipación de energía del condensador.

También con las ecuaciones (15) y (16), se puede determinar en los EDLC la máxima energía gravimétrica ( $E_{max}$ ) y la potencia gravimétrica máxima ( $P_{max}$ ):

$$E_{max} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right) C \Delta V^2}{3.6m} \quad (15)$$

$$P_{max} = \frac{\Delta V^2}{4R_E m} \quad (16)$$

donde  $C$  es la capacitancia de la celda medida en  $Fcm^{-2}$ ,  $R_E$  es el equivalente de la resistencia en serie  $\Omega cm^2$  obtenido de los datos del Nyquist cuando la  $f \rightarrow \infty$ , y  $m$  es el total del material activo de los dos electrodos. Con estos datos se puede graficar el diagrama de Ragone, en el cual, la densidad de energía (Wh/kg) está en función de la densidad de potencia (W/kg).

## 8. RESULTADOS

### 8.1 CDC MODIFICADO CON KOH

#### 8.1.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE RED Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN

En la Figura 19, se muestran cuatro difractogramas en el que está el patrón de difracción del carburo de vanadio, VC-CDC y de las muestras de carbono funcionalizados a temperaturas de 300, 400 y 500 °C. Se puede observar, las reflexiones características del grafito cristalino para los planos (0 0 2) en  $2\theta$  a 26.4° y (1 0 1), (1 0 0) entre 43°-45°, como aparecen en los difractogramas. La intensidad de la reflexión (0 0 2) va disminuyendo de acuerdo con la funcionalización del mismo. En el plano (1 0 1) se ve también un desplazamiento y una disminución de acuerdo al aumento de temperatura.

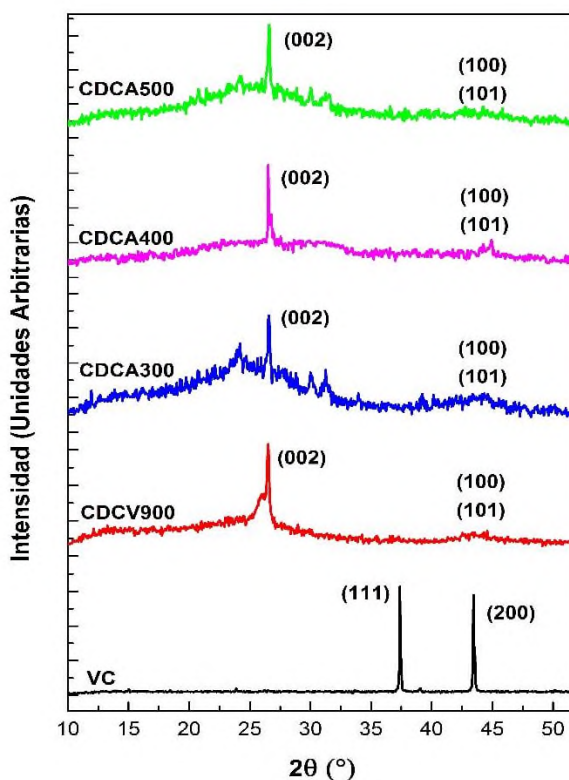


Figura 19. Patrón de XRD de la muestra CDC activadas con KOH a diferentes temperaturas.

Todas las reflexiones no están formadas en su totalidad (grado de grafitización), lo que nos indica la presencia de desorden en la microestructura de las muestras (Katcho, 2007). Aplicando ecuaciones de Scherrer mencionadas en la sección 7.5.1, es posible calcular las dimensiones de los dominios que forman dicha nanoestructura. Los valores calculados de  $L_a$  y  $L_c$  de las muestras se observan en la Tabla 5. Los resultados muestran que  $L_c$  disminuye cuando se realiza la funcionalización a 300 °C, en comparación con la muestra VC-CDC el cual por el poco apilamiento en paralelo que presenta la misma y las capas más extendidas tienden a tener un valor de  $L_a$  y  $L_c$  mayor (Nikitin y Gogotsi, 2004), por lo que al someter las muestras a funcionalización va aumentando gradualmente  $L_c$  al aumentar la temperatura, tomando en cuenta que se están generando grupos funcionales se logra separar poco a poco las láminas observándose en los datos de  $L_c$ , deduciéndose que las muestras funcionalizadas contienen dominios gráficos que consiste de 1.8 a 1.91 láminas tipo grafeno empacadas a lo largo de la dirección  $c$ . También se puede observar que  $L_a$  tiene un decremento en las muestras funcionalizadas que en la muestra de VC-CDC y aumenta con la temperatura de funcionalización.

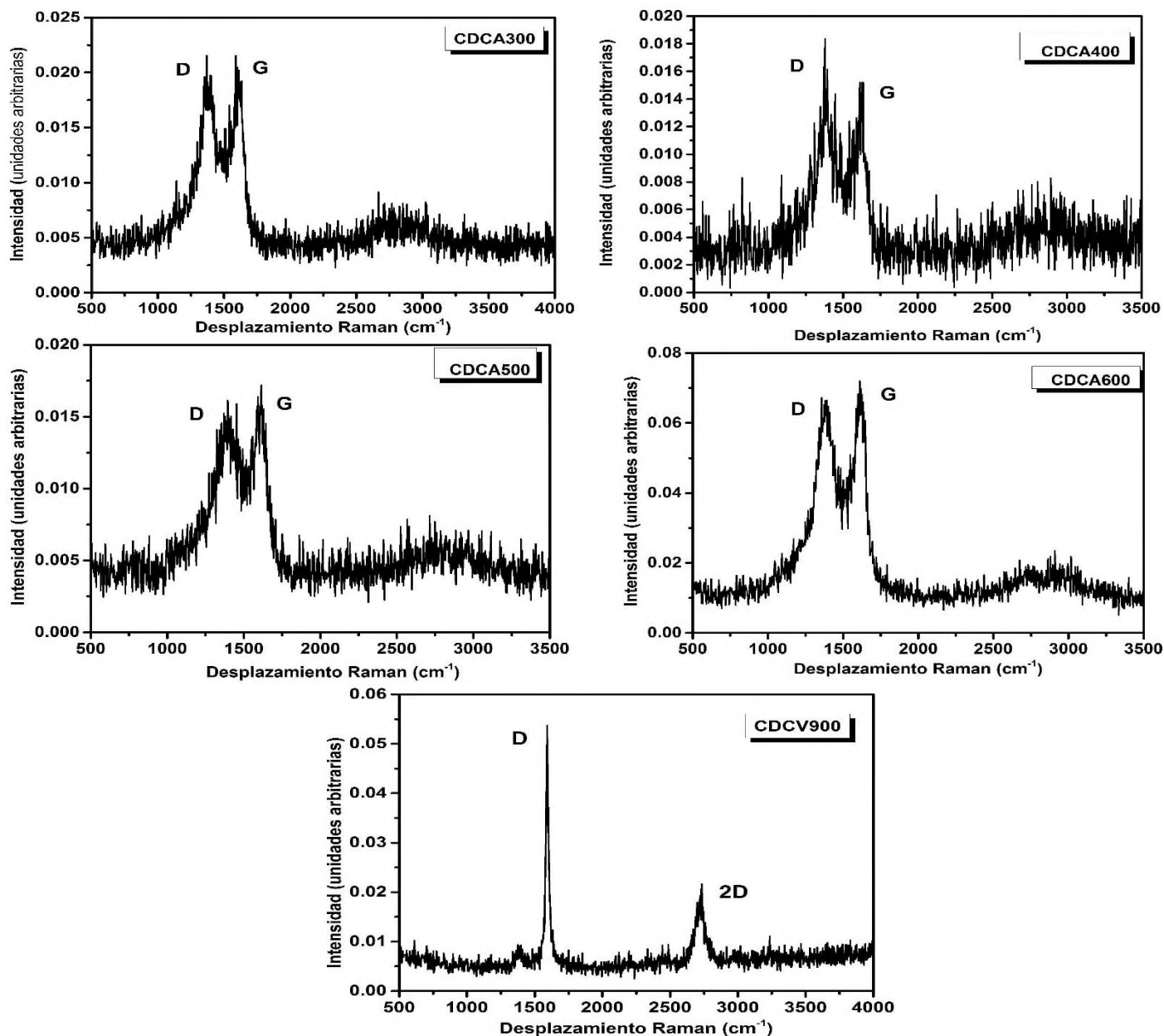
*Tabla 5. Parámetros de red y grado de grafitización obtenidos del DRX.*

Muestra	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	q (%)	No. Láminas
CDCV	0.87	1.84	15.32	2.59
CDCA300	0.60	1.29	13.78	1.80
CDCA400	0.63	1.34	12.44	1.89
CDCA500	0.64	1.36	14.71	1.91

### 8.1.2 LONGITUD EQUIVALENTE EN EL PLANO

En los espectros Raman de las muestras modificadas (Figura 20) pueden observarse dos tipos de banda. La primera banda (banda D) es conocida comúnmente como la banda de desorden entre  $1330\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  y una segunda banda (banda G) nombrada como banda gráfica entre  $1580$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$ . El espectro también muestra una tercera señal ancha, débil y que no se terminó de formar entre  $2620\text{ cm}^{-1}$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$ , que posiblemente esté relacionada a una banda 2D (Reich y Thomsen, 2004).

A continuación, se muestran los análisis de Raman para las muestras activadas con KOH, en los cuales se hace una comparación con la muestra de carbono obtenida mediante el carburo de vanadio, presentando este una banda 2D más intensa que las muestras obtenidas. Como se puede observar en la Figura 20, el espectro Raman para la muestra de CDCV900 muestra la banda G y 2D más intensas que las muestras activadas, estando ausente la banda D, indicándonos que la muestra es cristalina y similar a una muestra de grafito. Por lo que, la presencia de la banda G es activa para carbonos grafíticos teniendo simetría  $E_{2g}$ , debido al estiramiento de enlace en el plano de los átomos de carbono  $sp^2$  (Ferrari y Robertson, 2000). La presencia de la banda 2D, en la muestra CDCV900 fue explicado por (Ferrari y Robertson, 2001) como el ordenamiento del apilamiento de las capas grafénicas en una estructura gráfica 3D.



*Figura 20. Espectros Raman de las muestras de carbono derivadas del VC activadas con KOH a diferentes temperaturas.*

Como indicador de la ausencia de láminas de grafeno apiladas en la dirección c, para el caso de las muestras activadas, es la anchura de la banda 2D ya que al parecer no tiene un componente doble. Por lo que, hay una relación en los resultados calculados para Lc en el análisis de DRX. Los espectros Raman para los carbones amorfos muestran características sobresalientes en las bandas

D y G, un ajuste que se utiliza en estos materiales es el Lorenziano utilizado comúnmente para los cristales y se utiliza en el grafito desordenado (Ferrari y Robertson, 2000). Estos cálculos nos dan una relación entre la distribución de enlaces  $sp^2$  con diferentes tamaños de anillos como los pentágonos, hexágonos, entre otros dando un incremento en el FWHM, como se muestra en la Tabla 6.

*Tabla 6. Valores obtenidos a partir de los espectros Raman de las muestras de carbono activadas.*

MUESTRA	POSICION		FWHM		INTENSIDAD		$I_D/I_G$
	BANDA D	BANDA G	BANDA D	BANDA G	BANDA D	BANDA G	
CDCA300	1377.60	1606.53	186.46	133.63	0.015	0.015	1.03
CDCA400	1384.39	1616.91	185.27	73.47	0.010	0.009	1.10
CDCA500	1398.21	1603.43	128.33	90.57	0.009	0.010	0.87
CDCA600	1383.89	1612.73	214.98	85.28	0.050	0.051	0.98
CDCV900	1384.82	1592.43	0.0015	22.56	0.009	0.044	0.20

Observándose que en el caso de las muestras activadas muestran un incremento del FWHM en la banda D, en excepción de la muestra de CDCV900 el cual, el incremento del FWHM fue mayor en la banda G.

Una banda G delgada puede ser interpretada como aumento en el número de átomos con enlace  $sp^2$  como se mencionó anteriormente (Ferrari y Robertson 2000). Sin embargo, en la Tabla 8 se muestra que la banda G tiende a ancharse ligeramente de la muestra de CDC con respecto a las muestras activadas a 300 y 400 °C, pero a partir de 500 y 600 °C empieza a disminuir el ancho de la banda G. Esto podría implicar que a temperaturas de 300 y 400 °C los átomos de carbono de las muestras empiezan a tener mayor desordenamiento de enlace, y al incrementar gradualmente la temperatura hay un reacomodo en los átomos de carbono, no necesariamente una estructura ordenada.

Cómo se observa en la Tabla 7, de acuerdo a los modelos de T&K y F&R se pueden obtener los datos de  $L_a$ . De acuerdo a el modelo de T&K al aumentar la temperatura en el caso de las muestras activadas va disminuyendo de 300 a 400 °C, pero al pasar a 500 °C aumenta el valor de  $L_a$  pero pasando a 600 °C vuelve a disminuir. Esto nos indica que los átomos de carbono poseen

una movilidad baja en la estructura gráfica, por lo que, el tiempo de activación no mostro de manera significativa un cambio en la estructura de las muestras funcionalizadas. Los datos calculados de  $L_{eq}$  son muy elevados para todos los casos, excepto los de la muestra CDCA600, y esto puede deberse a que tiene una fuerte relación en la banda 2D el cual es más visible en estas muestras de carbonos desordenados.

*Tabla 7. Datos  $L_a$  y  $L_{eq}$  obtenidos por la espectroscopia Raman.*

	$L_a$		
	T&K	F&R	$L_{eq}$
CDCA300	4.81	1.29	18.95
CDCA400	4.50	1.33	11.19
CDCA500	5.70	1.18	6.42
CDCA600	5.05	1.26	1.44
CDCV900	24.79	0.57	11.42

### 8.1.3 QUÍMICA SUPERFICIAL

En la Figura 21, se tiene la muestra de CDC del carburo de vanadio y las cuatro muestras modificadas con KOH, como se puede observar hay diferentes grupos funcionales: C=C de los enlaces  $sp^2$  sin oxidar en  $1660\text{ cm}^{-1}$ , C-O vibracional en  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $1930\text{ cm}^{-1}$ , C=O estiramiento de los grupos COOH a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , CO-H a  $1380\text{ cm}^{-1}$ , C-O-C región del éter a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y Si-O  $778$  y  $692\text{ cm}^{-1}$  como impurezas del cuarzo en el proceso de obtención de CDC, con esto se corrobora la presencia de grupos hidroxilos para las muestras obtenidas a partir del VC.

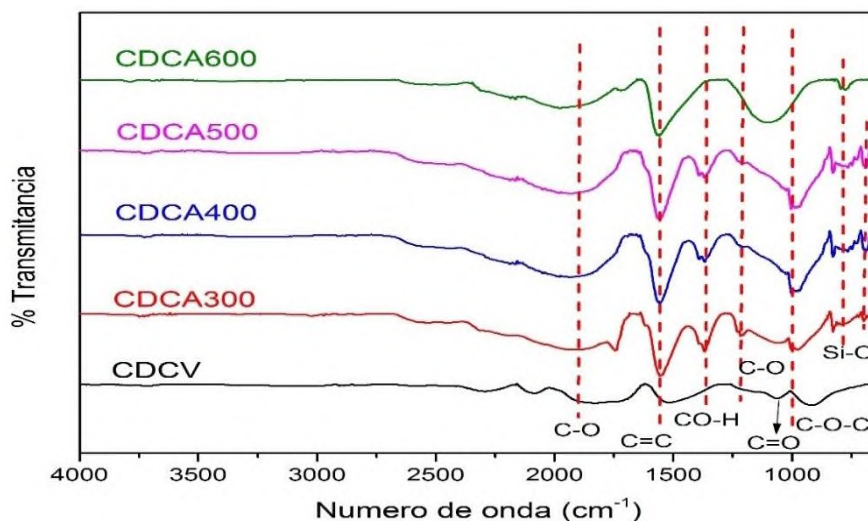


Figura 21. FTIR de los CDC activados con KOH a diferentes temperaturas.

#### 8.1.4 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL

A partir de las muestras de carbono activadas en la Figura 22, se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K para estudiar los parámetros texturales (área superficial y la distribución de tamaño de poro). Estas se aproximan a la forma isotérmica del tipo I con un salto de histéresis del tipo H4, de acuerdo a la clasificación en la sección 7.5.1, la cual, debida a la condensación capilar de nitrógeno en los microporos, como se indica en la curvatura de las isotermas, sugiere la presencia de mesoporos incrustados en una matriz con poros mucho más pequeños.

La presencia de este tipo de histéresis está asociada con la forma de poros de hendidura no rígida, mientras el cierre de desorción se da en  $p/p_0 \approx 0.53$ . Es posible observar una baja adsorción de nitrógeno que se da a  $p/p_0 > 0.6$ , donde se puede reafirmar la mayor presencia de microporos y los espacios vacíos se pueden derivar a la presencia de los pocos mesoporos que coexisten en las muestras. la isoterma del CDCV que también es del tipo I con un salto de histéresis del tipo H4, teniendo en cuenta que la adsorción de  $N_2$  se da a  $p/p_0 > 0.96$  por lo que, este dato se ve reflejado en el área superficial de las muestras. Cabe resaltar que, al aumentar el tiempo de activación de las muestras, estas tienden a ser más delgadas y aumentar la adsorción de las mismas, como se muestran en la Tabla 8, donde la muestra CDCV900, presenta un área superficial de 1260 m<sup>2</sup>/g

pero al someterlo al proceso de funcionalización se ve una disminución del área superficial desde 701 m<sup>2</sup>/g y va aumentando gradualmente mientras se eleva la temperatura de activación de los carbones, llegando a obtener hasta 1488.55 m<sup>2</sup>/g.

Las muestras de carbono activadas como se muestra en la Tabla 8, nos refleja áreas superficiales menores a las exfoliadas, pero el beneficio de obtener una mayor capacitancia en estas muestras, es por el hecho de que posee grupos funcionales que ayudaron a la solvatación de los iones en el electrolito, al igual se observa que el volumen de poro de las muestras de carbono activadas es mayor, por lo que se deduce la mayoría de microporosidad incrustadas en una matriz mesoporosa teniendo así un almacenamiento de energía más eficiente que en las muestras exfoliadas.

*Tabla 8. Datos de área superficial y volumen total de poro para las muestras de carbono activadas.*

MUESTRA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>CDCV900</b>	1,260.47	0.3081
<b>CDCA300</b>	701.05	0.5841
<b>CDCA400</b>	1199.41	0.6859
<b>CDCA500</b>	1260.81	0.4031
<b>CDCA600</b>	1488.55	0.5773

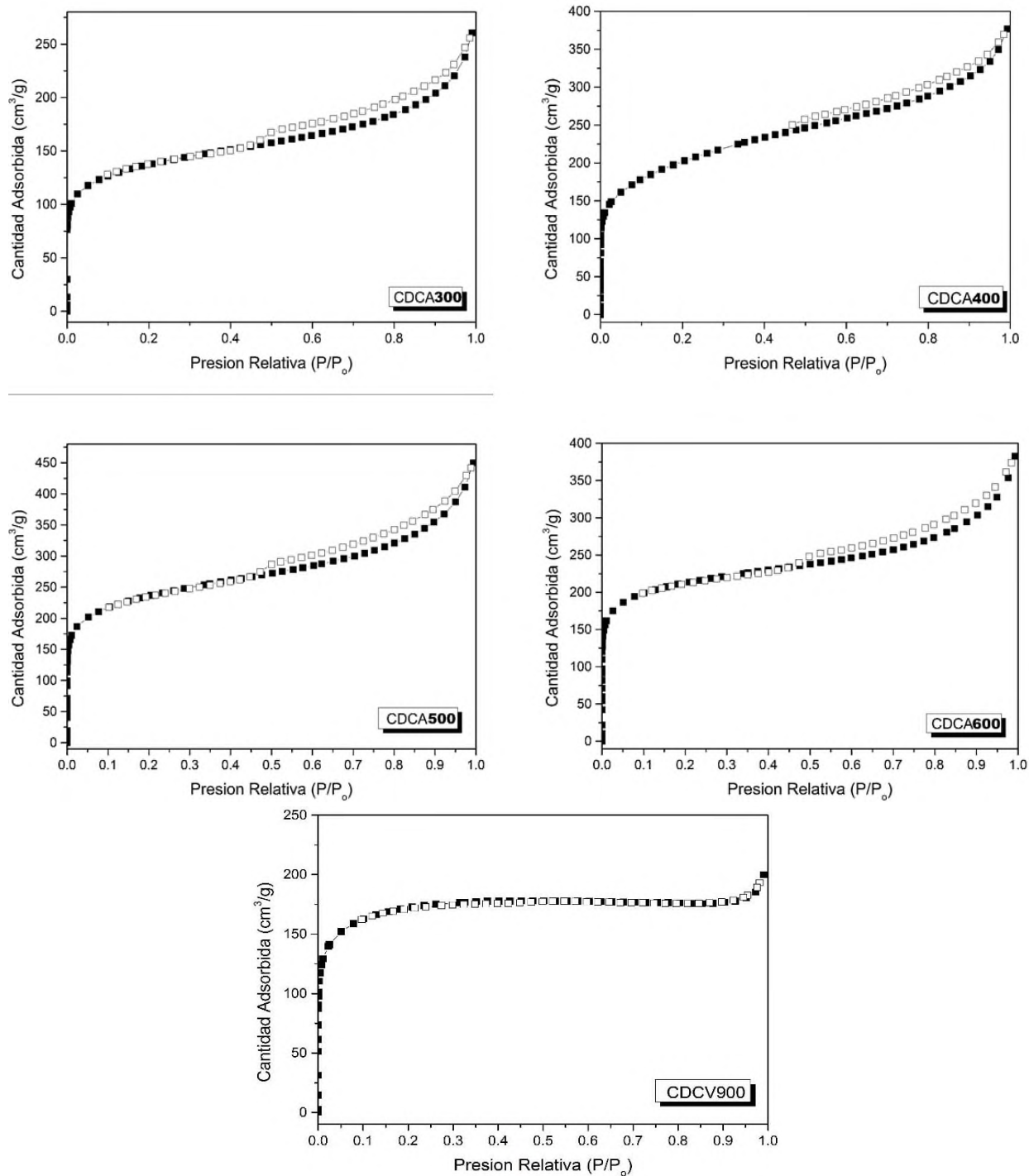
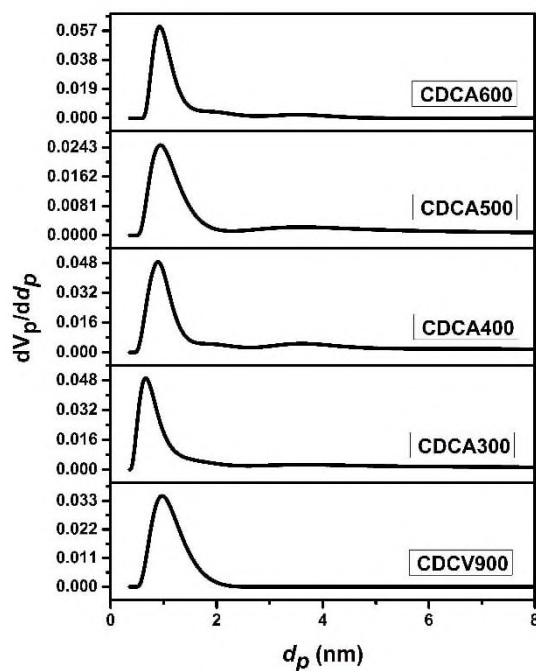


Figura 22. Isothermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de carbono activadas del CDCV.

### 8.1.5 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

En la Figura 23, se puede observar que los datos más importantes están de 0.5 a los 2 nm, lo que significa una alta microporosidad en las muestras tanto activadas como las exfoliadas, teniendo una relación con los resultados obtenidos de las isotermas antes mencionadas. Si hacemos una ampliación para las muestras activadas desde los 2 a los 6 nm, es posible distinguir la contribución donde están localizados los mesoporos de los materiales de carbono.



*Figura 23. Distribución de Tamaño de poro de las Muestras de Carbono activadas derivadas del VC.*

Como se observa en la zona de 2 a 6 nm, la muestra de carbono derivada de carburo no muestra la parte mesoporosa, pero al someter a tratamiento de activación y el incrementar la temperatura se observa la variación de la mesoporosidad por cada muestra. Los cambios en las propiedades de adsorción podrían relacionarse con el aumento del número de capas tipo grafeno o en la cantidad de dominios gráficos del carbono desordenado (Urbonaite *et al.*, 2008) dando una reducción en los poros provocando el paso de las moléculas de nitrógeno en el material de carbono.

### 8.1.6 CÁLCULO DE CAPACITANCIAS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA ( $C_{cv}$ )

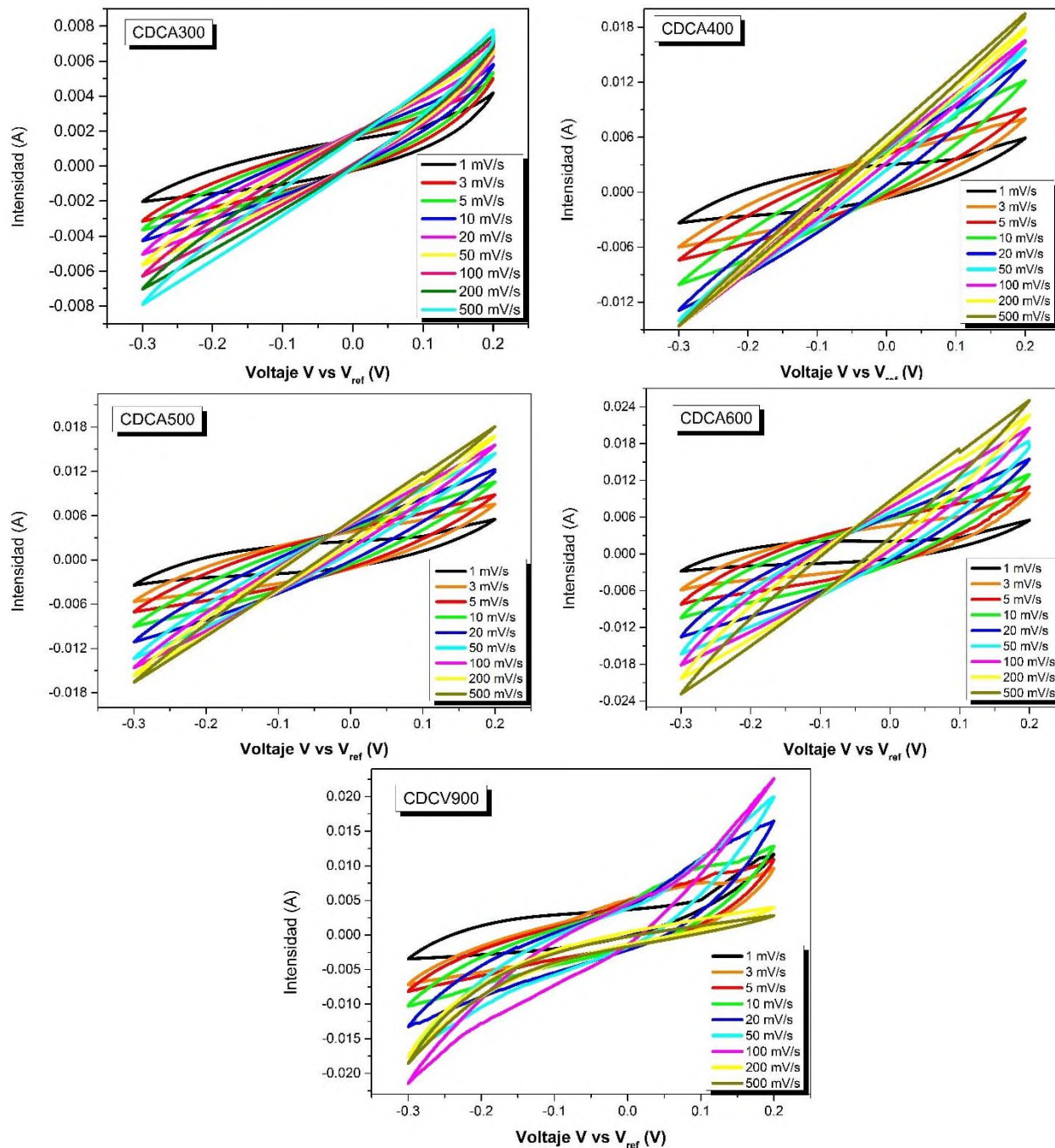
En el presente trabajo de tesis se llevó a cabo la Voltametría cíclica con una ventana de potencial desde -0.3 V hasta 0.2 V, esta ventana de potencial fue necesaria para minimizar los efectos de pseudo-capacitancias. Se realizaron los voltagramas a diferentes velocidades de barrido de potencial: 1, 3, 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 500 mV/s. Las capacitancias de los materiales de carbono se calcularon a partir de la integral de cada uno de los voltagramas obtenidos, deducido de la ecuación mencionada en la Sección 6.7 nos queda la ecuación siguiente (Zhao *et al.*, 2014):

$$C_s = \frac{\int idv}{v\Delta vm} \tag{16}$$

donde  $i$  es la corriente en Amperes,  $v$  es la velocidad de barrido del potencial,  $\Delta v$  es la ventana de potencial y  $m$  es la masa de carbono dentro del electrodo.

**Tabla 9. Capacitancias de las muestras de carbono activadas con KOH a diferentes velocidades de barrido.**

Muestras	Temperatura	1	3	5	10	20	50	100	200	500
	°C	mV/s								
CDCV	900	379.60	309.56	188.93	128.00	119.27	32.07	21.27	7.94	2.16
CDCA300	300	366.80	164.67	104.80	95.00	24.75	5.39	0.40	0.32	0.03
CDCA400	400	423.02	231.47	140.36	94.11	53.99	35.97	9.54	2.57	0.45
CDCA500	500	711.34	376.70	233.76	155.68	87.89	33.68	16.87	8.30	3.03
CDCA600	600	710.47	464.53	329.15	240.55	169.4	73.07	29.39	14.84	5.71
		F/g								

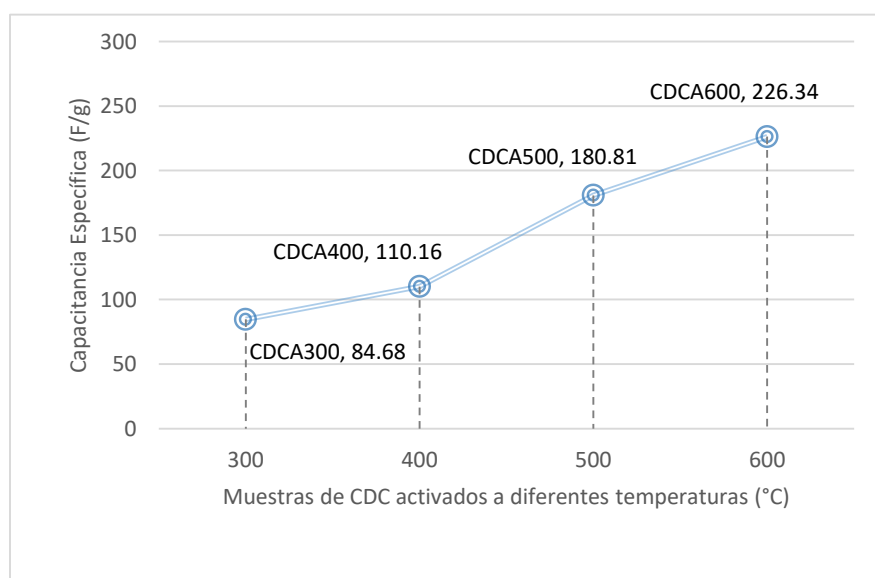


*Figura 24. Voltagramas de las muestras de carbono activadas con KOH vs Carbono sin ningún tratamiento a diferentes velocidades de barrido.*

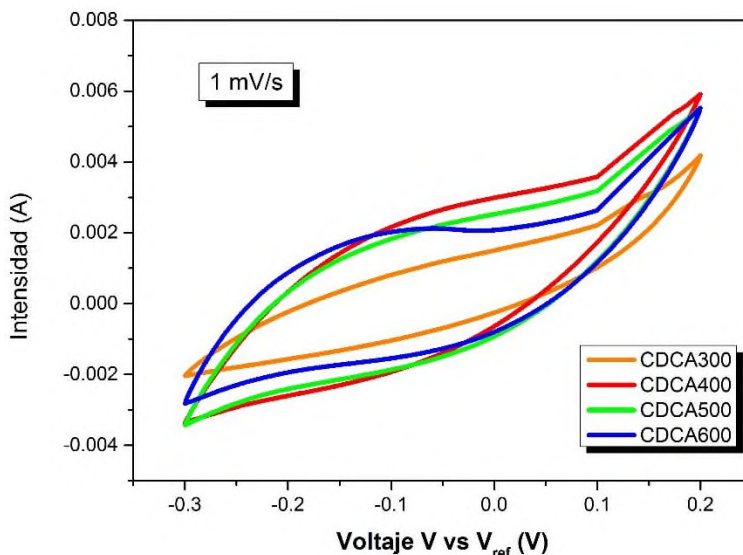
En la Figura 24, se puede observar los diagramas obtenidos a partir de la técnica de Voltametría cíclica para las muestras de carbono funcionalizadas con KOH en comparación con la del carbono sin ningún tratamiento. Todos los voltagramas exhiben un comportamiento capacitivo. La forma

elíptica de los voltagramas está asociada al pH del electrolito y como se puede observar a mayores velocidades de barrido los voltagramas se cierran poco a poco, siendo esto normal debido a que a menores velocidades de barrido hay mayor tiempo de reacomodo de los iones del electrolito en la interface carbono-electrolito. También se puede observar que en los voltagramas hechos en el carbono sin tratamiento alguno, se encuentran más abiertos en comparación con los activados y es por la sencilla razón que el carbono obtenido a 900 °C, tiene mayor cantidad de mesoporos que contribuyen al almacenamiento de las cargas. En los funcionalizados se puede atribuir a que hay mesoporosidad y microporosidad por ello se cree que los iones del electrolito son más grandes para difundirse en los pequeños microporos del carbono (Świątkowski *et al.*, 2002). En la Tabla 9, se muestran las capacitancias en (F/g) de todas las muestras de carbono funcionalizadas con KOH, con respecto a todas las velocidades de barrido.

Podemos ver que la muestra con mayor capacitancia fue la CDCA600, la que alcanzó el valor de 226.34 F/g, como se muestra en la Figura 25. Esto se puede atribuir a la cantidad de grupos funcionales que posee los materiales de carbono funcionalizados con KOH, por lo que al incrementar la temperatura a 600 °C pudieron quedar quinonas o lactonas dentro de la formación de mesoporosidad y microporosidad, lo que beneficio alta capacitancia en la muestra CDCA600. (Thomberg *et al.*, 2010).



*Figura 25. Capacitancias totales de las muestras de carbono activadas.*

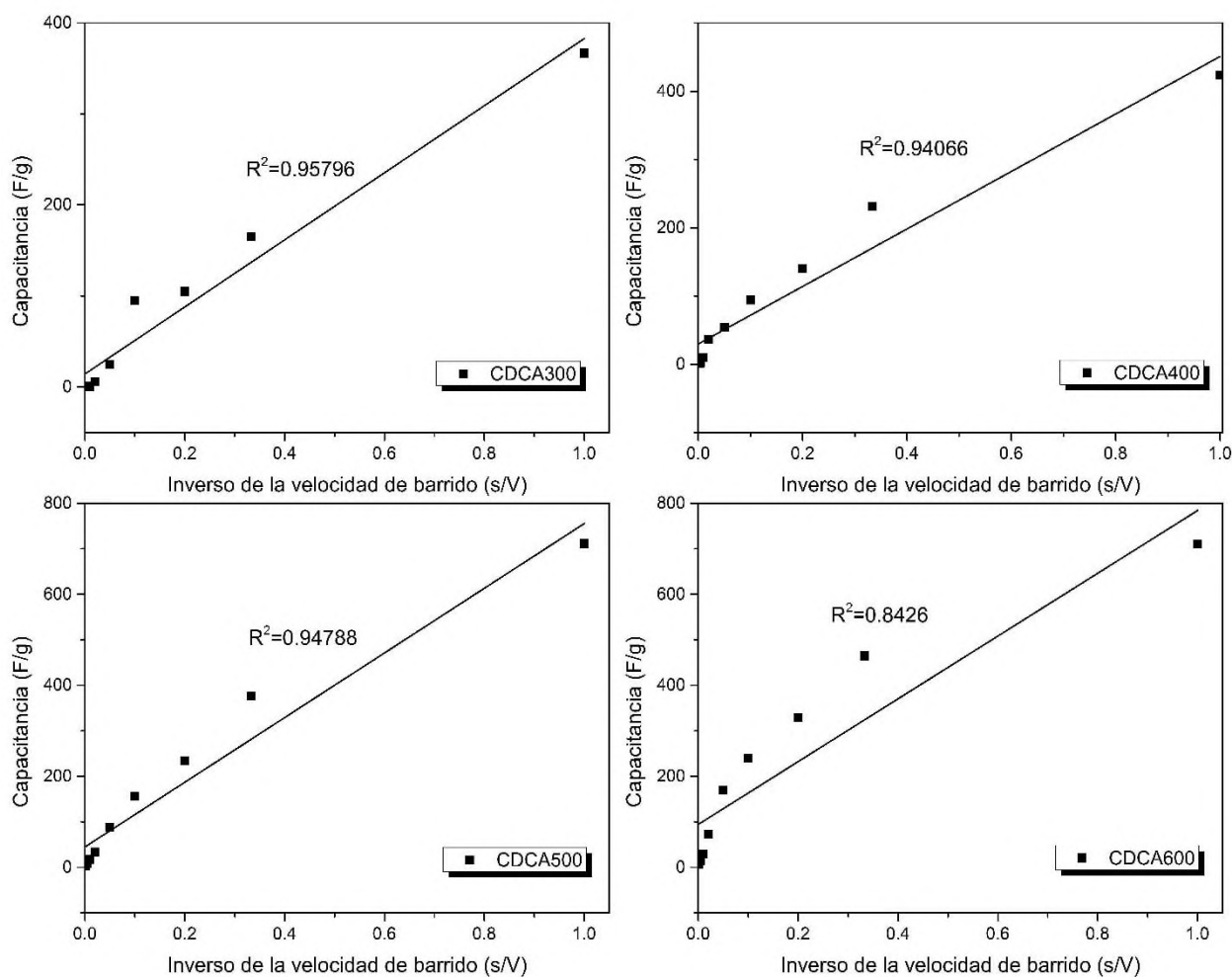


*Figura 26. Comparativa de las muestras de carbono sin tratamiento y activadas con KOH.*

Un comparativo de los voltagramas de las muestras de carbono funcionalizadas, son los que se muestran en la Figura 26, donde la velocidad de barrido es de 1 mV/s. Como se muestra a continuación en las gráficas de los cuatro voltagramas mostrados, la voltametría de la muestra CDCA300 es más estrecha que la muestra CDCA600. Este aumento en la anchura de las muestras pudiera ser un indicador en el aumento de la capacitancia, viéndose este claro efecto en la Tabla 9, en la cual la capacitancia es mayor en el voltagrama de CDCA600 que en la CDCA300. La disminución de la capacitancia al aumentar la velocidad de barrido, puede deberse al pH del electrolito y la concentración del mismo, esto sin tomar en cuenta que se realizó la funcionalización de las mismas muestras, pero con KOH (Frackowiak y Béguin, 2001). Al aplicar la fórmula de la sección 7.8.1 para calcular la capacitancia de las muestras de carbono activadas, dieron mejores resultados debido a los procesos faradaicos donde los grupos funcionales oxigenados por tratamiento con KOH influyen en sus características electroquímicas (Shi, 1996), ya que crean una corriente de oxidación mayor en la interfase dando una capacitancia de hasta (226.34 F/g), a diferencia del carbono sin tratamiento que dio como resultado (132.09 F/g).

Dentro de los mecanismos para almacenar la carga, se encuentran los procesos faradaicos, no faradaicos y mixtos (una combinación de ambos). Por lo que, para determinar los fenómenos de transferencia de carga se realiza el graficado de la capacitancia vs el inverso de la velocidad de barrido, ajustándolo a los valores experimentales de acuerdo a una regresión lineal simple.

A continuación, en la Figura 27, se exponen las gráficas de las muestras de carbono activadas, mostrando que solo la muestra CDCA600 no tiene una dependencia en la linealidad, mostrando una mayor tendencia la muestra CDCA300 y ligeramente las muestras CDCA400 y CDCA500, lo que podría indicar la presencia de un fenómeno cinético de los iones en la interfase. No obstante, en la muestra CDCA300 que dio un valor un poco más elevado con una  $R^2= 0.95796$  se esperaría un comportamiento semejante al transporte de carga.



**Figura 27. Capacitancias vs Inverso de la velocidad de barrido de las muestras de carbono activadas con KOH.**

### 8.1.7 CÁLCULO DE CAPACITANCIA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA ( $C_{IE}$ )

La resistividad de los materiales de carbono obtenidas se puede corroborar por la espectroscopía de impedancia electroquímica, la Figura 28 nos muestra los diagramas de Nyquist para las muestras funcionalizadas. La primera mitad del círculo implica la resistencia de transferencia de carga y la línea vertical indica el comportamiento capacitivo. Mediante la comparación de los espectros, es obvio que los electrodos de las muestras exfoliadas mostraron mayor resistencia interna que la que se demuestra en la aparición de un gran semicírculo en la muestra CDCA300.

Sin embargo, la resistencia interna de los electrodos después de varios ciclos se redujo drásticamente volviéndose extremadamente baja al aumentar la temperatura de reacción en comparación con los electrodos obtenidos a menores temperaturas de reacción. En la Figura 28, podemos observar un semicírculo más pronunciado en la muestra CDCA300 que en la muestra CDCA600, y esto es debido a que todas las muestras a valores de impedancia bajas muestra un ligero semicírculo indicándonos una adsorción cinética de iones en el electrodo de carbono micro y mesoporoso, por lo que, al tener un semicírculo más prolongado hay mayor resistencia en el material viéndose reflejado en los efectos de la capacitancia, y esto se debe a la resistencia de transferencia de masa dentro del electrodo de carbono así como en la transferencia de masa en los microporos.

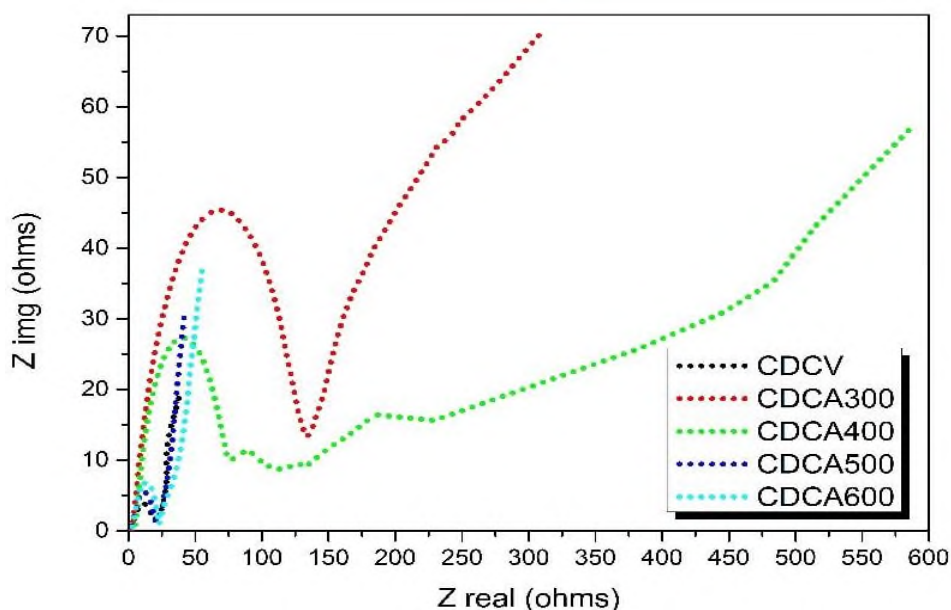
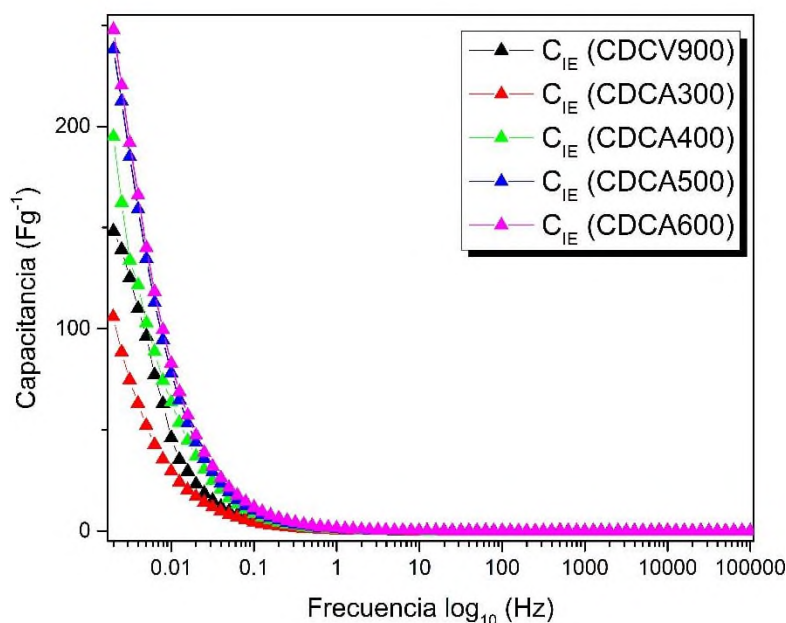


Figura 28. Grafica de Nyquist para las muestras de carbono derivadas del VC funcionalizados.

Teniendo en cuenta los gráficos de Nyquist, donde se ve reflejado la  $Z_{real}$  y  $Z_{imag}$ , se procede a ocupar los datos para aplicarlas en las fórmulas mencionadas en la Sección 7.8.2, y con ello recalculan los valores de capacitancia en función de la frecuencia de trabajo. Este nuevo cálculo se aplicó a las muestras de carbono funcionalizadas con KOH.

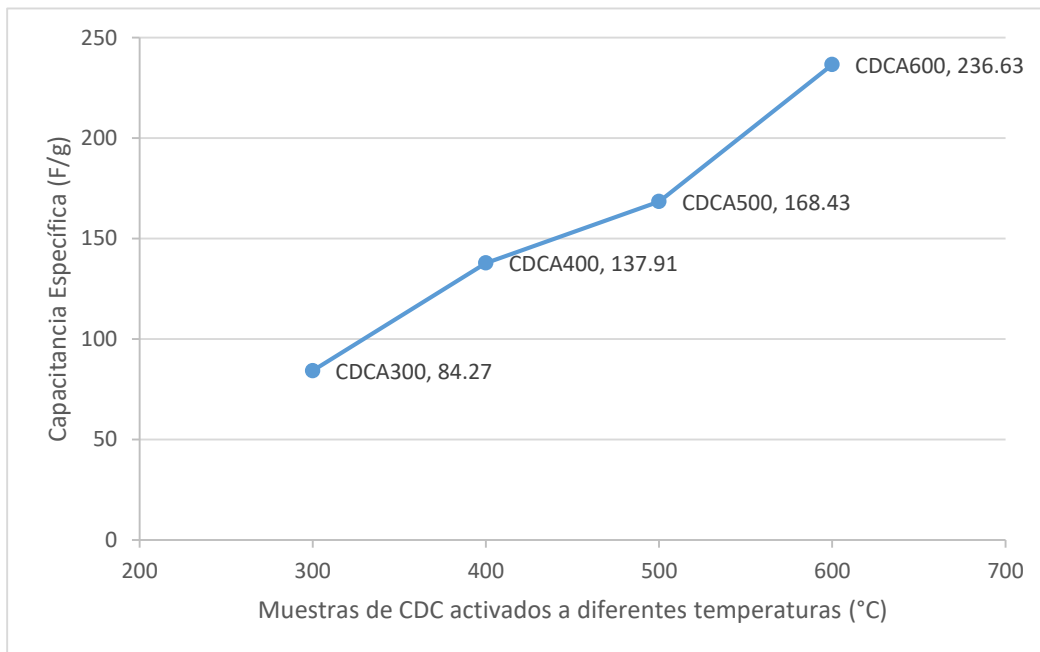


**Figura 29.** Valores de Capacitancia en función de la Frecuencia para las muestras de carbono activadas.

En la Figura 29, se puede observar el comportamiento capacitivo de las diferentes muestras de VC-CDC funcionalizadas. Una de las partes notables de estas gráficas es que, a frecuencias mayores a 10 Hz, hay una gran caída en los valores de capacitancia, la que es causada por la insuficiente penetración de la corriente alterna, esto se puede deber a la microporosidad del material (Thomberg *et al.*, 2010). La caída capacitiva en estas muestras se da a partir de 0.002 a 1 Hz, siendo frecuencias más bajas que las descritas por (Chmiola, *et al.*, 2006; Thomberg *et al.*, 2010) utilizando CDC, debiéndose posiblemente al método de obtención de los carbones o en su defecto en el tratamiento que se les dieron a estas muestras. Por otro lado, las muestras de carbono funcionalizadas CDCA500 y CDCA600 se extiende poco más que las anteriores.

En la Figura 30, se muestran los valores de capacitancias recalculados con los datos de la IE. Estos datos de capacitancia que se obtienen a frecuencias de corriente alterna menores de 0.01,

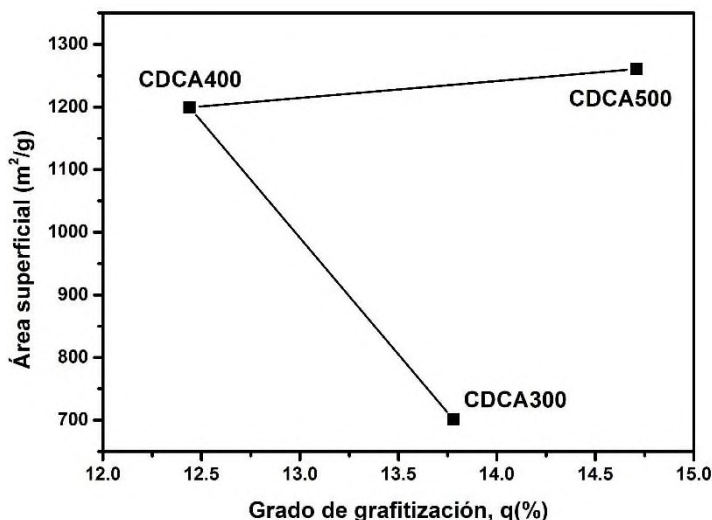
son similares a los proporcionados por los datos de voltametría cíclica. Estos resultados nos terminan de confirmar que la capacitancia medida por los dos métodos electroquímicos, tienen un desempeño óptimo como condensadores electroquímicos.



*Figura 30. Capacitancias por impedancia electroquímica de las muestras de carbono activadas.*

### 8.1.8 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS SOBRE LAS PROPIEDADES TEXTURALES EN LAS MUESTRAS FUNCIONALIZADAS.

La relación que existe entre las propiedades texturales contra la capacitancia puede ser de gran interés para saber el comportamiento de las muestras obtenidas (Béguin *et al.*, 2014), es por eso que se describe a continuación los datos obtenidos del área superficial con respecto al grado de grafitización. Como se muestra en la Figura 31, los cambios en las propiedades texturales no tienen relación con respecto al cambio o aumento de temperatura de funcionalización, sin embargo, si existe un cambio considerable al obtener los datos de la capacitancia.

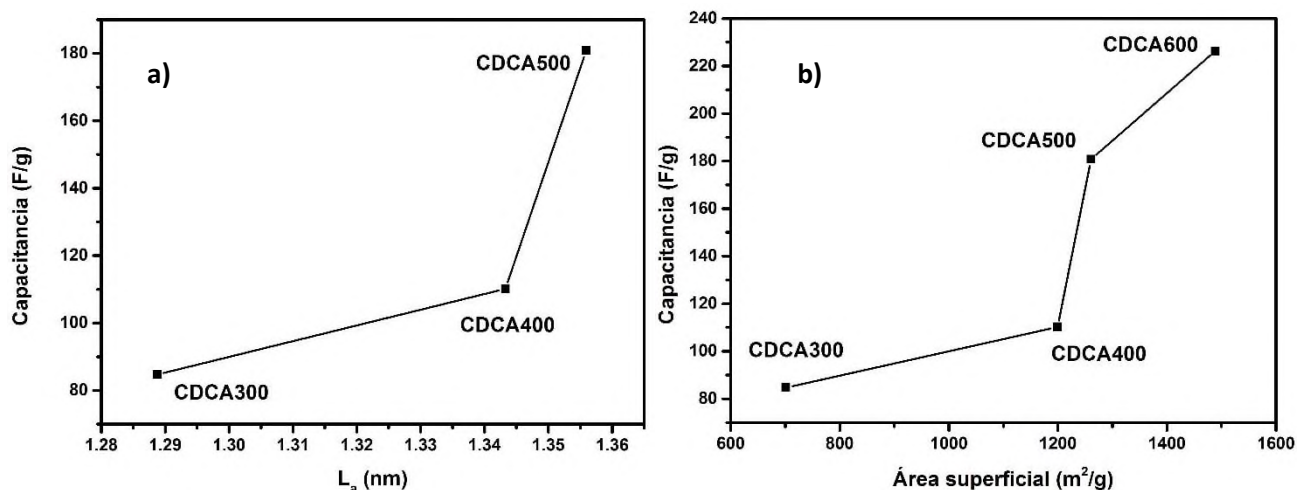


*Figura 31. Relación de las propiedades microestructurales con el área superficial.*

### 8.1.9 EFECTO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TEXTURALES SOBRE LA CAPACITANCIA

La Figura 32, nos muestra dos graficas con respecto al comportamiento capacitivo contra  $L_a$  y el área superficial. Observándose que en la Figura 32b hay una relación de la capacitancia contra el área superficial, esto debido a que al aumentar la temperatura de funcionalización aumenta el área superficial y así mismo la capacitancia aumenta, corroborando que entre mayor área superficial exista mayor carga se puede depositar en la superficie de la muestra (Centeno & Stoeckli, 2006), claro está, que en las muestras CDCA400 a CDCA500 hay un brinco muy alto en el valor de la capacitancia, y esto podría deberse a los grupos funcionales coexistentes a esas temperaturas de funcionalización beneficiando así hasta 70 F/g de diferencia entre esas dos muestras.

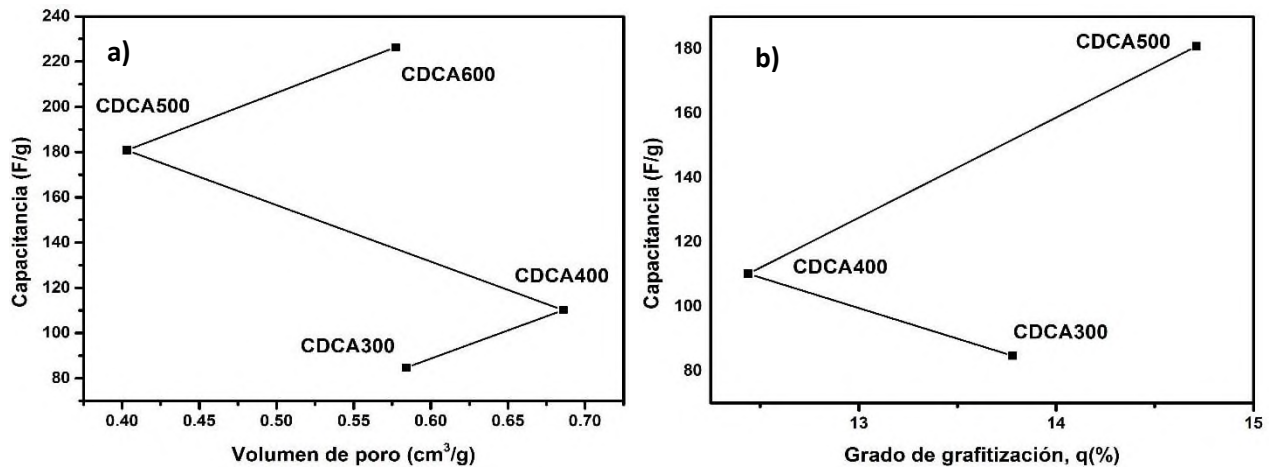
Como se puede ver en la Figura 32a, a medida que se incrementa el tamaño del cristal ( $L_a$ ), la capacitancia aumenta gradualmente, por lo que, tiende a incrementar el tamaño de poro y a su vez incrementa el área superficial. Cabe resaltar que no siempre será acertado que entre mayor área superficial habrá mayor capacitancia, sino que dependerá de varios factores como el volumen de poro, el tamaño del mismo o los grupos funcionales que existen en las muestras.



*Figura 32. Relación de la capacitancia en función de  $L_p$  (a) y el área superficial (b)*

Uno de los principales factores para que la capacitancia sea elevada en cada muestra, es la existencia de poros más grandes para que los iones migren con mayor facilidad y puedan ser introducidos en los microporos, por lo que la Figura 33a, no muestra esa relación como tal, debido a que da un salto en el volumen de poro de la muestra CDCA400 a CDCA500, provocando un desconcierto para cada muestra, debido que al incrementar la temperatura de funcionalización estas tienden a incrementar la capacitancia, es decir, la mesoporosidad no fue factor importante para obtener capacitancias elevadas, sino que posiblemente se debió a los grupos funcionales que las muestras poseían.

En comparación con la Figura 33b, también muestra que el grado de grafitización cambia drásticamente, debido a la cantidad de mesoporos que podría presentar la muestra, pero no es obstáculo para almacenar carga debido a que coexisten grupos funcionales que pueden beneficiar el traslado de iones a los microporos y así mismo sean ocupados la mayor parte de los huecos en la muestra y en existencia con la mesoporosidad los grupos funcionales ayudarían también a la retención de los iones solvatados. Cabe resaltar que en una muestra donde existan solo mesoporos no se almacenará tanta carga, ya que se necesita de microporos para almacenar la mayor parte de energía, es por eso que se necesita de una mezcla de ambos para que los mesoporos ayuden a la mayor transferencia de carga y los microporos a la adherencia de los iones ocupando la mayor parte de los espacios vacíos como menciona (Frackowiak y Béguin, 2001).



*Figura 33. Relación de la capacitancia con el volumen de poros (a) y el grado de grafitización (b).*

## 8.2 CDC MODIFICADO POR EL MÉTODO DE HUMMERS

### 8.2.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE RED Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN

En la Figura 34, se muestran cuatro difractogramas entre los cuales está el patrón de difracción del VC, el VC-CDC y los difractogramas de las muestras exfoliadas a 300 y 400 °C. Se pueden observar, los máximos característicos del grafito en  $2\theta \sim 26.4^\circ$  que corresponde al plano cristalino (0 0 2) y del  $43^\circ$ - $45^\circ$  que corresponde al plano (1 0 1) del grafito. Como se puede observar la intensidad de las reflexiones (0 0 2) va disminuyendo de acuerdo con el tiempo y la temperatura de exfoliación de los mismos lo que nos indica las pocas capas de grafeno que forman parte de estas estructuras. En el interior del plano (1 0 1) se ve una disminución de acuerdo al aumento de temperatura. En la Tabla 10, se puede observar los valores de  $L_a$  y  $L_c$  para las muestras exfoliadas, las cuales muestran un empaquetamiento de aproximadamente  $\sim 3$  láminas de grafeno.

Los resultados también nos muestran que  $L_c$  disminuye en las muestras exfoliadas en comparación con la muestra VC-CDC esto conforme al empaquetamiento de la muestra el cual arroja el dato de 2.59 láminas, en otras palabras, lo compactado que se encuentra la muestra es debido a las interacciones de Van der Waals. Es por eso que al exfoliar las muestras tienden a disminuir los valores de  $L_c$  y gradualmente va incrementando los mismos al aumentar la temperatura de exfoliación.

A partir de los datos de  $L_c$  se puede deducir que las muestras aumentan el número de láminas y el espaciamiento entre ellas debido al desorden que se genera en la exfoliación, esto puede atribuirse a los grupos funcionales oxigenados mediante el tratamiento de exfoliado como menciona (Chen *et al.*, 2013). Por lo que, en comparación con las muestras funcionalizadas estas tienden a incrementar drásticamente los valores de  $L_c$  a diferencia de los datos que se observan en las muestras funcionalizadas en la Tabla 5, observándose que al aumentar la temperatura de funcionalización gradualmente va incrementando el valor de  $L_c$ , contrario con el conteniendo de dominios gráfiticos que van desde 2.19 a 2.35 láminas empacadas a lo largo de la dirección  $c$ . También se puede observar que  $L_a$  aumenta con la temperatura de exfoliación.

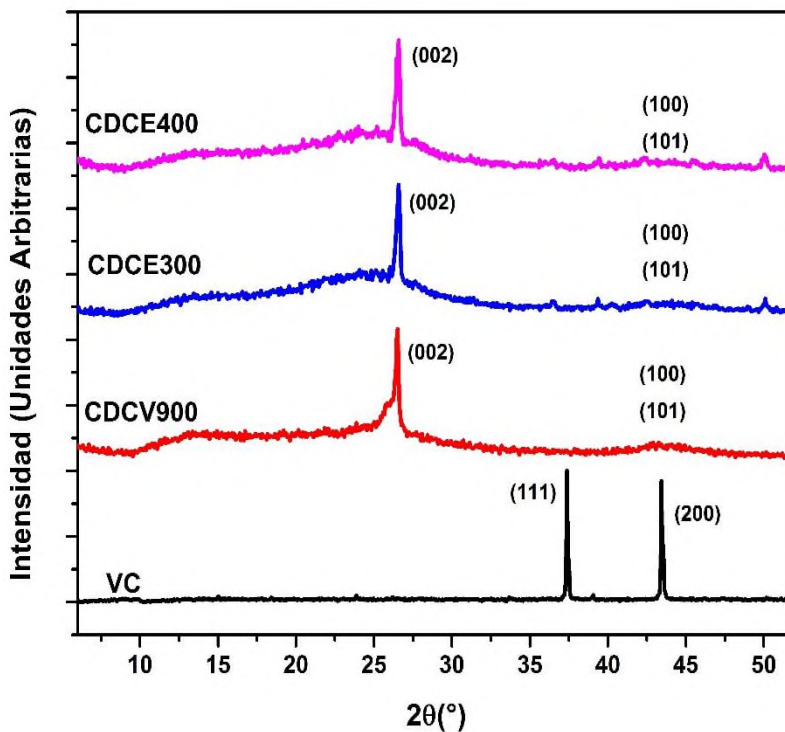


Figura 34. Patrón de XRD de la muestra CDC exfoliadas a diferentes temperaturas.

Tabla 10. Parámetros de red y grado de grafritización obtenidos del DRX.

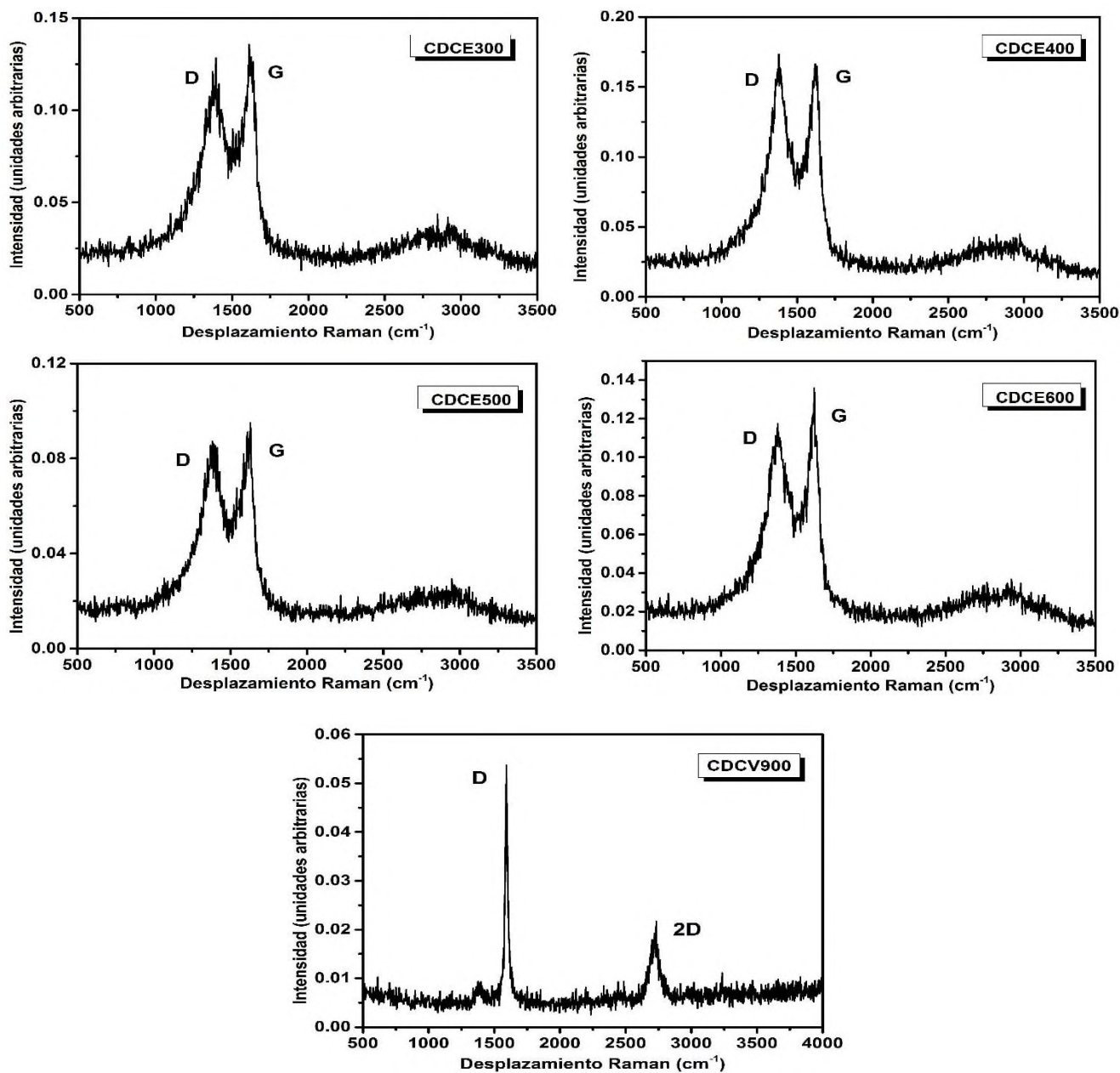
Muestra	Lc (nm)	La (nm)	q (%)	No. Láminas
CDCV	0.86	1.84	15.32	2.59
CDCE300	0.73	1.56	20.04	2.19
CDCE400	0.78	1.68	21.31	2.35

### 8.2.2 LONGITUD EQUIVALENTE EN EL PLANO

La Figura 35, muestra los análisis Raman para las muestras exfoliadas por el método de Hummers. Como se puede observar, el espectro Raman para la muestra de CDCV900 muestra la banda G y 2D más intensas que las muestras exfoliadas, estando ausente la banda D, indicándonos que la muestra es puramente cristalina. La presencia de la banda G es activa para carbonos grafiticos, y la banda D muestra los defectos estructurales, como se explicó en los resultados de los carbonos funcionalizados. Se observa también en los espectros Raman de las muestras exfoliadas que aumentan la temperatura, y tiende a presenciarse el incremento de la banda D y la poca presencia de la banda 2D, demostrando el desorden de las muestras, corroborando la información obtenida por el análisis de DRX. Para los materiales de carbono existe un factor importante a considerar, esto es, para determinar el defecto de las láminas de grafeno, que relaciona las intensidades  $I_D/I_G$  ya sea de enlaces C-C o de ciertos grupos superficiales químicos o físicos. La muestra CDCE400 tiene un valor mayor en la relación  $I_D/I_G$  con respecto a las otras muestras, mostrando una disminución de contenido de grafito en este material, por lo tanto, las muestras CDCE300, CDCE500 Y CDCE600 tienen un mayor contenido de grafito por lo que el material es menos defectuoso a esas temperaturas de exfoliado. Cabe resaltar que al existir una disminución en el contenido de grafito en la muestra CDCE400 esto puede indicar la presencia de restos del VC, Vanadio o en su defecto algún elemento o compuesto utilizado en el proceso de exfoliado (Gao *et al.*, 2015). En contraste con los datos obtenidos en las muestras funcionalizadas, tiende a verse la ausencia de grafito en la muestra CDCA400, deduciendo que a esta temperatura puede haber grupos funcionales que queden en la superficie de la muestra.

*Tabla 11. Valores obtenidos a partir de los espectros Raman de las muestras de carbono exfoliadas.*

MUESTRA	POSICION		FWHM		INTENSIDAD		$I_D/I_G$
	BANDA D	BANDA G	BANDA D	BANDA G	BANDA D	BANDA G	
CDCE300	1385.98	1617.31	238.44	85.94	0.085	0.092	0.92
CDCE400	1380.73	1616.53	204.87	78.26	0.125	0.124	1.01
CDCE500	1382.93	1614.44	215.69	84.50	0.061	0.062	0.99
CDCE600	1382.09	1617.31	221.61	78.15	0.086	0.092	0.94
CDCV900	1384.82	1592.43	0.0015	22.56	0.009	0.044	0.20



*Figura 35. Espectros Raman de las muestras de carbono derivadas del VC exfoliadas por el método de Hummers modificado a diferentes temperaturas.*

Como indicador de la ausencia de láminas de grafeno apiladas en la dirección c, para el caso de las muestras exfoliadas, es la anchura de la banda 2D ya que al parecer no tiene un componente doble. Por lo que, hay una relación en los resultados calculados para Lc en el análisis de DRX. Los espectros Raman para los carbones amorfos muestran características sobresalientes en las bandas D y G, un ajuste que se utiliza en estos materiales es el Lorenciano utilizado comúnmente para los

cristales y se utiliza en el grafito desordenado como en las muestras anteriores. Estos cálculos nos dan una relación entre la distribución de enlaces  $sp^2$  con diferentes tamaños de anillos como los pentágonos, hexágonos, estos datos son proporcionados por el incremento en el FWHM, como se muestra en la Tabla 11.

De acuerdo a los modelos de T&K y F&R se puede obtener  $L_a$  cómo se observan en la Tabla 12. De acuerdo al modelo de T&K, al aumentar la temperatura en las muestras exfoliadas estas tienden a disminuir y aumentar gradualmente el valor de  $L_a$ . Teniendo claro que el tamaño de cristales puede ser explicada mejor con los datos de XRD que la ecuación de T&K, ya que los datos que proporcionan los datos de XRD son para cristales más grandes y sobrestima los datos de  $L_a$  que tienen un efecto más dominante en los cristales más pequeños. Los datos calculados de  $L_{eq}$  son muy pequeños para todos los casos, debido a que tiene una fuerte relación en la banda 2D (tipo de hibridación  $sp^3$ ) el cual no siempre es visible en carbonos desordenados. Deduciendo que las muestras funcionalizadas crearon mayor desorden en el empaquetamiento grafitico que las muestras exfoliadas, siendo factor importante para la transferencia de carga.

*Tabla 12. Datos  $L_a$  y  $L_{eq}$  obtenidos por la espectroscopia Raman.*

	$L_a$		
	T&K	F&R	$L_{eq}$
CDCE300	5.35	1.22	4.20
CDCE400	4.89	1.28	0.70
CDCE500	5.02	1.26	0.67
CDCE600	5.28	1.23	1.00
CDCV900	24.79	0.57	11.42

### 8.2.3 QUÍMICA SUPERFICIAL

En la Figura 36, se tiene la muestra de CDC del carburo de vanadio y las cuatro muestras exfoliadas, observándose que hay diferentes grupos funcionales: C=C de los enlaces  $sp^2$  sin oxidar en  $1660\text{ cm}^{-1}$ , C-O vibracional en  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ , C-S de estiramiento en  $920\text{ cm}^{-1}$  debiéndose este enlace al posible paso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la reacción, grupos carboxilos COOH de estiramiento a  $1320\text{ cm}^{-1}$  y  $1730\text{ cm}^{-1}$ , C-O-C región del éter a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y Si-O 778 y  $692\text{ cm}^{-1}$  como impurezas de cuarzo en el proceso de obtención de CDC.

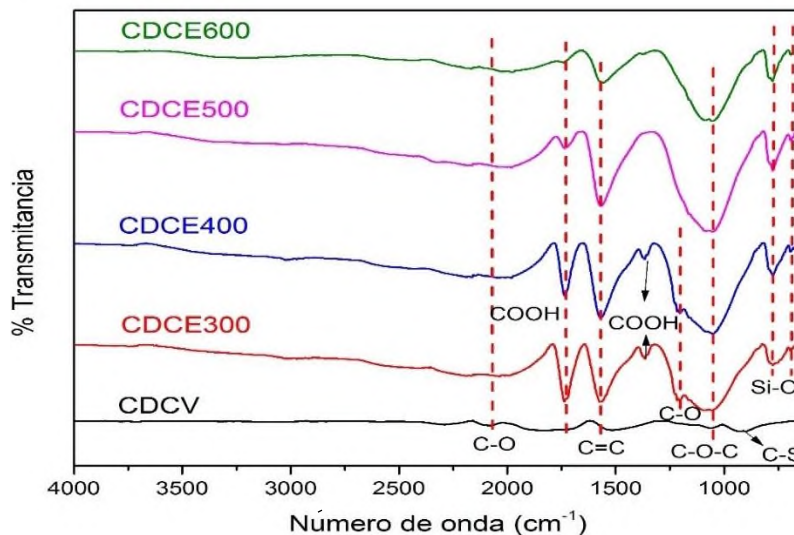


Figura 36. FTIR de los CDC exfoliados a diferentes temperaturas.

### 8.2.4 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL

En las muestras de carbono exfoliadas que se muestran en la Figura 37, se puede observar que se aproximan a la forma isotérmica del tipo I con un salto de histéresis del tipo H4 (como en las muestras de carbono funcionalizadas), debida a la condensación capilar de nitrógeno en los microporos, también sugiere la presencia de mesoporos incrustados en una matriz con poros mucho más pequeños.

La presencia de este tipo de histéresis está asociada con la forma de poros de hendidura no rígida, mientras el cierre de desorción se da en  $p/p_0 \approx 0.5$ . Es posible observar una adsorción más completa y más elevada de nitrógeno dándose a partir de  $p/p_0 \approx 0.4$ , este análisis se puede corroborar con la mayor presencia de microporos y los espacios vacíos se pueden derivar a una disminución de mesoporos que coexisten en las muestras. Tomando en cuenta que los datos de adsorción muestran una elevada área superficial, podría deberse a que el tiempo de adsorción de  $N_2$  cubrió la mayor parte de los espacios vacíos de la muestra de carbono, debido posiblemente a la ausencia de grupos funcionales que pudieran impedir el paso del gas  $N_2$ . Comparado con la isoterma del CDCV que también es del tipo I con un salto de histéresis del tipo H4, teniendo en cuenta que la adsorción de  $N_2$  se da a  $p/p_0 > 0.96$ , este dato se ve reflejado en el área superficial de las muestras. Cabe resaltar que, al aumentar el tiempo de exfoliación de las muestras, estas tienden a ser más anchas y al mismo tiempo aumentan la adsorción de las mismas, como se muestran en la

Tabla 13, donde la muestra CDCV900, presenta un área superficial de 1260 m<sup>2</sup>/g pero al someterlo al proceso de exfoliado se ve una disminución del área superficial desde 701 m<sup>2</sup>/g y va aumentando gradualmente mientras se eleva la temperatura de exfoliado, llegando a obtener hasta 1988.81 m<sup>2</sup>/g.

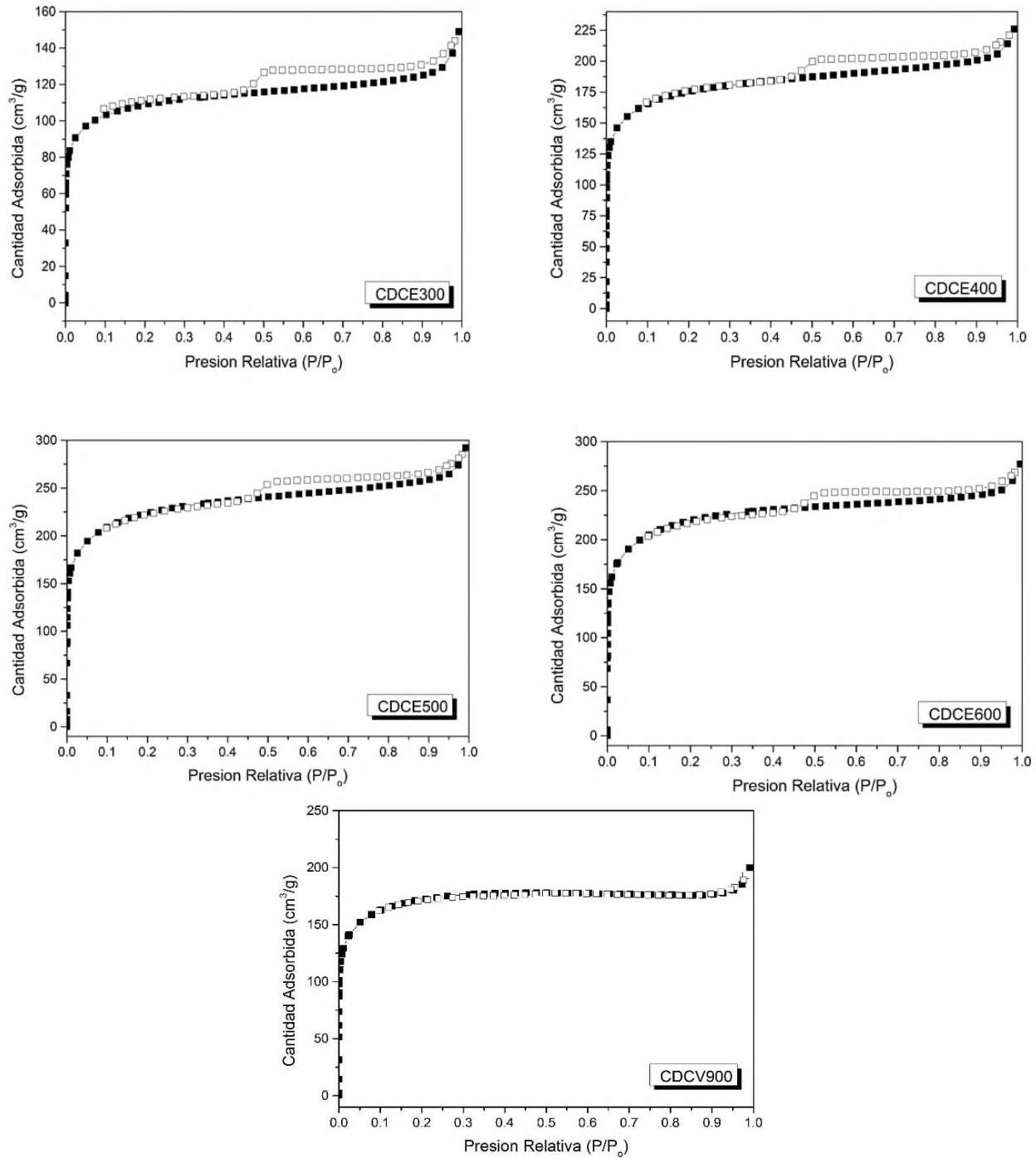


Figura 37. Isothermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de carbono exfoliadas del CDCV.

Los resultados de BET y el volumen de poro de las muestras de carbono exfoliadas se muestra en la Tabla 13, donde las áreas superficiales son inferiores a las funcionalizadas, se ve una disminución en la capacitancia en estas muestras por el hecho de que existe ausencia de grupos funcionales que pudieron beneficiar a la solvatación de los iones en el electrolito, al igual se observa que el volumen de poro de las muestras de carbono exfoliadas es menor que las muestras funcionalizadas, esto se traduce en un almacenamiento de energía menos eficiente que en las muestras funcionalizadas.

*Tabla 13. Datos de área superficial y volumen total de poro para las muestras de carbono exfoliadas.*

MUESTRA	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{tot}$ ( $cm^3/g$ )
CDCV900	1260.47	0.3081
CDCE01	701.90	0.2282
CDCE02	1135.36	0.3471
CDCE03	1658.77	0.4489
CDCE04	1988.71	0.4216

### 8.2.5 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

En la distribución de tamaño de poro en las muestras exfoliadas también se considerarían con alta microporosidad como en las muestras funcionalizadas. Si realizamos una ampliación de la Figura 38, en los parámetros de 2 a 5 nm, podemos observar la zona de mesoporosidad a la cual, al incrementar la temperatura, la red porosa provoca la limitación al acceso de las moléculas de nitrógeno en los materiales de carbono. Cabe resaltar, que de acuerdo con las muestras exfoliadas hay un incremento en la zona de mesoporosidad en comparación con las muestras funcionalizadas, esto con referencia a las muestras BET antes mostradas.

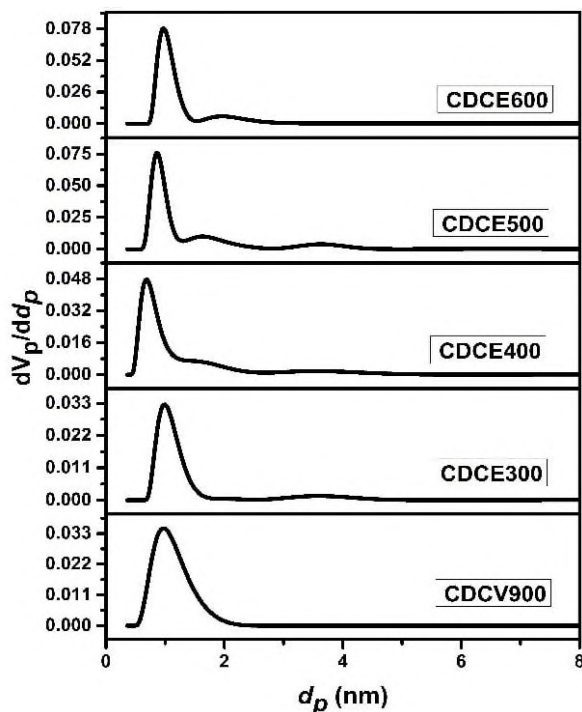


Figura 38. Distribución de Tamaño de poro de las Muestras de Carbono exfoliadas derivadas del VC.

### 8.2.6 CÁLCULO DE CAPACITANCIAS POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA ( $C_{cv}$ )

A continuación, en la Figura 39, se puede observar los diagramas obtenidos a partir de la técnica de Voltametría cíclica para las muestras de carbono exfoliadas en comparación con la del carbono sin ningún tratamiento. Todos los voltagramas presentan un comportamiento capacitivo. La forma elíptica de los voltagramas está asociada al pH del electrolito como en los voltagramas de las muestras funcionalizadas, a diferencia de las muestras funcionalizadas en estas muestras exfoliadas se puede observar que es lo contrario a las antes mencionadas debido a que a mayores velocidades de barrido los voltagramas se abren cada vez más. En la muestra CDCE500 se puede ver como a la velocidad de barrido de 500 mV/s hay mayor tiempo de reacomodo de los iones del electrolito en la interface carbono-electrolito. Esto puede deberse a la cantidad de mesoporos que tiene debido a que el proceso de exfoliado separa aún más las láminas de grafeno creando así un volumen de poro mayor que los funcionalizados. Al igual que las muestras de carbono funcionalizadas, en la Tabla 14 se muestra las capacitancias de las muestras de carbono exfoliadas a diferentes velocidades de barrido. Cabe resaltar que las muestras a menores velocidades de barrido aumentan su capacitancia, observándose claramente que la muestra CDCE500 aumenta considerablemente su capacitancia en velocidades de barrido de 3 y 5 mV/s que la muestra de CDCE600. Esto se corrobora en la Figura 39, el cual podemos observar que los voltagramas son más anchos en la muestra CDCE500 que en la muestra CDCE600.

*Tabla 14. Capacitancias de los carbones exfoliados a diferentes velocidades de barrido.*

Muestras	Temperatura	1	3	5	10	20	50	100	200	500
	°C	mV/s								
CDCV	900	379.60	309.56	188.93	128.00	119.27	32.07	21.27	7.94	2.16
CDCE300	300	177.08	159.84	171.53	130.18	84.56	11.85	2.86	0.17	0.09
CDCE400	400	422.14	334.03	209.46	47.56	24.43	31.45	9.47	10.19	4.95
CDCE500	500	432.5	438.13	327.31	152.12	13.925	31.29	8.66	2.40	2.84
CDCE600	600	753.21	423.25	301.65	193.85	172.01	78.71	38.78	20.74	9.33
		F/g								

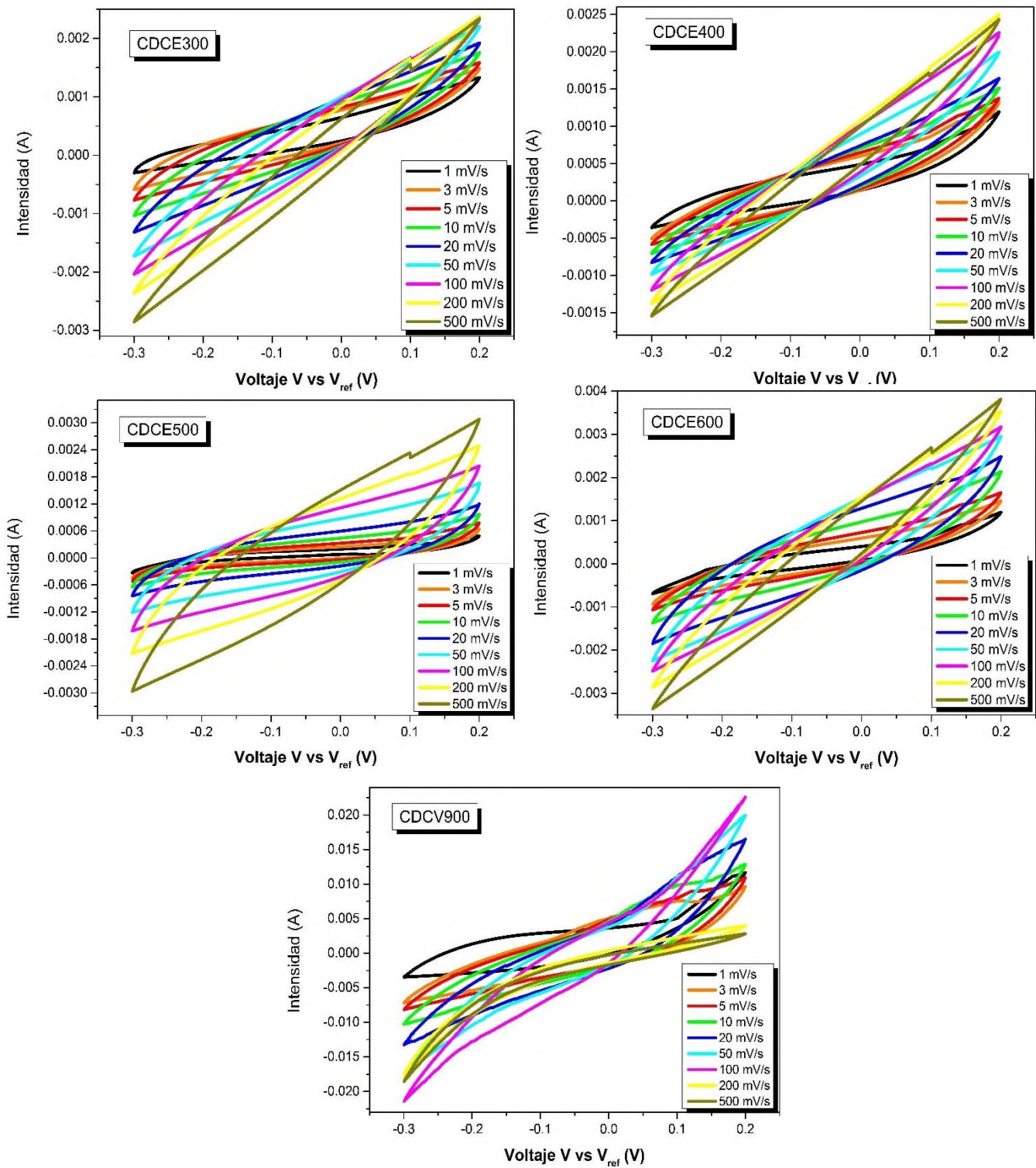


Figura 39. Voltagramas de las muestras de carbono exfoliadas vs Carbono sin ningún tratamiento a diferentes velocidades de barrido.

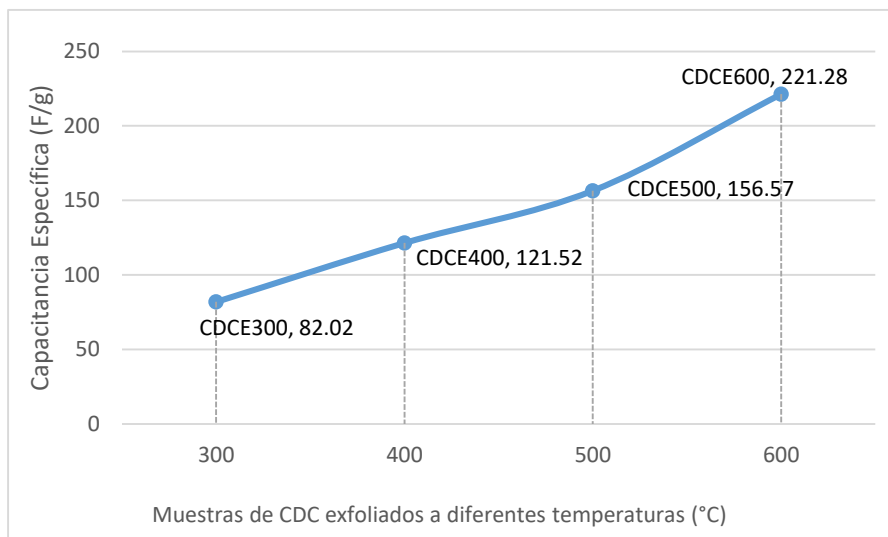


Figura 40. Capacitancias totales de las muestras de carbono exfoliadas.

Las muestras exfoliadas, mostraron una capacitancia menor que la capacitancia obtenida en la muestra funcionalizada CDCA600, la que alcanzó el valor de 226.34 F/g, como se muestra en la Figura 25, mientras que la muestra CDCE600 sólo logro 221.28 F/g, como se corrobora en la Figura 40. Esto se puede atribuir a la deficiencia de grupos funcionales que posee los materiales de carbono exfoliados provocando así, que los iones solvatados no se adhirieran completamente en la capa de carbono nanoestructurado y en la transferencia de carga de los mesoporos a los microporos, como menciona (Thomberg *et al.*, 2010).

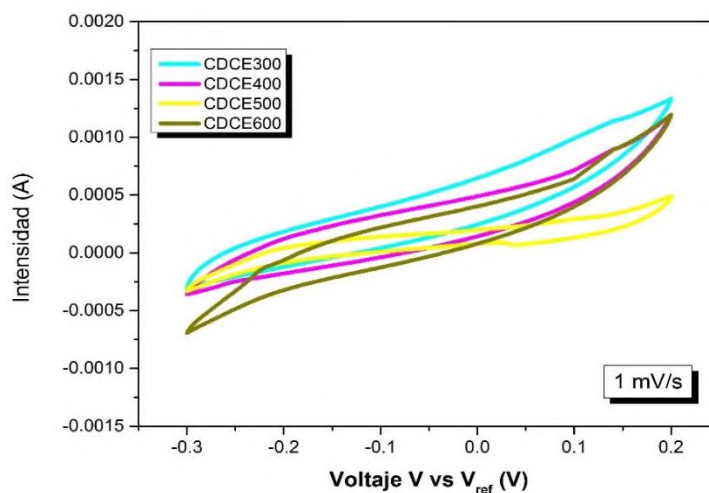


Figura 41. Comparativa de las muestras de carbono sin tratamiento, activadas con KOH y exfoliadas del CDC del VC.

Al realizarse un comparativo de las muestras de carbono exfoliadas a una velocidad de barrido de 1 mV/S, se puede observar que la anchura de los voltogramas tiende a disminuir, como se observa en la Figura 41, esto conforme aumenta la temperatura de exfoliación de las muestras de carbono. A diferencia de las muestras funcionalizadas a 1 mV/s el cual se refleja que al aumentar la anchura de los voltogramas conforme a la temperatura de funcionalización aumenta, se ve reflejado una alta capacitancia por lo que, en caso contrario con los voltogramas a 1 mV/s de las muestras exfoliadas la anchura es a la inversa, ya que, al aumentar la temperatura de exfoliación estas tienden a volverse menos anchas pero la capacitancia se incrementa. Por lo que, este incremento en la capacitancia suele deberse a el pH del electrolito o ciertos grupos funcionales que se hayan formado a 600 °C y a su vez adherido con mayor facilidad los iones en la superficie del electrodo, estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura (Thomberg *et al.*, 2010).

### 8.2.7 CÁLCULO DE CAPACITANCIA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA ( $C_{IE}$ )

La Figura 42, muestra los diagramas de Nyquist para las muestras exfoliadas, en la primera mitad del círculo implica la resistencia de transferencia de carga y la línea vertical indica el comportamiento puramente capacitivo. Mediante la comparación de los espectros, es claro que los electrodos de las muestras exfoliadas mostraron mayor resistencia interna que se demuestra por la aparición de un semicírculo en la CDCE400.

Sin embargo, la resistencia interna de los electrodos después de varios ciclos se redujo drásticamente. La resistencia interna se volvió extremadamente baja en comparación con la de otros electrodos. Como se puede observar los electrodos exfoliados mostraron baja resistencia y esto es gracias a la generación de nuevos sitios de adsorción de los iones del electrolito.

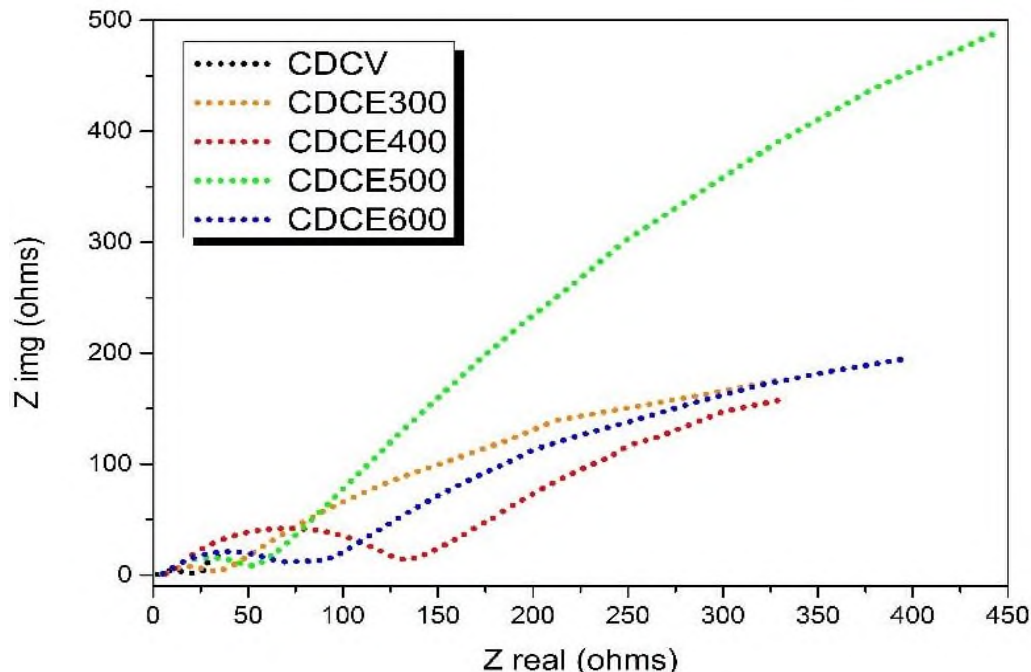
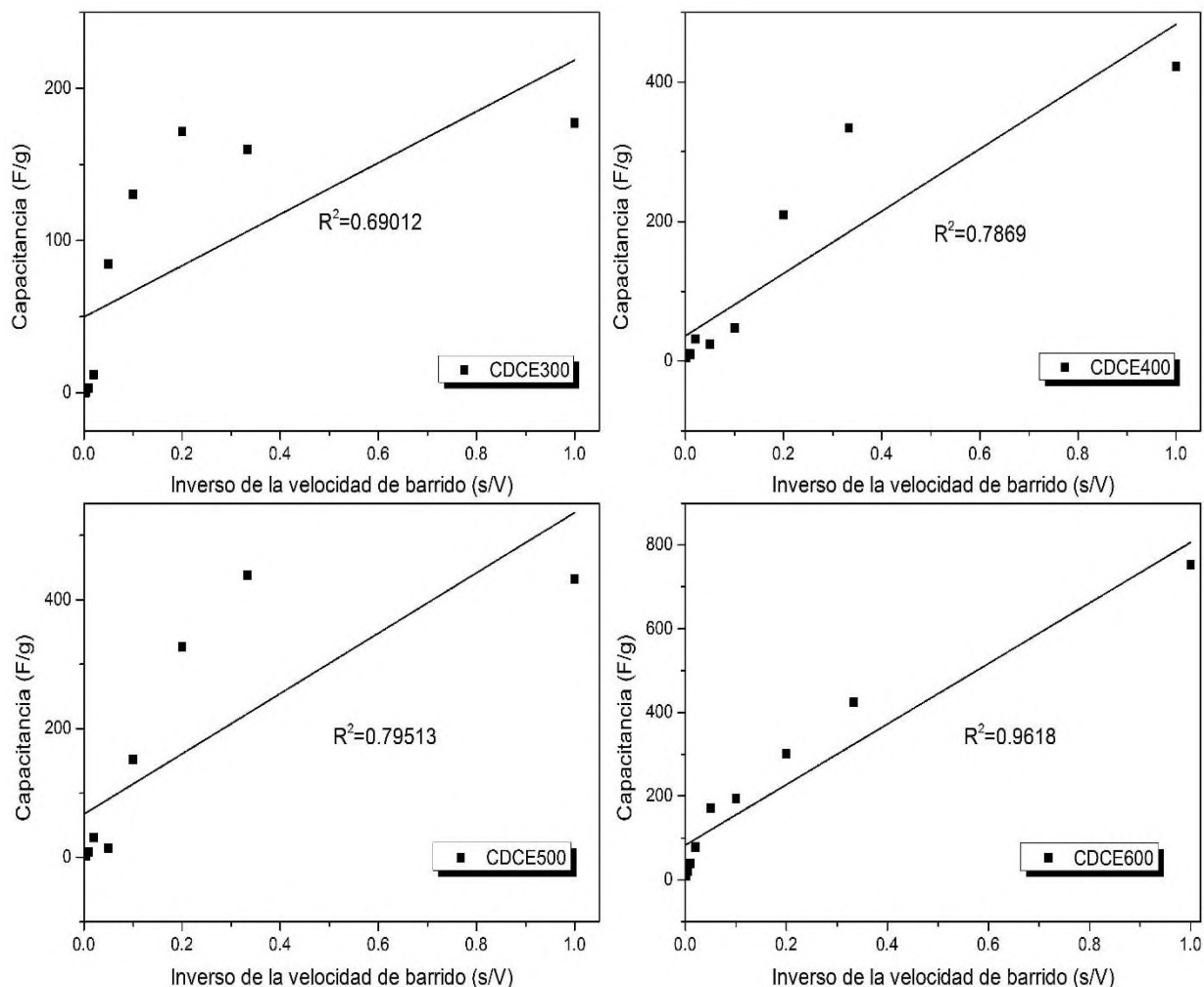


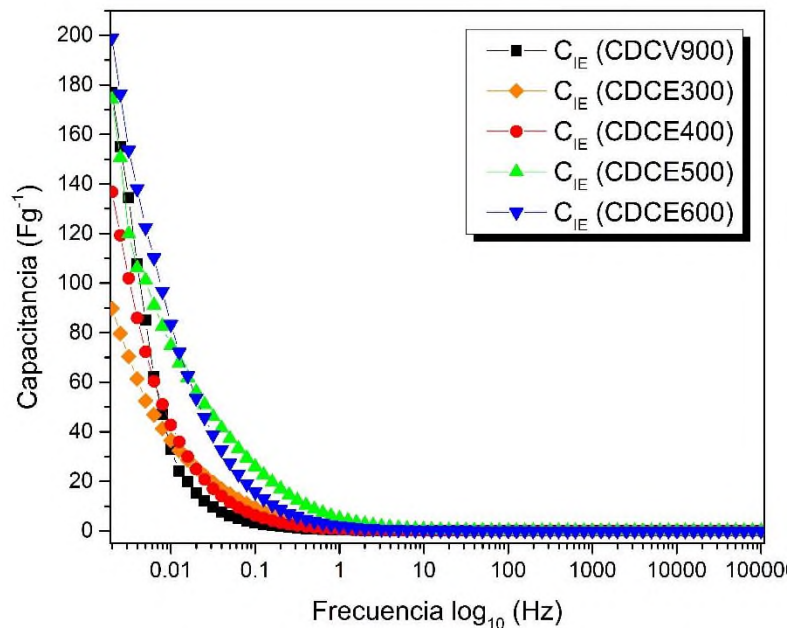
Figura 42. Grafica de Nyquist para las muestras de carbono derivadas del VC exfoliadas.

En la Figura 43 se presenta el comportamiento de las muestras de carbono exfoliadas con respecto a la muestra de carbono obtenida del VC; indicando en la muestra CDCE600 la presencia de un fenómeno cinético de los iones en la interfase, teniendo el valor más alto en la  $R^2=0.9618$  en la regresión lineal simple. No obstante, en las muestras CDCE300, CDCE400 y CDCE500 se puede observar que no existe dependencia de la linealidad habiendo un fenómeno totalmente cinético en la interfase ion-electrodo.



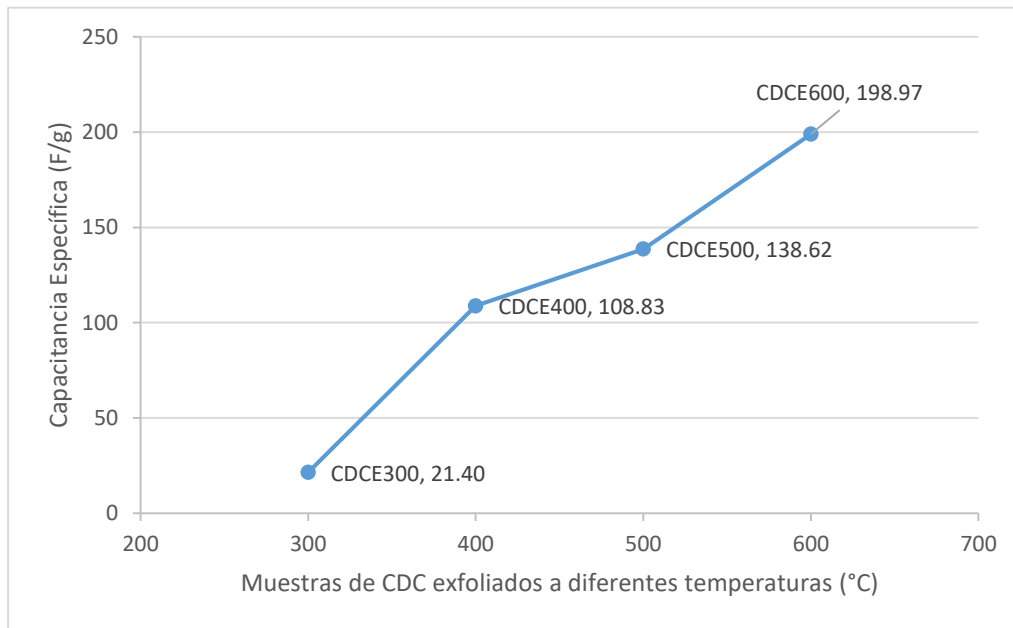
**Figura 43. Capacitancias vs Inverso de la velocidad de barrido de las muestras de carbono exfoliadas.**

En la Figura 44, se puede observar el comportamiento capacitivo de las diferentes muestras exfoliadas. Una de las partes notables de este comportamiento es que, a frecuencias mayores a 1 Hz, hay una gran caída en los valores de capacitancia, a partir de 0.003 a 1 Hz, siendo frecuencias más bajas que las descritas por (Chmiola, *et al.*, 2006; Thomberg *et al.*, 2010) utilizando CDC, debiéndose posiblemente al método de obtención de los carbones o en su defecto a el tratamiento que se les dieron a estas muestras. Por lo que, todas las curvas caen a la misma frecuencia, excepto la muestra CDCE600 que también se logra extender un poco más que las demás muestras de carbono exfoliadas.



**Figura 44.** Valores de Capacitancia en función de la Frecuencia para las muestras de carbono activadas.

También en las muestras de carbono exfoliadas se recalcularon los valores de capacitancia con los datos de IE; por lo que, comparándolas con las capacitancias obtenidas en las pruebas de voltametría cíclica se puede ver valores de capacitancia más bajos que los calculados por voltametría cíclica. Estos datos obtenidos de las dos pruebas electroquímicas, se pueden tomar como buenos resultados y que demuestran un buen desempeño, ya que es posible que haya habido un proceso no farádico, debido a las condiciones en las que se exfoliaron los materiales de carbono obtenidos de CDC. También se puede tomar en cuenta el tipo de electrolito utilizado al momento de hacer las pruebas electroquímicas como lo menciona Kularatna, 2015. Estos valores recalculados con los datos de IE se observa en la Figura 45.



**Figura 45. Capacitancias por impedancia electroquímica de las muestras de carbono exfoliadas.**

Los datos de IE pueden dar información de los valores de energía máxima gravimétrica ( $E_{max}$ ) y la densidad de poder máximo ( $P_{max}$ ), para obtener el diagrama de Ragone. Como se puede ver en la Figura 46, se gráfica la densidad de poder (W/kg) con respecto a la densidad de energía (Wh/kg). A continuación, se observa que las muestras de carbono tanto activadas como exfoliadas presentan una densidad de poder mayor con respecto a la densidad de energía que es menor, esto puede deberse a la configuración que se le da a los electrodos, debido a que por su composición, espesor, solución electrolítica e incluso la misma configuración del EDLC (Fernández *et al.*, 2008), puede afectar el rendimiento del mismo, dejando una densidad de energía tan baja como muestra la Figura 46.

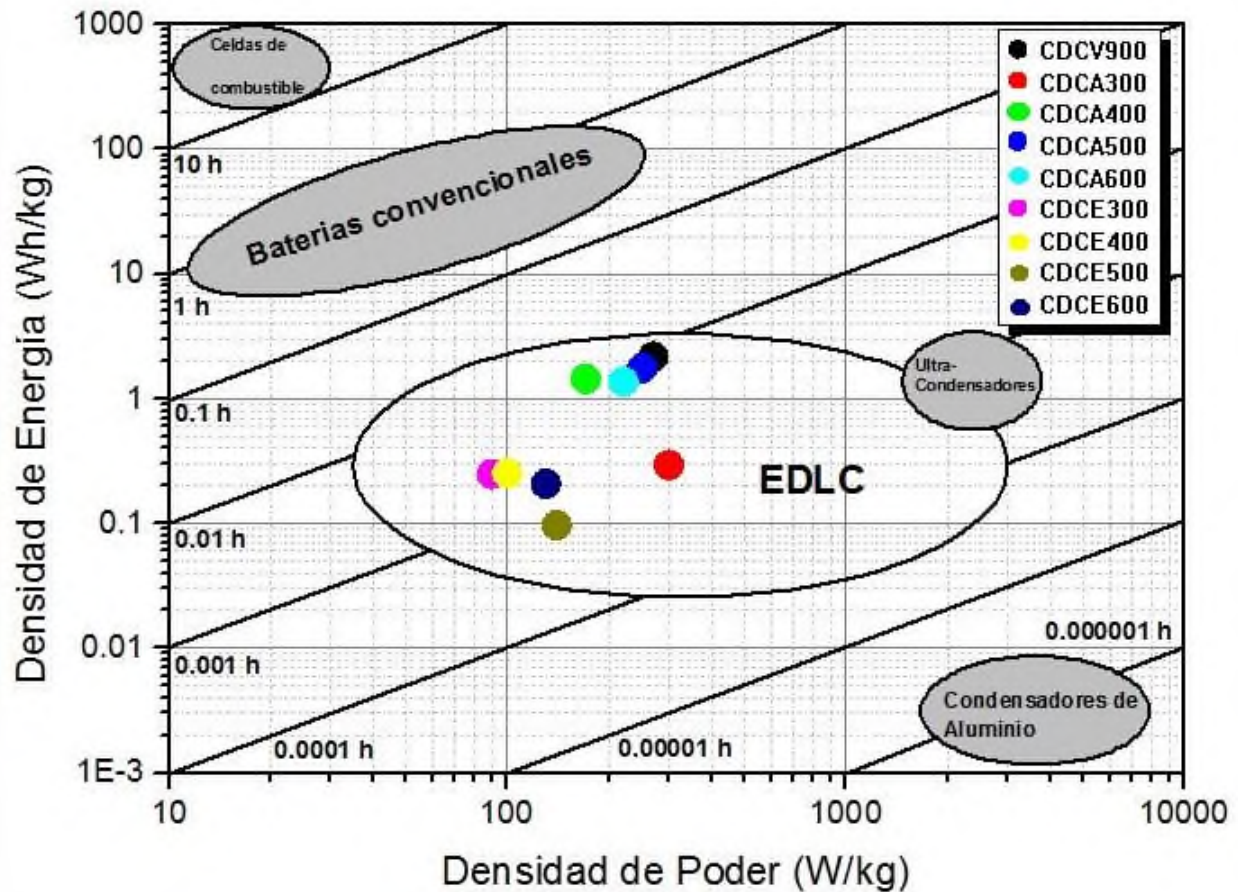
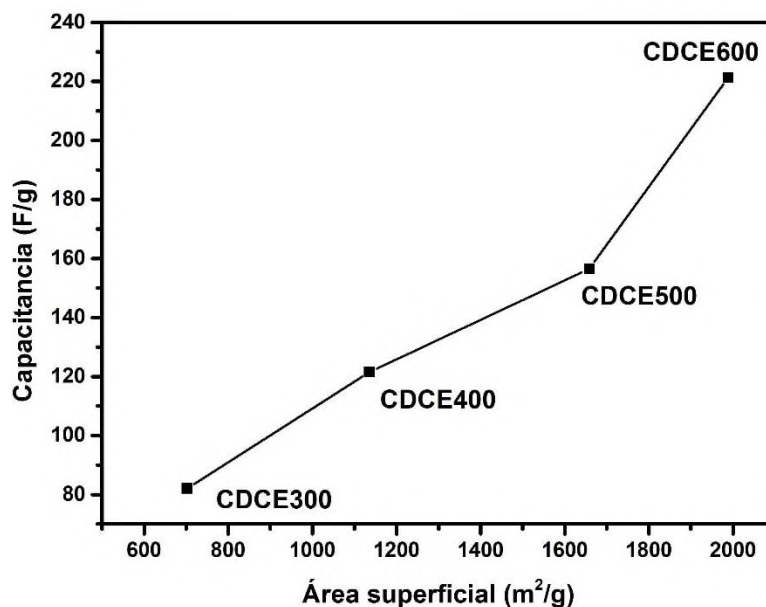


Figura 46. Diagrama de Ragone de las muestras de carbono activadas y exfoliadas.

### 8.2.9 EFECTO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TEXTURALES SOBRE LA CAPACITANCIA

En la Figura 47, se graficó la capacitancia con respecto al área superficial de las muestras exfoliadas observándose que existe una relación de la capacitancia contra el área superficial, esto debido a que al aumentar la temperatura de exfoliación aumenta el área superficial y así mismo, la capacitancia tiende a incrementar, este resultado concuerda con las muestras funcionalizadas que entre mayor área superficial exista mayor carga se puede depositar en la superficie de la muestra (Centeno & Stoeckli, 2006), claro está, que esto podría depender de grupos funcionales oxigenados que podrían coexistir a los 600 °C beneficiando así el incremento de la capacitancia teniendo relación con el área superficial de las muestras.

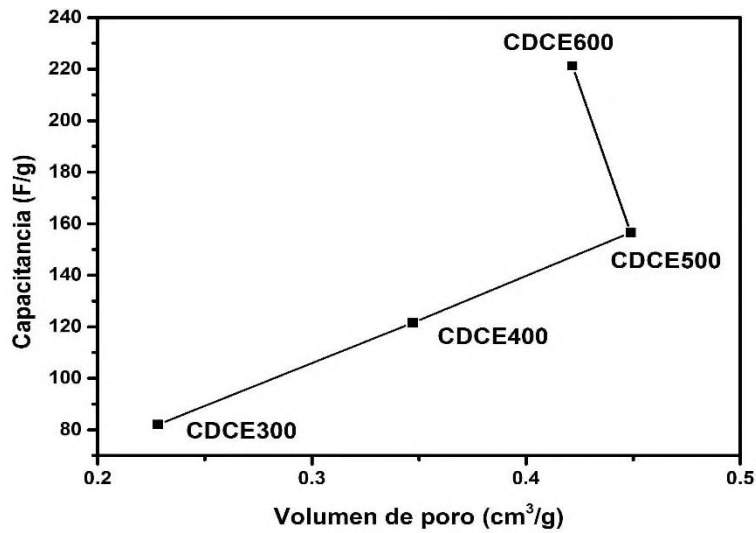


*Figura 47. Relación de la capacitancia en función del área superficial.*

Uno de los principales factores para que la capacitancia sea elevada en cada muestra, es la existencia de poros más grandes para que los iones migren con mayor facilidad y puedan ser introducidos en los microporos. Cabe resaltar que una muestra donde existan sólo mesoporos no va almacenar tanta carga, como se mencionó anteriormente, ya que se necesita de microporos para almacenar la mayor parte de energía, es por eso, que se necesita una mezcla de ambos para que los mesoporos ayuden a la mayor transferencia de carga y los microporos a la adherencia de los iones ocupando la mayor parte de los espacios vacíos (Frackowiak y Béguin, 2001). Prueba de lo mencionado anteriormente es la Figura 48, la cual muestra la relación que existe entre el volumen de poro en función con la capacitancia, debido a que entre mayor sea el volumen de poro que en este caso es la mesoporosidad que existe en las muestras, se ve un incremento de la capacitancia.

Si se considera que hay un ligero decremento en el volumen de poro en las muestras CDCE500 y CDCE600, se puede corroborar estos datos en la Tabla 14, la cual, la muestra CDCE500 a velocidades de barrido de 3 y 5 mV/s existe un incremento en la capacitancia en comparación con la muestra CDCE600. Tomando en cuenta que la muestra exfoliada a 600 °C tiene un volumen de poro menor a la muestra de 500 °C, se consideraría que el aumento de la capacitancia se pudo haber generado a partir de grupos funcionales oxigenados que quedaron

atrapados en los mesoporos, induciendo así el paso de los iones y la adsorción de los mismos en los microporos.



*Figura 48. Relación de la capacitancia con el volumen de poros.*

## 9. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis se ha demostrado que el material de carbono a partir del VC, ofrece características propias para los llamados condensadores electroquímicos de doble capa. De acuerdo al método de obtención por reacción de cloración del VC a 900°C, nos ofreció cierta porosidad que pudo favorecer en el almacenamiento de energía. No obstante, se optimizó el proceso de la muestra obtenida, es decir, se funcionalizaron y exfoliaron para darle cierta característica y con ello favorecer el paso de energía y al mismo tiempo almacenarla.

De acuerdo con los datos obtenidos en el estudio de difracción de rayos X, el carbono a partir del VC mostró que está constituido primordialmente de carbono desordenado con pequeños dominios grafiticos, mostrando valores de  $L_a$  de 1.84 nm en un tiempo de reacción de 60 min, con un empaquetamiento de láminas de grafeno aproximadamente 2.59 nm, la presencia de carbono desordenado como estructura principal de estas muestras, fue confirmada por los resultados derivados de los análisis de la espectroscopia Raman que han mostrado las bandas típicas de materiales de carbono desordenados.

El área superficial de la muestra VC fue de 1260.47 m<sup>2</sup>/g, siendo el tiempo y la temperatura indicadores de una buena extracción del carbono; corroborado en los difractogramas, los cuales muestran que el carbono se obtuvo exitosamente sin quedar rastros de Vanadio. Teniendo en cuenta el análisis de adsorción/desorción que se le realizó a la muestra obtenida de VC, se obtuvieron isotermas de tipo I con histéresis tipo H4, indicando que la muestra consiste en microporos dentro de mesoporos más largos.

Las muestras de carbono obtenidas del VC se dividieron en dos partes. Como se mencionó en los resultados, los análisis de adsorción/desorción de nitrógeno mostraron isotermas de tipo I con histéresis tipo H4 para los materiales funcionalizados, indicando que las muestras consisten en un arreglo de microporos dentro de mesoporos más largos con valores de área que van de 702 m<sup>2</sup>/g a 1488 m<sup>2</sup>/g. Mientras las muestras exfoliadas también son del tipo I con un lazo de histéresis del tipo H4, por lo que, al aumentar el tiempo de exfoliación de las muestras, estas tienden a ser más anchas y al mismo tiempo aumentan la adsorción de las mismas con valores de área entre 702 m<sup>2</sup>/g a 1988 m<sup>2</sup>/g. Mostrando que los grupos funcionales afectan la adsorción de N<sub>2</sub> que en las muestras exfoliadas, siendo los grupos funcionales un factor importante para el transporte de carga (energía)

que las muestras exfoliadas no pudieron obtener en su totalidad, teniendo áreas superficiales elevadas.

Tomando en cuenta los procesos farádicos (reacción óxido-reducción) que se necesitaban en el transporte de carga, una parte se funcionalizó con agente químico KOH, para obtener una gran cantidad de microporos y mesoporos, beneficiando a estos materiales como se observa en la sección 8.1.6, la cual, las muestras CDCA500 y CDCA600 tuvieron la misma capacitancia a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Por otra parte, la muestra CDCE600 que se exfolio por el método de HUMMERS modificado, tomo una mayor capacitancia en comparación con las de bajas temperaturas y con las muestras funcionalizadas mencionadas anteriormente, debiéndose esta capacitancia al área superficial que fue de 1988 m<sup>2</sup>/g a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Siendo que, a velocidades de barrido bajas los iones del electrolito tienden a adherirse a la pared del electrodo con mayor fluidez debido a la cantidad de mesoporos, sin embargo, las muestras CDCA500 y CDCA600 obtuvieron un 7% de menor capacitancia y esto fue por la cantidad de microporos embebidos en los mesoporos pero aun así, los grupos funcionales ayudaron al transporte de los iones para dar una capacitancia aproximada a la muestra CDCE600.

Los datos de capacitancia que proporcionaron las muestras tanto funcionalizadas como exfoliadas mediante los procesos electroquímicos (voltametría cíclica e impedancia electroquímica), mostraron que pudieron haber mejorado debido a que la composición del electrodo, el espesor del electrodo, la cantidad de material activo y el electrolito. Pero, también se observa una mejor transferencia de carga de energía para las muestras funcionalizadas que en las exfoliadas, provocando en estas últimas una resistencia al paso de corriente. Ya que, como menciona (Kularatna, 2015), el electrolito es factor principal para esa transferencia de carga, sin embargo, se utilizó un electrolito acuoso de KOH 2 M volviendo estable a estos dispositivos en un rango de 0.6 a 1 V. Por lo tanto, para trabajos a futuro se podría utilizar un electrolito orgánico o un líquido iónico, y con ello, ver un mayor almacenamiento de energía y transferencia de carga en estos dispositivos.

## 10. REFERENCIAS

1. Ammar, A., Al-Enizi, A. M., AlMaadeed, M. A., Karim, A. (2016). Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 9(2), pp 274–286.
2. Bai, H., Li, C., Shi, G. (2011). Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Advanced Materials*, Vol. 23(9), pp 1089–1115.
3. Baraton, M. Isabelle., Uvarova, Irina V. (2001). *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, Nato Science Serie, Vol. 16, pp 289-296.
4. Béguin, François., Presser, Volker., Balducci, Andrea and Frackowiak, Elzbieta. (2014). “Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors.” *Advanced Materials*, Vol. 51. Retrieved September 1, pp 2219-2251.
5. B. C. Brodie. (1859). On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. London.*, pp 249-259.
6. Brunauer, S. Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers; *Journal of the American Chemical Society*; pp 309-319.
7. Centeno, T. A., Stoeckli, F. (2006). The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons. *Electrochimica Acta*, Vol. 52(2), pp 560–566.
8. Charlier, J. C., Gonze, X., Michenaud, J. P. (1994). First-Principles Study of the Stacking Effect on the Electronic Properties of Graphite (s). *Carbon*, Vol. 32(2), pp 289–299.
9. Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, Vol. 64(1), pp 225–229.
10. Chmiola, J., Yushin, G., Dash, R., Gogotsi, Y. (2006). Effect of Pore Size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *Journal of Power Sources*, Vol. 158, pp 765-772.
11. Dall’Agnese, Y., Lukatskaya, M. R., Cook, K. M., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2014). High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte. *Electrochemistry Communications*, Vol. 48, pp 118–122.

12. Díaz del Castillo Rodríguez, Felipe. (2012). Introducción a los nanomateriales. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), Departamento de Ingeniería, pp. 1-76.
13. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. (1999). Nanotechnology in Carbon Materials. In G. Timp (Ed.), Nanotechnology (pp. 285–329). New York, NY: Springer New York.
14. Fernández, J. A., Arulepp, M., Leis, J., Stoeckli, F., Centeno, T. A. (2008). EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. *Electrochimica Acta*, Vol. 53(24), pp 7111–7116.
15. Fernández, P. S. (2011). Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno. Universidad de Oviedo. Tesis doctoral. pp 150.
16. Ferrari, A. C., J. Robertson. (2000). “Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon”. *Physical Review*. Vol. 61(20): pp 14095–14107.
17. Ferrari, A., J. Robertson. (2001). “Resonant Raman Spectroscopy of Disordered, Amorphous, and Diamondlike Carbon”. *Physical Review*. Vol. 64(7): pp 075414-1-075414-13. Retrieved July 12, 2014
18. Ferrari A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. Vol. 143, pp 47–57.
19. Fisher, J.E.; (2006); Carbon nanotubes: structure and properties; *Nanomaterials handbook*; Editor: Y. Gogotsi; CRC Press; Boca Raton Florida; pp 69.
20. Fitzer, E., Köchling, K. H., Boehm, H. P., Marsh, H., (1995), “Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid.” *Journal of Pure & Applied chemistry*, Vol. 67(3), pp 473–506.
21. Frackowiak, E., Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, Vol. 39(6), pp 937–950.
22. Franklin, R. E. (1951). “Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons.” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 209(1097), pp 196–218. Retrieved August 6, 2014.

23. Gabriela Ramos, Silvina., (2013). ELECTRODOS DE TECNOLOGÍA AVANZADA PARA SISTEMAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, pp 1-235.
24. Gao, P.-C., Tsai, W.-Y., Daffos, B., Taberna, P.-L., Pérez, C. R., Gogotsi, Y., Favier, F. (2015). Graphene-like carbide derived carbon for high-power supercapacitors. *Nano Energy*, Vol. 12, pp 197–206.
25. García B., Deborah. (2013). Lo extraordinario de lo ordinario (parte II): grafito. Recuperado de <http://dimetilsulfuro.es/2013/02/12/lo-extraordinario-de-lo-ordinario-parte-ii-grafito/>.
26. García Martínez, V. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo, (Tesis de Master), España: Universidad de Oviedo. pp 63.
27. González-García, P., Urones-Garrote, E., Del Corro, E., Ávila-Brandé, D., Otero-Díaz, L. C. (2013). The production of carbon particles of different shapes produced by the chlorination of  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . *Carbon*, Vol. 52, pp 90–99.
28. H. Kalinke, Adir., G. Zarbin, J., (2014), Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em electro-oxidação de álcoois, *Química Nova*, Vol. 37(8), pp 1289–1296.
29. Hernández M, Virginia; Bonilla P, A. (2012). Lignocellulosic Precursors used in the Synthesis of Activated Carbon-Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, INTECH, pp 92.
30. Hummers WS, Offeman RE. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80(6), pp 1339.
31. Hurtado, F. (5 de Junio de 2015). *Factron*, S. A. Obtenido de <http://www.factron.es/es/>.
32. Iijima, S.; (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Vol. 354, pp 56 – 58.
33. Jänes, A., Thomberg, T., Lust, E. (2007). Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide. *Carbon*, Vol. 45(14), pp 2717–2722.

34. Kabiri, S., Tran, D. N. H., Altalhi, T., Losic, D. (2014). Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal. *Carbon*, Vol. 80, pp 523–533.
35. Katcho, N. A., Urones-Garrote, E., Ávila-Brandé, D., Gómez-Herrero, A., Urbonaité, S., Csillag, S., Otero-Díaz, L.C. (2007). Carbon hollow nanospheres from chlorination of ferrocene. *Chemistry of Materials*, Vol. 19(9), pp 2304–2309.
36. Kularatna, N. (2015). Rechargeable Batteries and Supercapacitors. *Energy Storage Devices for Electronic Systems*, pp 53.
37. Kurzweil, P., Sciences, A. (2009). *Electrochemical Double-Layer Capacitors*. University of Applied Sciences, Elsevier, Vol. 1, pp 608-633.
38. Lam, P. T. I., Law, A. O. K. (2016). Crowdfunding for renewable and sustainable energy projects: An exploratory case study approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 60, pp 11–20.
39. Mao, Q. (2016). Recent developments in geometrical configurations of thermal energy storage for concentrating solar power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 59, pp 320–327.
40. Martín González, Roberto., (2011). Funcionalización de nanomateriales de carbono: Propiedades optoelectrónicas de nanotubos de carbono y aplicaciones de nanopartículas de diamante en catálisis y biocatálisis. Tesis doctoral, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALÉNCIA, pp 1-307.
41. Mateo Alonso, A.; Tagmatarchis, N.; Prato, M.; (2006); *Fullerenes and their derivatives; Nanomaterials handbook*; Editor: Y. Gogotsi; Chemical Rubber Company Press; Boca Raton Florida; pp 29.
42. May, P. W. (2000). Diamond thin films: a 21st-century material. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 358(1766), pp 473-495.
43. Méndez Medrano, M. Guadalupe., Rosu, H. C., Torres González, L. A., (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono, *Universidad de Guanajuato*, Vol. 22, pp 20–23.

44. Nikitin, A., Gogotsi, Y. (2004). Nanostructured carbide-derived carbon. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. X, pp 1–22.
45. Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, Vol. 490, pp 192-200.
46. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, Vol. 306(5696), pp 666–669.
47. Oscanoa, A. M. (18 de mayo de 2011). scribd.com. Recuperado el 15 de febrero de 2014, de <http://es.scribd.com/doc/55759575/Manual-Del-Carbon-Activado>
48. Pérez., T. (2014). Aplicación De La Técnica Espectroscopía De Impedancia Electroquímica (Eis) En El Estudio De La Corrosión Del Acero De Refuerzo Embebido En Concreto. Programa de Corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche. pp 1–29.
49. Piratoba Morales, Ulises., Mariño Camargo, Álvaro., Olaya Flóres, John Jairo. (2010). Impedancia electroquímica – Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes, *DYNA*, Vol. 77(164), pp 69–75.
50. Portet, C., Kazachkin, D., Osswald, S., Gogotsi, Y., Borguet, E. (2010). Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons. *Thermochimica Acta*, Vol. 497(1–2), pp 137–142.
51. Presser, V., Heon, M., Gogotsi, Y. (2011). Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, Vol. 21(5), pp 810–833.
52. Ravi, S., Vadukumpully, S. (2015). Sustainable carbon nanomaterials: Recent advances and its applications in energy and environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4(1), pp 835–856.
53. Reich, Stephanie., Christian Thomsen. (2004). “Raman Spectroscopy of Graphite.” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, Vol. 362(1824), pp 2271–88.
54. Reinoso, F. (2005). Carbon activado: estructura, preparación y aplicaciones. *Revista Uniandes*, pp 66-69.

55. Robau Sánchez, A. J. (2006). Síntesis de Tamices Moleculares de carbón a partir de materiales lignocelulósicos. Tesis de Doctorado. México: CBI, UAM-A. pp 1-59.
56. Rodríguez, G., Claramaría., Vasilievna, K., Oxana. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierías, Vol. 11(38), pp 17–23.
57. Salazar Gómez, A. J. (2009). Fundamentos de circuitos (Segunda ed.). Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Ediciones Uniandes, pp 235.
58. Schüth, F., Sing, K. S. W., Weitkamp, J. (2013). Handbook of porous solids. Journal of Chemical Information and Modeling, Vol. 53(9), pp 1689–1699.
59. Seah, C.-M., Vigolo, B., Chai, S.-P., Mohamed, A. R. (2016). Mechanisms of graphene fabrication through plasma-induced layer-by-layer thinning. Carbon, Vol. 105, pp 496–509.
60. Sharma, D., Kanchi, S., Sabela, M. I., Bisetty, K. (2016). Insight into the biosensing of graphene oxide: Present and future prospects. Arabian Journal of Chemistry, Vol. 9(2), pp 238–261.
61. Shenderova, O. A., Zhirnov, V. V, Brenner, D. W. (2002). Carbon nanostructures. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 27(3-4), pp 227–356.
62. Shi, H. (1996). Activated carbons and double layer capacitance. Electrochimica Acta, Vol. 41(10), pp 1633–1639.
63. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, L. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. (1985). International union of pure and applied chemistry physical chemistry division reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, Vol. 57(4), pp 603–619.
64. S.R. Kumar, C. S. (2012). In Raman spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 191–214.
65. Su, D. S., Centi, G. (2013). A perspective on carbon materials for future energy application. Journal of Energy Chemistry, Vol. 22(2), pp 151–173.

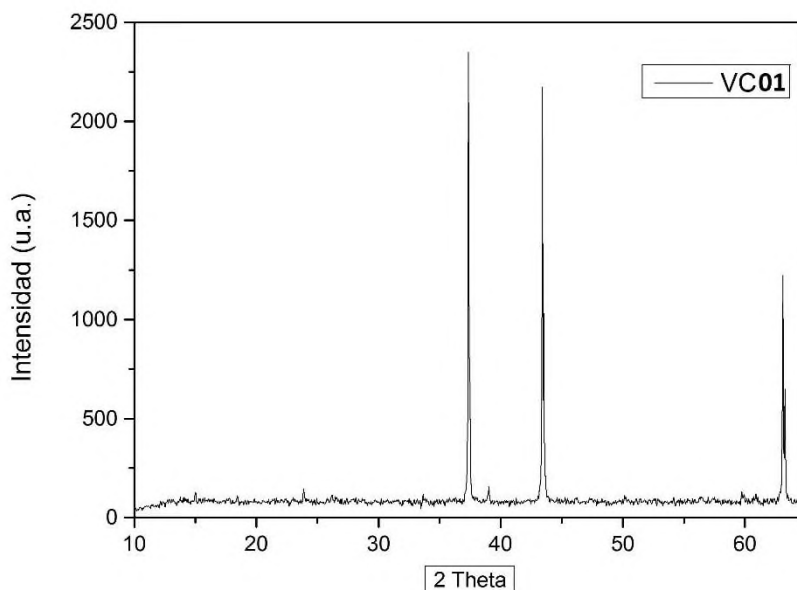
66. Suresh K. Bhatia. (2002). Density Functional Theory Analysis of the Influence of Pore Wall Heterogeneity on Adsorption in Carbons.; *Langmuir*, Vol. 18 (18), pp 6845–6856.
67. Świątkowski, A., H. Grajek, M. Pakuła, S. Biniak, Z. Witkiewicz. (2002). Voltammetric Studies of the Gradual Thermal Decomposition of Activated Carbon Surface Oxygen Complexes. *Colloids and Surfaces A*, Vol. 208(1-3), pp 313–320.
68. Tallo, Indrek., Thomberg, Thomas., Kontturi, Kyösti., Jänes, Alar., Lust, Enn. (2011). Nanostructured Carbide-Derived Carbon Synthesized by Chlorination of Tungsten Carbide. *Carbon*. Vol. 49(13), pp 4427–4433.
69. Tascón, J. M. D. (2007). *Materiales de carbono: estructuras y formas*, Instituto Nacional del Carbón, Vol. 40(1997), pp 149–159.
70. Thomberg, T., Jänes, A., Lust, E. (2010). Energy and power performance of electrochemical double-layer capacitors based on molybdenum carbide derived carbon. *Electrochimica Acta*, Vol. 55(9), pp 3138–3143.
71. Tuinstra, F., Koenig, J. (2012). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, pp 1126-1130.
72. Urbonaite, S., L. Hålldahl G. Svensson. (2008). Raman Spectroscopy Studies of Carbide Derived Carbons. *Carbon*. Vol. 46, pp 1942–1947.
73. Wasiński, Krzysztof; Walkowiak, Mariusz; Lota, Grzegorz. (2014). Humic acids as pseudocapacitive electrolyte additive for electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources*, Vol. 255, pp 230-234.
74. Welz, Sascha., Michael J., McNallan., Yury Gogotsi. (2006). Carbon Structures in Silicon Carbide Derived Carbon. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 179(1-3), pp 11–22.
75. Xing, B.-L., Guo, H., Chen, L.-J., Chen, Z.-F., Zhang, C.-X., Huang, G.-X., Yu, J.-L. (2015). Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. *Fuel Processing Technology*, Vol. 138, pp 734–742.

76. Zhao, Wenwen., Gentoku Kido, Kazuki Hara., Hideyuki Noguchi. (2014). Characterization of Neutralized Graphite Oxide and Its Use in Electric Double Layer Capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 712, pp 185–93.
77. Zheng, Jie, Thommy C. Ekström, Sergey K. Gordeev., Michael Jacob. (2000). Carbon with an Onion-like Structure Obtained by Chlorinating Titanium Carbide. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 10(5), pp 1039–41.

## 11. ANEXO

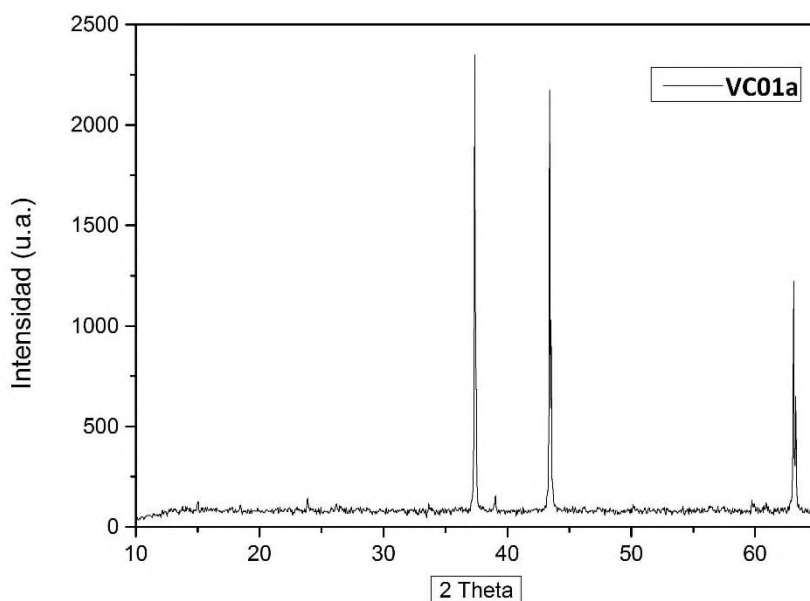
### 11.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES DE CARBONO

La primera experimentación se inició con la muestra VC01, la cual tuvo los siguientes parámetros: 0.75 g de VC, 30 mL/min durante 30 minutos de N<sub>2</sub> para dejar inerte el sistema, pasado los 30 min del N<sub>2</sub> se inició el calentamiento del horno a 350 °C en una rampa de 10 °C/min, llegando a la temperatura óptima se mantuvo durante 1 h con flujo de gas Cl<sub>2</sub> a 50 mL/min obtenida de la reacción de cloración a partir del permanganato de potasio más ácido clorhídrico y a continuación se dejó enfriar el sistema para realizar el análisis en XRD, al término de la reacción se obtuvo 0.73 g. Como se puede observar en la Figura 49, en los patrones de XRD se confirmó que no había reaccionado la muestra, teniendo los patrones característicos del VC, por lo que se llegó a la conclusión de que hubiese alguna fuga en el sistema para que no se llevara a cabo la reacción.



*Figura 49. Patrón de XRD de la muestra VC01 a 350 °C.*

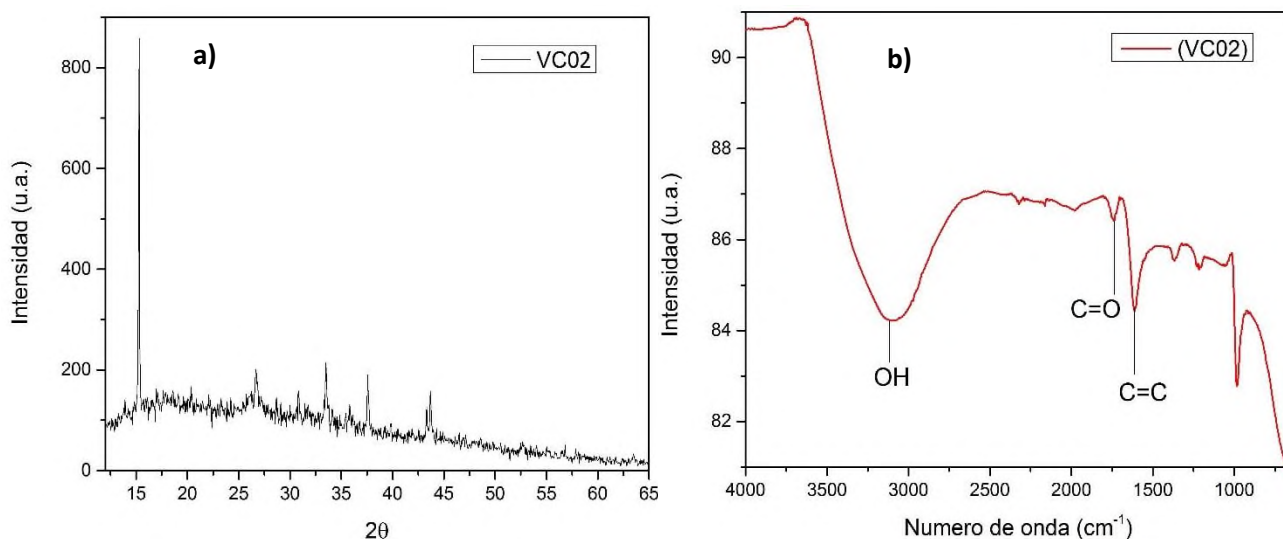
La segunda experimentación se continuo con la réplica de la muestra VC01, la cual se nombró VC02, la cual tuvo los mismos parámetros que la muestra anterior: 0.75 g de VC, 30 mL/min durante 30 minutos de N<sub>2</sub> para dejar inerte el sistema, se verifico que no hubiese alguna fuga en el sistema y a continuación se inició el calentamiento del horno a 350 °C en una rampa de 10 °C/min, llegando a la temperatura optima se mantuvo durante 1 hora con flujo de gas Cl<sub>2</sub> a 50 mL/min y a continuación se dejó enfriar el sistema para realizar análisis de XRD, al término de la reacción se pesó y se obtuvo 0.72 g, por lo que se terminó de concluir que la temperatura propuesta de 350 °C no permite la interacción del gas Cl<sub>2</sub> con el VC para la obtención del carbono como se muestra en la Figura 50, se comprobó que los patrones de difracción del carburo de vanadio siguen apareciendo, por lo que se comenzó en la segunda parte de la experimentación que es el mismo reactivo pero ahora 450 °C.



*Figura 50. Patrón de XRD de la muestra VC01a a 350 °C.*

La tercera experimentación se continuo con la muestra VC02, la cual se realizó de la muestra de la VC01a para no desperdiciar reactivo, el cual tuvo los siguientes parámetros: 0.72 g de VC, 30 mL/min durante 30 minutos de N<sub>2</sub> para dejar inerte el sistema, se inició el calentamiento del horno a 450 °C en una escala de 10°C/min, llegando a la temperatura optima se mantuvo durante 2 h con flujo de gas Cl<sub>2</sub> a 50 mL/min obtenida de la reacción de cloración y a continuación se dejó enfriar

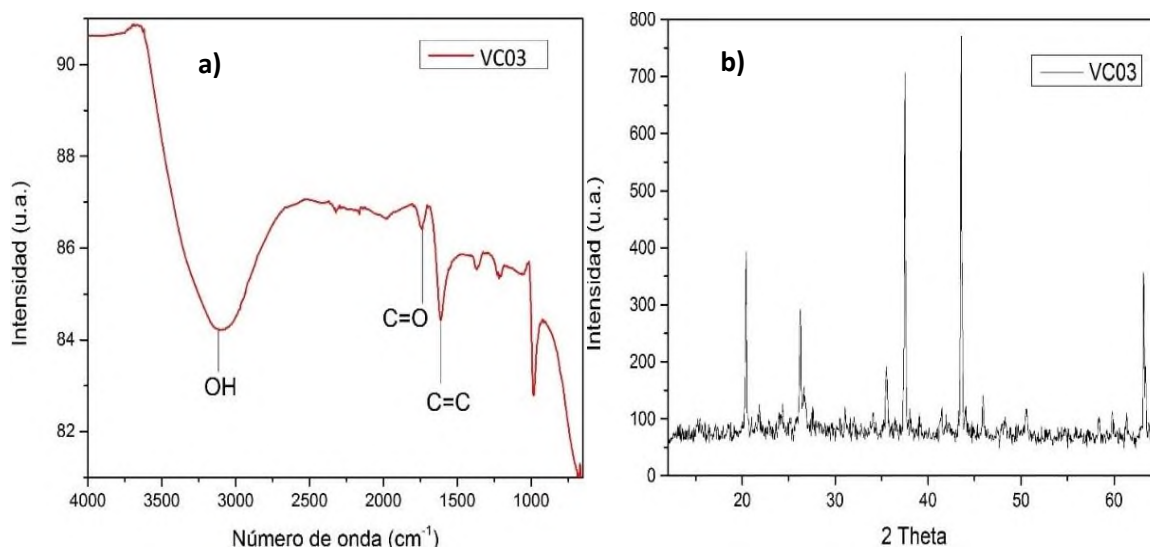
el sistema con flujo de  $N_2$  hasta temperatura ambiente para realizar análisis de FTIR y DRX, se obtuvo al término de la reacción 0.43 g de carbono. En la Figura 51b, se observó que en el espectro FTIR se tienen picos en  $1730\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos funcionales C=O y en  $1565\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a C=C que es característico del “óxido de grafeno”. En el espectro XRD que se observa en la Figura 51a, se aprecia un pico muy intenso en  $2\theta=15.30^\circ$  lo que se podría pensar en el espaciado de las láminas de óxido de grafeno ya que de acuerdo a (Kabiri *et al.*, 2014) el aumento o disminución entre los picos  $11.1$  hasta  $18.3^\circ$  se atribuye a la proporción o tamaño del óxido de grafeno y la intensidad se debe a las capas características del mismo, también se puede observar que en los picos  $2\theta= 37.32^\circ$ ,  $43.45^\circ$  y  $63.06^\circ$  que son característicos del VC van disminuyendo de acuerdo con la temperatura y el tiempo de reacción, al igual los picos que aparecen aproximadamente en  $2\theta= 26.6^\circ$  y  $33.53^\circ$  son característicos de carbones nanoestructurados (grafito, láminas de grafeno y nanotubos de carbono).



**Figura 51. FTIR y XRD de la muestra VC02 a 450 °C.**

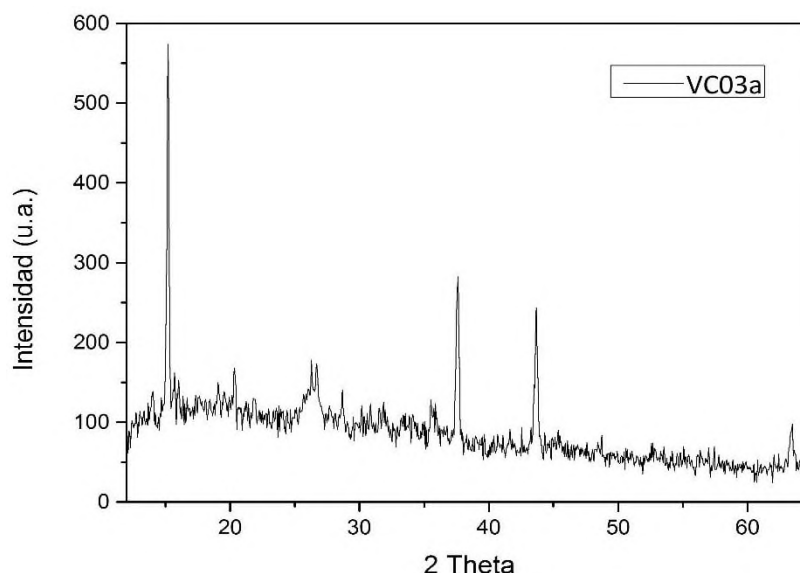
En la siguiente experimentación se realizó la muestra VC03, la cual se utilizó con los siguientes parámetros: 0.75 g de VC, 30 mL/min durante 30 minutos de  $N_2$  para dejar inerte el sistema, se inició el calentamiento del horno a  $550^\circ\text{C}$  en una rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , llegando a la temperatura

óptima se mantuvo durante 2 h con un flujo de gas  $\text{Cl}_2$  a 50 mL/min obtenida de la reacción de cloración y a continuación se dejó enfriar el sistema con flujo de  $\text{N}_2$  hasta temperatura ambiente, al llegar a temperatura ambiente se realizaron los análisis de FTIR y DRX, al término de la reacción se pesó y se obtuvo 0.55 g. En la Figura 52a, se observó que en el espectro FTIR se tienen picos muy pequeños en  $1730\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos funcionales  $\text{C}=\text{O}$  y en  $1565\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\text{C}=\text{C}$  que es característico del óxido de grafeno, notablemente entre los 3000 y los  $3700\text{ cm}^{-1}$  se puede observar una elongación característica de los grupos  $\text{OH}$  lo que hace suponer humedad en la muestra al momento de la reacción. En los patrones XRD se observa que en los picos  $2\theta = 20.36^\circ$ ,  $26.25^\circ$  y  $35.38^\circ$  que son característicos de carbono nanoestructurado (grafito, nanotubos de carbono) son pequeños en comparación a los picos  $2\theta = 37.32^\circ$ ,  $43.45^\circ$  y  $63.06^\circ$  que son característicos del carburo de vanadio y se ven más intensos que los del carbono nanoestructurado, esto hace pensar que el cambio de tubo de cuarzo en comparación con el tubo de vidrio donde se fueron realizando las reacciones anteriores pudo haber afectado en cuanto al calentamiento y el paso del gas  $\text{Cl}_2$  al momento de la reacción. Cabe destacar que se necesita del análisis de espectroscopia Raman para corroborar que no se tenga una muestra ordenada similar a la del grafito, debido a que el grafito puro es inerte y solo se utiliza como el paso de corriente sin almacenar energía.



*Figura 52. FTIR y XRD de la muestra VC03 a 550 °C.*

Se realizó una réplica de la VC03 la cual es la VC03a y se tomaron los mismos parámetros excepto el tiempo de reacción que se incrementó media hora más que la reacción anterior, la cual se realizó de la muestra de la VC01 para no desperdiciar más reactivo debido a que solo se poseía 25 g del VC y obtuvo a partir de los siguientes parámetros: 0.73 g de VC, 30 mL/min durante 30 minutos de N<sub>2</sub> para dejar inerte el sistema, se inició el calentamiento del horno a 550 °C en una rampa de 10 °C/min, llegando a la temperatura optima se mantuvo durante 2 1/2 h con flujo de gas Cl<sub>2</sub> a 50 mL/min, a continuación se dejó enfriar el sistema con flujo de N<sub>2</sub> hasta temperatura ambiente para realizar análisis de XRD, se obtuvo al término de la reacción 0.383 g de carbono. En la Figura 53, se observó que el patrón de XRD presenta un pico muy prominente  $2\theta=15.30^\circ$  que es característico del óxido de grafeno y la intensidad se debe a las capas características del mismo, se puede observar que en los picos  $2\theta= 37.32^\circ$ ,  $43.45^\circ$  y  $63.06^\circ$  son característicos del VC por lo que van disminuyendo de acuerdo con la temperatura y el tiempo de reacción, al igual los picos que aparecen aproximadamente en  $2\theta= 26.25^\circ$  y  $26.62^\circ$  son característicos de carbones nanoestructurados (grafito y nanotubos de carbono) (Kalinke, 2014).

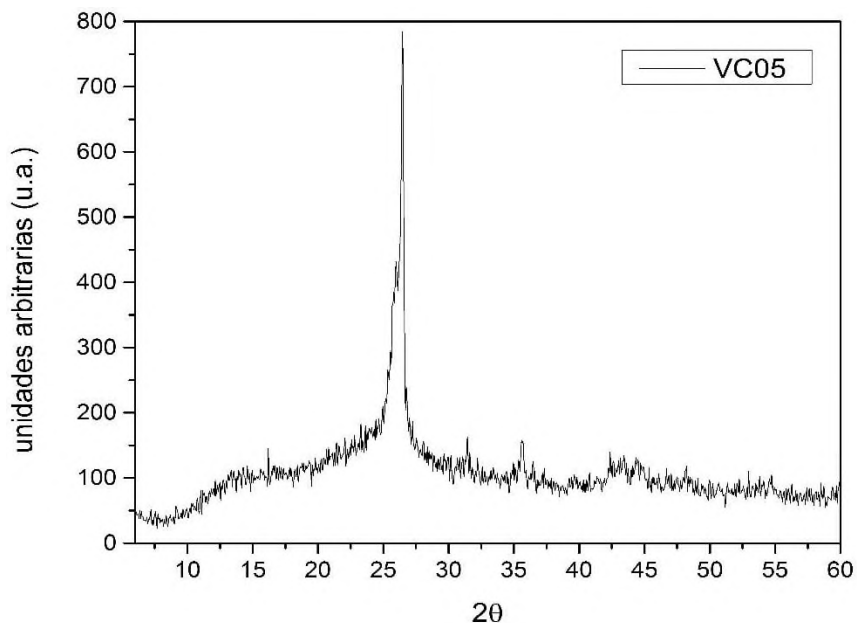


*Figura 53. Patrón de XRD de la muestra VC03a a 550 °C.*

## 11.2 BÚSQUEDA DE CONDICIONES PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONO NANOESTRUCTURADO

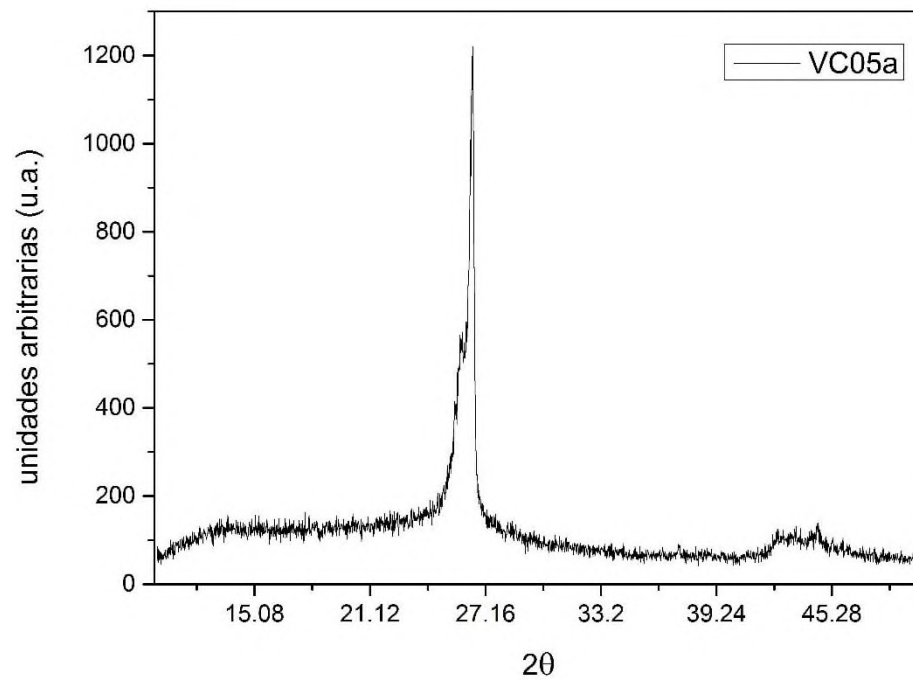
Analizando los datos obtenidos de las muestras que se hicieron a 350, 450 y 550 °C se hizo una modificación de la síntesis de VC debido a que la obtención de carbono nanoestructurado no ha sido lo esperado, ya que tomando en cuenta la información recaba en la revisión bibliográfica se espera que la obtención de los carbones nanoestructurados sea del tipo desordenado. Esto con la finalidad de que haya un mejor flujo de electrones solvatados a nivel multicapa, ya que, de acuerdo con otros autores (Jänes, *et al.*, 2007), si se obtiene un material de carbono que tenga cierto ordenamiento puede verse afectado el rendimiento en el almacenamiento de energía y consecuentemente si tenemos un material de carbono de tipo grafito (totalmente ordenada) solo ayudaría al paso de electrones sin ser almacenados o retenidos en las capas o laminas grafiticas.

A continuación se realiza una prueba más del VC, por lo que se llamó la prueba VC05 esto con la finalidad de observar que se obtiene a 900 °C tomándose las condiciones siguientes: se hace pasar un flujo de gas N<sub>2</sub> por 30 min para dejar inerte el sistema; a continuación se lleva a cabo la reacción del KMnO<sub>4</sub> y el HCl para la formación del gas Cl<sub>2</sub>, ya obtenido el gas Cl<sub>2</sub> se lleva a la temperatura óptima el reactor en una rampa de 10 °C/min, el cual llegando a la temperatura de 900 °C se inunda el tubo de cuarzo con el gas Cl<sub>2</sub> y se deja reaccionar durante 1 h., al término de la reacción se hace pasar a la misma temperatura pero durante 15 min gas N<sub>2</sub> para quitar el exceso de gas Cl<sub>2</sub> y se deja enfriar a temperatura ambiente. Cuando la muestra llega a temperatura ambiente se extrae del tubo de cuarzo y se pasa a un tubo de vidrio para almacenarlo en un desecador para su posterior análisis en XRD. En la muestra analizada de la Figura 54, se observa que en el análisis de XRD se lleva a cabo para investigar los cambios estructurales del carbono a partir del VC por lo que aparecen tres picos en 25.95, 26.52 y 43.5°, los cuales tienen referencia a el patrón de difracción de carbono principalmente amorfo (Jänes *et al.*, 2007), otra cosa que llamo la atención es el hecho de que ya no aparecen los picos que refieren al patrón de difracción del VC por lo que se logró la conversión del VC a materiales de carbono.



*Figura 54. Patrón de XRD de la muestra VC05 a 900 °C.*

Al término de la muestra VC05, se realizó una réplica para corroborar la obtención del carbono sin que sufra alguna modificación, utilizándose los mismos parámetros que en la muestra VC05 llamándose la nueva muestra VC05a. Como se puede observar en la Figura 55, de la muestra VC05a, se obtienen los mismos patrones de difracción que en la muestra VC05, la única diferencia es la intensidad del pico  $26.52^\circ$  el cual se relaciona con el espaciado a las láminas gráficas. Por lo que sabiendo que da el mismo cambio estructural tanto en la primera muestra VC05 como en su réplica VC05a, se va a continuar trabajando bajo esos parámetros para proseguir en la funcionalización y reducción del mismo y así empezar con los trabajos en la aplicación de los EDLC.



*Figura 55. Patrón de XRD de la muestra VC05a a 900 °C.*