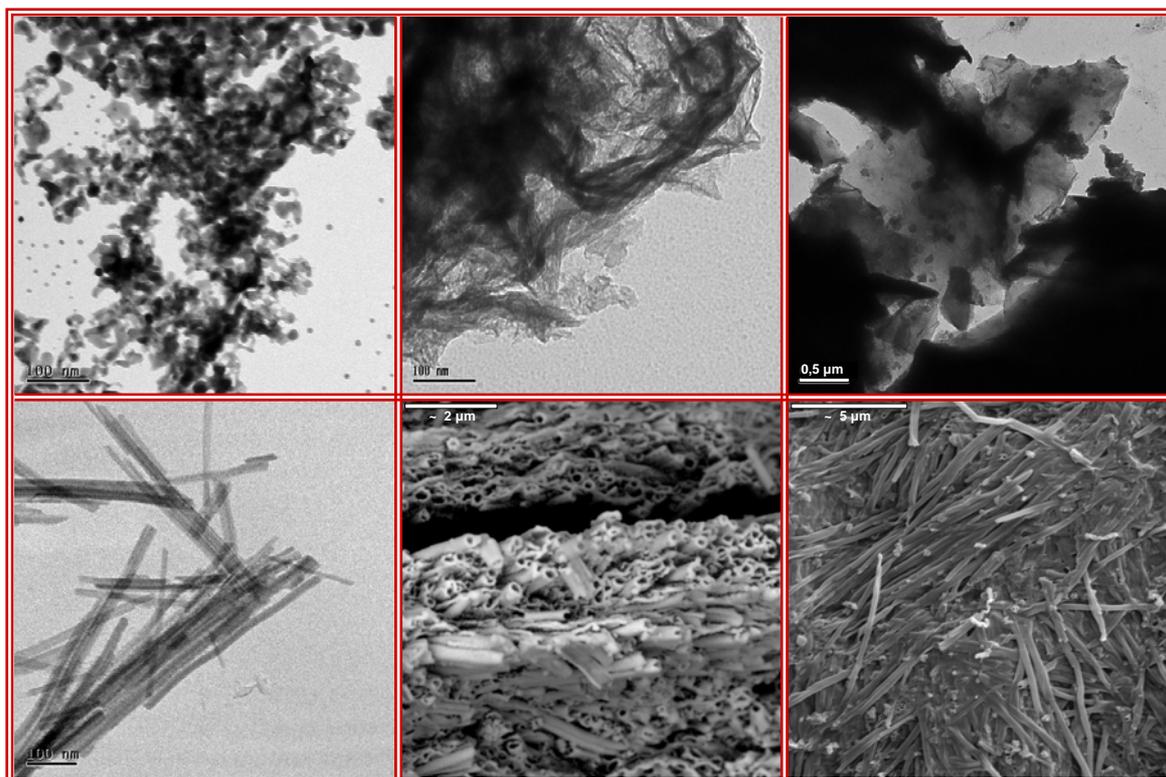


TESIS DOCTORAL

**ROCÍO FERNÁNDEZ SAAVEDRA**



**Materiales carbonosos nanoestructurados  
obtenidos en sólidos porosos para aplicaciones  
como electrodos en dispositivos electroquímicos**

Directores:

**Dra. Pilar Aranda Gallego  
Dr. Eduardo Ruiz Hitzky**



Dpto. de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación  
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC

Departamento de Química Física Aplicada  
Universidad Autónoma de Madrid, Enero 2007



*A mi familia*



Deseo manifestar mi gran agradecimiento a mis Directores de Tesis, la Dra. Pilar Aranda Gallego y el Dr. Eduardo Ruiz Hitzky del Departamento de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación del ICMM, donde he llevado a cabo este trabajo, por su generosidad al brindarme la oportunidad de trabajar en este proyecto de Tesis Doctoral y por su apoyo, dedicación y apropiada orientación en todos los aspectos del mismo.

Asimismo, agradezco a la Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Martín Luengo, al Dr. Manuel Hernández, al Dr. Aníbal Villanueva y al Dr. Miguel Cambor su colaboración y sugerencias en muchas de las fases de este trabajo y a todas las personas que han contribuido en sus diferentes aspectos técnicos. Me gustaría mencionar de manera especial a la Dra. Blanca Casal, por su apoyo tanto científico como humano.

Quisiera agradecer a la Dra. Kathleen Carrado y la Dra. Giselle Sandí su calurosa acogida y el gran apoyo recibido durante mis estancias en la *Chemistry Division* del *Argonne National Laboratory* en Illinois (EEUU). A su vez, quiero expresar mi gratitud a los compañeros y amigos que conocí allí y que me ayudaron en todos los aspectos relacionados con la adaptación durante mi primera visita a un país de habla inglesa, sobre todo a Perry, Susanne, Humberto, Soenke, Haruko y Avery.

Quisiera expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros y amigos, con los cuales he vivido las aventuras y desventuras que suponen el trabajo a diario en el laboratorio, tanto con los que he compartido más tiempo, sobre todo “colas” en el CNB, comidas, cafés, tertulias y alguna que otra partidita de mus (Felipe, Andrés, Tomás, Conchuela, Ernesto, Aníbal, Sonia, Montse, Sadok y especialmente a Matteo “*grazie mille*”), como con los que he coincidido durante menos tiempo (Francisco, M<sup>a</sup> Jesús, Mario, Robert, Elina, Marta, Rhim, Nelson, Yodalgis y Ana). Asimismo, deseo mostrar mi más sincero agradecimiento a mis amigas Raquel, Marga, Luz, Mar y Elizabeth por sus consejos, su paciencia y su “saber escuchar”, sobre todo durante el período final de escritura de esta Tesis o más comúnmente conocido como “período de tesisteria”.

Mi mayor agradecimiento va dirigido a mi familia. En primer lugar a mis padres, sin los cuales nunca habría llegado a ser la persona que hoy soy, que durante estos años me

han escuchado, consolado, animado, aconsejado y sobre todo querido, no permitiendo que me rindiera nunca (gracias mamá) y transmitiéndome su paciencia y bondad (gracias papá). En segundo lugar a mi hermana Belén, que siempre está ahí cuando la necesito, bueno, ella y dos más (ella sabe a quienes me refiero). Y no puedo dejar de mencionar a mis tíos Antonio y Cali, que me quieren como a una hija y con su ejemplo de vida me han enseñado que el trabajo duro forma personas íntegras y a mi abuela Martina y mi tío Joaquín, por su cariño y porque siempre me han escuchado y animado de forma incondicional, alegrándose por todos mis progresos. Asimismo, me gustaría mencionar a mi tía Milagros que desgraciadamente no vivió lo suficiente como para oír estas palabras y agradecerle su gran sentido del humor y que siempre me demostró lo mucho que me quería.

También quisiera mostrar mi gratitud a mis amigos de fuera del laboratorio, por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos: a mis “compis” de carrera (Paloma y Edu, Luis, Silvia, Alicia y Javi, Enrique, Fran y Ainel), a mis “compis” de equipo de voleibol “Viudas Negras” (mi ansiolítico natural), a mis amigos de la sierra (Susi, Miriam y Andrés, Esther, Cris y Rocío) y a mis amigas de siempre Mireya, Raquel, Gloria, Isabel y Nuria.

Finalmente, deseo agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología el apoyo económico recibido por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) para la realización de esta Tesis Doctoral vinculada al proyecto MAT2000-1585-C03-01, así como a los proyectos MAT2003-06003-C02-01 y S-0505/MAT-0227, financiados por la CICYT y por la Comunidad de Madrid, respectivamente

## GLOSARIO DE ABREVIATURAS

<b>ABS</b>	Sec-butóxido de aluminio
<b>AIBN</b>	Azo-bis-isobutironitrilo
<b>AIPEA</b>	Asociación internacional para el estudio de las arcillas
<b>AN</b>	Acilonitrilo
<b>ATD</b>	Análisis térmico diferencial
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett y Teller
<b>BJH</b>	Barrett, Joyner y Halenda
<b>CCC</b>	Capacidad de cambio catiónico
<b>CHN</b>	Carbono, hidrógeno, nitrógeno
<b>CPE</b>	Elemento de fase constante
<b>CV</b>	Ciclovoltamperometría
<b>DEC</b>	Carbonato de dietilo
<b>DMC</b>	Carbonato de dimetilo
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>EC</b>	Carbonato de etileno
<b>EDLC</b>	Condensador de doble capa electroquímica
<b>EDX</b>	Energía dispersiva de Rayos X
<b>EIS</b>	Espectroscopia de impedancia electroquímica
<b>EPDM</b>	Monómero etileno-propileno-dieno
<b>ESR</b>	Resistencia en serie equivalente
<b>FTIR</b>	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
<b>GITT</b>	Técnica de pulso-relajación en modo galvanostático
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado de mayor energía
<b>IHP</b>	Plano interno de Helmholtz
<b>LUMO</b>	Orbital molecular ocupado de menor energía
<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>MET</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>MMM</b>	Super P o negro de humo
<b>OCV</b>	Técnica de descarga intermitente
<b>OHP</b>	Plano externo de Helmholtz
<b>PAN</b>	Poliacilonitrilo
<b>PC</b>	Carbonato de propileno
<b>PG</b>	Sepiolita PANGEL <sup>®</sup>
<b>PITT</b>	Técnica de pulso-relajación en modo potencioestático
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>RMN-MAS</b>	Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de espín

<b>RMN-CP-MAS</b>	Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de espín con polarización cruzada
<b>SAXS</b>	Dispersión de Rayos X de bajo ángulo
<b>SEI</b>	Interfase sólido/electrolito
<b>SWy-1</b>	Montmorillonita de Wyoming estándar tipo I, de la <i>Clay Mineral Society</i>
<b>TEOS</b>	Tetraetoxisilano
<b>TG</b>	Termogravimetría
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano

---

## 1. INTRODUCCIÓN

---

<b>1.1</b>	<b>Situación del tema.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Antecedentes y estado actual del tema.....</b>	<b>2</b>
1.2.1	Dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de energía.....	2
1.2.1.1	Baterías.....	2
1.2.1.2	Supercondensadores.....	11
1.2.1.3	Comparación entre baterías de ión litio y supercondensadores.....	17
1.2.2	Materiales carbonosos y su uso en dispositivos electroquímicos.....	19
1.2.2.1	Inserción electroquímica de litio en materiales carbonosos: aplicación a baterías recargables.....	23
1.2.2.2	Materiales carbonosos para supercondensadores.....	29
<b>1.3</b>	<b>Uso de sólidos porosos como soporte para la preparación de materiales nanoestructurados.....</b>	<b>31</b>
1.3.1	Sólidos inorgánicos porosos.....	34
1.3.1.1	Minerales de la arcilla.....	34
1.3.1.2	Membranas nanoporosas de alúmina.....	40
1.3.2	Precursores carbonosos.....	42
1.3.2.1	El propileno.....	42
1.3.2.2	El poliacrilonitrilo.....	44
<b>1.4</b>	<b>Objetivos de la Tesis Doctoral.....</b>	<b>47</b>

## 2. MATERIALES DE PARTIDA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

---

<b>2.1</b>	<b>Materiales de partida.....</b>	<b>49</b>
2.1.1	Sólidos inorgánicos porosos.....	49
2.1.2	Precursores carbonosos.....	52
2.1.3	Otros reactivos utilizados.....	53
<b>2.2</b>	<b>Técnicas de caracterización.....</b>	<b>53</b>
2.2.1	Técnicas de caracterización composicional, morfológica y estructural.....	53
2.2.2	Técnicas electroquímicas.....	57
<b>2.3</b>	<b>Preparación de electrodos y ensamblado de una célula electroquímica.....</b>	<b>67</b>

---

### 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CARBONOSOS

---

<b>3.1</b>	<b>Materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/imogolita.....</b>	<b>71</b>
3.1.1	Materiales carbonosos basados en nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno.....	71
3.1.1.1	Síntesis.....	71
3.1.1.2	Caracterización.....	72
3.1.2	Materiales carbonosos basados en nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de PAN.....	78
3.1.2.1	Síntesis.....	78
3.1.2.2	Caracterización.....	80
<b>3.2</b>	<b>Materiales carbonosos derivados de nanocomposites PAN/montmorillonita-Na...</b>	<b>91</b>
3.2.1	Síntesis.....	91
3.2.2	Caracterización.....	92
<b>3.3</b>	<b>Síntesis y caracterización de nanocomposites PAN/montmorillonita-Co y PAN/montmorillonita-Fe.....</b>	<b>99</b>
<b>3.4</b>	<b>Materiales carbonosos derivados de nanocomposites PAN/sepiolita.....</b>	<b>101</b>
3.4.1	Síntesis.....	101
3.4.2	Caracterización.....	103
<b>3.5</b>	<b>Nanotubos de carbono crecidos en membranas nanoporosas de alúmina.....</b>	<b>113</b>
3.5.1	Síntesis.....	113
3.5.2	Caracterización.....	117

### 4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS

---

<b>4.1</b>	<b>Conductividad eléctrica de los materiales preparados.....</b>	<b>121</b>
<b>4.2</b>	<b>Difusión de los iones litio en nanotubos de carbono preparados en membranas nanoporosas de alúmina .....</b>	<b>134</b>

### 5. APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS

---

<b>5.1</b>	<b>Electrodos de baterías recargables de ión litio basados en los materiales carbonosos.....</b>	<b>141</b>
------------	--	------------

<b>5.1.1</b>	Estudio de la inserción electroquímica de litio mediante cronopotenciometría..	<b>141</b>
<b>5.1.1.1</b>	Inserción electroquímica de litio en materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno.....	<b>146</b>
<b>5.1.1.2</b>	Inserción electroquímica de litio en materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/arcilla preparados a partir de PAN.....	<b>148</b>
<b>5.1.1.3</b>	Inserción electroquímica de litio en nanotubos de carbono crecidos en membranas nanoporosas de alúmina.....	<b>152</b>
<b>5.1.1.4</b>	Comparación de las propiedades de inserción electroquímica de los materiales carbonosos estudiados en este trabajo con las encontradas en la literatura.....	<b>153</b>
<b>5.1.2</b>	Estudio de la inserción electroquímica de litio en los materiales carbonosos mediante ciclovoltamperometría.....	<b>156</b>
<b>5.2</b>	<b>Aplicación de los materiales carbonosos como electrodos en supercondensadores</b>	<b>161</b>
 <b>Conclusiones.....</b>		 <b>173</b>
 <b>Bibliografía.....</b>		 <b>177</b>
 <b>ANEXO I TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SUPERCONDENSADORES.....</b>		 <b>201</b>
 <b>ANEXO II MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DEL IÓN LITIO.....</b>		 <b>205</b>
<b>AII.1</b>	<b>Coeficientes de difusión.....</b>	<b>205</b>
<b>AII.2</b>	<b>Técnicas electroquímicas para la determinación de los coeficientes de difusión.....</b>	<b>206</b>



**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUCCIÓN**



## 1.1 Situación del tema

La presente Tesis Doctoral pretende ser una investigación sobre la búsqueda de nuevos materiales con aplicación en el almacenamiento de energía eléctrica y más específicamente, en el desarrollo de materiales carbonosos nanoestructurados susceptibles de ser empleados como elementos electroactivos en dispositivos electroquímicos del tipo de las baterías de ión litio y los supercondensadores.

En muchas áreas de la tecnología actual es imprescindible disponer de energía eléctrica sin dependencia de una fuente fija: comunicaciones, equipos electrónicos portátiles, herramientas eléctricas, instrumentos de medida, vehículos híbridos eléctricos, etc. (Dell, 2000). Asimismo, la contaminación atmosférica generada por la utilización de combustibles fósiles dirige las investigaciones en la búsqueda de nuevas fuentes de energía eléctrica ecológicas que suministren alta potencia y energía. Algunos de los dispositivos que cumplen estas condiciones son las baterías de ión litio y los supercondensadores (Winter y Brodd, 2004).

Por otra parte, la preparación y caracterización de nuevos materiales de base inorgánica combinados a escala nanométrica a especies orgánicas de diversa funcionalidad, es una de las estrategias utilizadas actualmente para la obtención de nuevos materiales con aplicaciones innovadoras. Entre los muy diversos tipos de materiales híbridos organo-inorgánicos (Gómez-Romero, 2001; Ruiz-Hitzky, 2004; Sanchez y col., 2005), algunos de ellos son preparados como fases intermedias para la obtención de sistemas inorgánicos nanoestructurados de porosidad controlada, siendo las zeolitas y otros zeotipos los más conocidos (Ozin, 1992; Ozin y Arsenault, 2005). Asimismo, la preparación de compuestos híbridos organo-inorgánicos puede servir como etapa intermedia en la obtención de materiales carbonosos nanoestructurados, que en ciertos casos muestran unas propiedades eléctricas y electroquímicas junto a una microestructura adecuadas para su aplicación como materiales de electrodo en dispositivos electroquímicos del tipo de las baterías de ión litio y los supercondensadores (Aranda y col., 2006).

## 1.2 Antecedentes y estado actual del tema

### 1.2.1 Dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de energía

#### 1.2.1.1 Baterías

Para entender el diseño y funcionamiento de las baterías resultan útiles, entre otros, trabajos generales como los de Goodenough (Goodenough , 1994 y 1998), Fullea (Fullea, 1994), o más recientemente el de Winter y Brodd (Winter y Brodd, 2004).

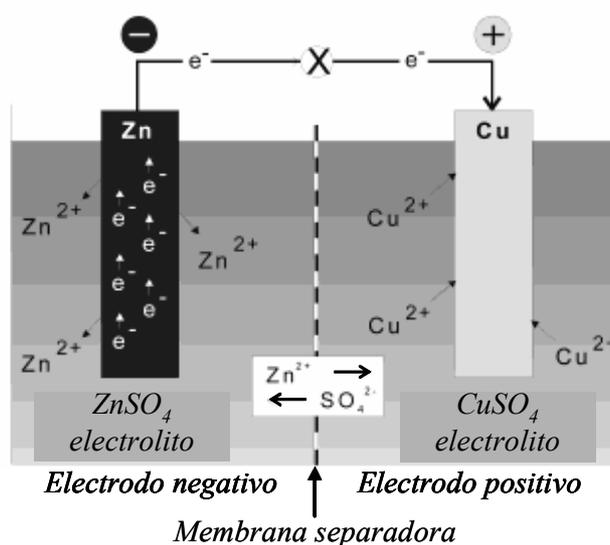
En general, una batería es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química en energía eléctrica. Esta conversión se origina como consecuencia de la diferencia de potencial electroquímico generada por las reacciones químicas de oxidación y reducción producidas en los materiales electroactivos que componen los electrodos. Para aprovechar la energía eléctrica generada por esa diferencia de potencial es necesario conectar los electrodos: exteriormente, mediante un conductor que permita el paso de electrones (y por tanto de corriente eléctrica) e interiormente, mediante la presencia de un electrolito que aisle electrónicamente a los electrodos entre sí, pero permita el transporte iónico para asegurar la neutralidad eléctrica en el sistema. Los componentes básicos de este tipo de célula electroquímica son (Fig. 1.1):

- **El electrodo negativo**, el cual durante la descarga de la batería se oxida y pierde electrones que salen al circuito exterior.
- **El electrodo positivo**, el cual durante la descarga de la batería se reduce, aceptando electrones del circuito exterior.
- **El electrolito**, que consiste en un conductor iónico que además debe ser aislante electrónico, el cual compensa la transferencia de electrones en el circuito externo por medio del desplazamiento de iones entre el electrodo negativo y el positivo. Puede ser líquido o sólido pero no debe reaccionar con los materiales de electrodo. Si el electrolito es líquido requiere de la presencia

de un separador que lo inmovilice. Este último evita el contacto entre los dos electrodos pero tiene que ser permeable al paso de los iones que participan en la reacción electroquímica.

Los procesos que se pueden dar en una batería son:

- **El proceso de descarga**, que consiste en un flujo de electrones desde el electrodo negativo al positivo a través del circuito exterior como consecuencia de conectar la batería a un consumo o resistencia. En el electrodo negativo se produce la reacción de oxidación, generándose cationes que migran al electrodo positivo a través del electrolito.
- **El proceso de carga**, que consiste en un flujo de electrones desde el electrodo positivo al negativo a través del circuito exterior al conectar la batería a una fuente de corriente continua que actúa como alimentación. En este caso es en el electrodo positivo donde se produce la reacción de reducción, generándose iones que migran al electrodo negativo a través del electrolito.



**Figura 1.1.** Representación esquemática de una batería primaria (célula de Daniell) en descarga (adaptado de Winter y Brodd, 2004).

La potencia de una batería viene definida por el producto de su intensidad de corriente por el potencial medido entre sus dos electrodos (Ec. 1.1). A su vez, el potencial de una

batería en funcionamiento viene definido por la ecuación 1.2, donde  $IR$  es la caída de potencial debida a la resistencia interna del sistema.

$$P = I \cdot V \quad \text{Ec. 1.1}$$

$$V = V_{OC} - IR \quad \text{Ec. 1.2}$$

$P$	potencia
$I$	intensidad de corriente
$V$	potencial
$V_{OC}$	potencial en circuito abierto
$R$	resistencia

La resistencia ( $R$ ) implicada en la caída de potencial, es la suma de tres factores (Ec. 1.3): la resistencia iónica del electrolito ( $R_i$ ), la resistencia electrónica de los electrodos ( $R_e$ ) y la resistencia iónica asociada al proceso de transferencia iónica a través de la interfase electrodo/electrolito ( $R_{ii}$ ).

$$R = R_i + R_e + R_{ii} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Cuando la batería no está conectada ( $I = 0$ ), entonces su potencial será igual al potencial del sistema cuando se encuentra en circuito abierto (Ec. 1.2). Asimismo, el potencial en circuito abierto ( $V_{OC}$ ) viene definido por la ecuación 1.4.

$$V_{OC} = \frac{(\mu_N - \mu_P)}{-n \cdot F} \quad \text{Ec. 1.4}$$

$\mu_N$ y $\mu_P$	potenciales electroquímicos del electrodo negativo y del electrodo positivo, respectivamente
$n$	número de electrones que se transfieren en la reacción electroquímica
$F$	constante de Faraday (96500 C/mol o 26800 mAh/mol)

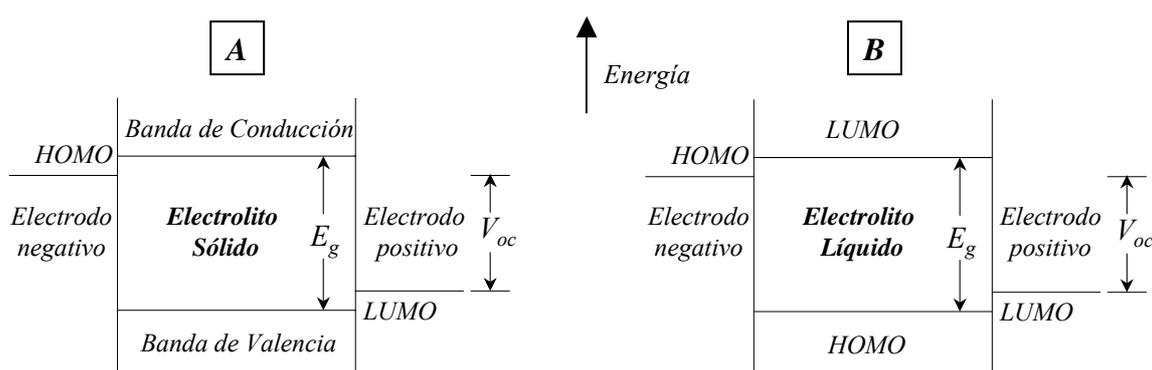
La magnitud del potencial en circuito abierto no sólo viene dada por la diferencia entre los potenciales químicos de los electrodos, sino también por la diferencia de energía (*gap*  $E_g$ ) del electrolito. Si el electrolito es líquido,  $E_g$  viene dado por la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied*

*Molecular Orbital*, HOMO) y el orbital molecular no ocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO). Si el electrolito es sólido, entonces  $E_g$  viene definido por la diferencia de energía entre el límite superior de la banda de valencia y el límite inferior de la banda de conducción.

Desde el punto de vista termodinámico, para poder utilizar un determinado electrolito en una célula electroquímica y siempre que el electrodo no reaccione químicamente con él, se tienen que cumplir energéticamente dos condiciones:

- Que el orbital HOMO del electrodo negativo se encuentre, o por debajo del LUMO si el electrolito es líquido, o por debajo del límite inferior de la banda de conducción si el electrolito es sólido (Fig. 1.2).
- Que el orbital LUMO del electrodo positivo se encuentre, o por encima del HOMO si el electrolito es líquido, o por encima del límite superior de la banda de valencia si el electrolito es sólido (Fig. 1.2).

El voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es igual a la diferencia en energía entre el HOMO del electrodo negativo y el LUMO del electrodo positivo y su valor tiene que estar dentro del intervalo definido por el  $E_g$  del electrolito.



**Figura 1.2.** Esquema de los niveles energéticos presentes en células electroquímicas para: A) electrolitos sólidos y B) electrolitos líquidos (adaptado de Goodenough, 1994).

En resumen, para tener células electroquímicas con alta densidad de energía hay que maximizar el valor del potencial en circuito abierto y minimizar el valor de la resistencia interna. Esto se consigue (Goodenough, 1994):

- Utilizando electrolitos con un gran valor de  $E_g$ , para que puedan funcionar con electrodos que den lugar a un gran potencial en circuito abierto. Además, debe tenerse en cuenta que la resistencia del electrolito es proporcional a su conductividad iónica y a la relación entre el espesor del soporte del electrolito y el área geométrica de la interfase electrodo/electrolito ( $L/A$ ) (Ec. 1.5), por lo que conviene usar electrolitos con gran valor de conductividad iónica y donde se minimice dicha relación.

$$R_i = \frac{1}{\sigma_i} \cdot \frac{L}{A} \quad \text{Ec. 1.5}$$

$\sigma_i$	conductividad iónica del electrolito
$L$	espesor del soporte del electrolito
$A$	área geométrica de la interfase electrodo/electrolito

- Utilizando electrodos con un valor de conductividad eléctrica cercano al de los metales ya que de esta manera disminuye el valor de la resistencia electrónica.
- Disminuyendo la resistencia iónica asociada al proceso de transferencia de iones a través de la interfase electrodo/electrolito. Esta resistencia es proporcional a la relación entre el área geométrica y el área total de contacto electrodo/electrolito, por lo que conviene utilizar electrodos porosos constituidos por pequeñas partículas con buen contacto eléctrico entre sí.

La unión de dos o más células conectadas en paralelo, en serie o de ambas formas, para conseguir una capacidad y tensión determinadas, se denomina batería. Las baterías se clasifican en función de su reversibilidad dando lugar a dos grupos: el de las denominadas primarias y el de las secundarias o recargables.

- **Las baterías primarias** son aquellas que no son capaces de recibir carga eléctrica tras el proceso de descarga (baterías no recargables).
- **Las baterías secundarias o recargables**, también llamadas acumuladores, son aquellas que pueden ser recargadas eléctricamente tras un proceso de descarga hasta alcanzar su estado inicial, para lo cual son conectadas a un sistema de

carga que genera una corriente eléctrica en dirección opuesta a la de la descarga.

Las baterías recargables de litio usan como electrodo negativo un sólido con bajo potencial estándar de reducción, inicialmente litio metálico y como electrodo positivo un sólido con alto potencial estándar de reducción. Durante la descarga, el litio suministra iones litio que atraviesan el electrolito con dirección al electrodo positivo, al tiempo que los electrones circulan por el circuito externo. El electrodo positivo suele ser un material conductor electrónico que inserta en su estructura los iones litio procedentes del electrolito y su carga es compensada por los electrones procedentes del circuito externo. En las baterías recargables de litio las reacciones químicas que se producen en los electrodos positivo y negativo tienen que ser reversibles (Goodenough, 1998). Así, durante la carga, la actuación de una fuente externa obliga a los electrones presentes en el electrodo positivo a migrar por el circuito externo, de forma que los iones litio que se liberan atraviesan el electrolito y se depositan de nuevo en el electrodo negativo en forma atómica, después de recibir los electrones procedentes del circuito externo.

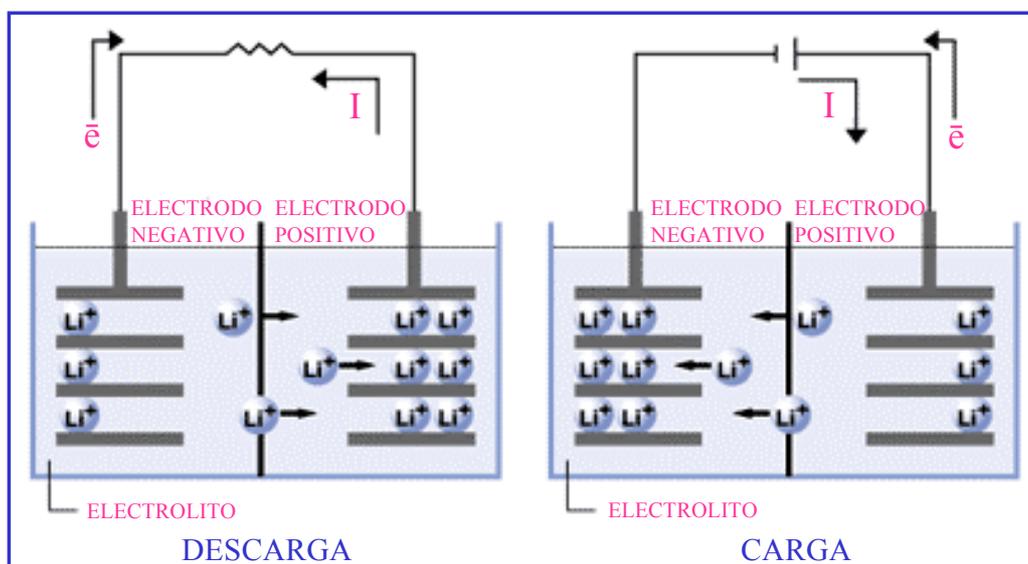
La idea de desarrollar baterías recargables de litio comenzó a ser estudiada en los años cincuenta, cuando se descubrió que el litio permanecía estable en contacto con varios electrolitos no acuosos, como son ciertas sales fundidas, el  $\text{SO}_2$  líquido y algunos electrolitos orgánicos como  $\text{LiClO}_4$  disuelto en carbonato de propileno (PC) (Brandt, 1994). Sin embargo, el primer dispositivo recargable basado en litio metálico no fue comercializado hasta mediados de los setenta, cuando la compañía EXXON desarrolló el sistema  $\text{Li/TiS}_2$ , como pila botón para relojes electrónicos (Fraioy y col., 1970). Durante este tiempo se propusieron numerosos materiales de inserción de litio ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) para su funcionamiento como electrodo positivo (Guyomard y Tarascon, 1994). El litio metálico es ligero (peso atómico de 6,94), tiene un bajo potencial estándar de reducción (-3,045 V), una capacidad específica teórica de 3860 mAh/g (Dell, 2000), es estable en presencia de varios electrolitos debido a la formación de una capa de pasivación en la interfase litio/electrolito (Brandt, 1994) y además se conoce su buen funcionamiento en dispositivos no recargables. Por todo ello, se pensó que sería el material de electrodo negativo idóneo para que las nuevas baterías

recargables generaran alta densidad de energía (Dell, 2000). Sin embargo, durante su aplicación se vio que aparecían efectos no deseados, destacando entre otros los siguientes (Vincent, 2000):

- El desarrollo de cambios morfológicos en el electrodo de litio durante el continuo mecanismo cíclico de disolución y deposición de litio metálico, lo que da lugar a que el litio se deposite en forma de dendritas que pueden llegar a producir un cortocircuito en el dispositivo.
- La presencia de reacciones secundarias entre el litio y el electrolito que pueden provocar reacciones de corrosión del metal alcalino.
- La posibilidad de que la reacción altamente exotérmica de formación de la capa de pasivación en la interfase litio/electrolito pueda en ocasiones llegar a provocar la fusión del litio, así como fenómenos de activación térmica autoinducida.

Todos estos efectos nocivos asociados al uso del litio metálico como electrodo generaron problemas de seguridad, llegando a la reducción del tiempo de vida de las baterías recargables de litio. Así, a principio de los años ochenta se propusieron dos alternativas como solución: i) utilizar un electrolito sólido para evitar la corrosión del litio metálico; ii) sustituir el litio por otros materiales como aleaciones de litio o compuestos capaces de intercalar iones litio de forma reversible y a bajos valores de potencial, como por ejemplo óxidos y calcogenuros de metales de transición, polímeros conductores o materiales carbonosos (Guyomard y Tarascon, 1994). Esta segunda alternativa daría lugar a la aparición de un nuevo sistema compuesto de dos materiales capaces de intercalar iones litio en su estructura, los cuales se colocarían alternadamente sobre los dos materiales de electrodo durante el transcurso de la carga o la descarga. Debido a la similitud del comportamiento de vaivén de los cationes litio moviéndose desde un electrodo al otro como el de una mecedora (Fig. 1.3), se denominó a este tipo de pilas *rocking-chair*, es decir, mecedora en inglés (Guyomard y Tarascon, 1994; Salomon y Scrosati, 1996); en español se las denominó baterías recargables de ión litio.

Estos nuevos sistemas aumentan el tiempo de vida en comparación con las antiguas baterías de litio, a expensas de una disminución del potencial de trabajo y de la densidad de energía. Así, en 1991, la compañía SONY patentó y comercializó la primera batería recargable de ión litio basada en un óxido mixto de cobalto y litio ( $\text{LiCoO}_2$ ) como electrodo positivo, una sal de litio disuelta en una mezcla de carbonatos de alquilo como electrolito orgánico ( $\text{LiPF}_6$  en EC/DMC) y coque de petróleo como electrodo negativo (Nagaura y Tozawa, 1990). Este dispositivo es capaz de desarrollar una alta energía específica (100 Wh/kg) con una elevada ciclabilidad (superior a 500 ciclos), por lo que actualmente, a pesar de las numerosas investigaciones realizadas para desarrollar nuevos sistemas, sigue siendo uno de los de mayor éxito en el mercado (Sánchez Granados, 2001).



**Figura 1.3.** Esquema de funcionamiento de una batería recargable de ión litio (adaptado de <http://products.sel.sony.com/semi/energy/aboutbat.html>).

De acuerdo con Manthiram y Kim (Manthiram y Kim, 1998), las características más importantes que debe poseer un material para ser un buen compuesto de intercalación de litio son las siguientes:

- El proceso de inserción y desinserción de litio en el sólido tiene que ser reversible, sin que se produzcan cambios en su estructura (reacción topotáctica).
- Su capacidad para insertar litio tiene que ser elevada.

- Tiene que mantener un potencial en circuito abierto en el sistema prácticamente constante durante el proceso de descarga de la célula.
- Los valores de conductividad iónica al catión litio deben ser altos y además debe poseer una adecuada conductividad electrónica, de modo que se minimicen las polarizaciones en el sistema.
- Tiene que ser químicamente estable durante todo el intervalo de potencial de funcionamiento y no sufrir reacciones con el electrolito.
- Desde el punto de vista comercial ha de ser barato, ligero y ecológico.

Al contrario que las baterías de litio, las baterías de ión litio no necesitan condiciones de trabajo muy exigentes durante su ensamblado (atmósfera inerte), ya que los materiales de electrodo suelen ser estables al aire. Estas baterías se montan en estado de descarga, es decir, cuando su potencial de funcionamiento es cero, por lo que en dicho momento pueden ser manejadas sin peligro de que se cortocircuiten. Una vez ensambladas, las baterías de ión litio se activan durante su primera carga (Guyomard y Tarascon, 1994).

Actualmente, las baterías recargables de ión litio presentes en el mercado proporcionan un potencial de trabajo de hasta 3,6 V, densidades de energía de hasta 200 Wh/kg y densidades de potencia de hasta 1500 W/kg ([http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_ion\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_ion_battery)). Además, en comparación con las baterías recargables de níquel-cadmio o níquel-hidruros metálicos, las baterías de ión litio, si bien son más caras, poseen menor masa y volumen, mayor potencial de trabajo, mayor densidad de energía, menor auto-descarga y no presentan efecto memoria. (Winter y Brodd, 2004). En cualquier caso, las baterías recargables de ión litio (Fig. 1.4) son posiblemente las más utilizadas como fuentes de energía para los dispositivos portátiles incluyendo entre otros: ordenadores, cámaras, videocámaras, teléfonos, juguetes, agendas, marcapasos y en un futuro es previsible incluso su uso en diversos vehículos eléctricos. Asimismo, desde el comienzo de la era espacial las baterías recargables de ión litio están siendo empleadas para suministrar energía a satélites y vehículos espaciales (Dell, 2000; Spotnitz, 2002; Broussely, 2004).



**Figura 1.4.** Ilustración de diversas presentaciones comerciales de baterías de ión litio (PANASONIC®) <http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/chem/lithion/index.html>.

### 1.2.1.2 Supercondensadores

Los condensadores son dispositivos que almacenan energía eléctrica por separación de cargas en la interfase formada entre un material aislante y un material conductor electrónico. Los condensadores más simples están constituidos por una película delgada de un material aislante, situada entre dos láminas metálicas que actúan como terminales del dispositivo. La magnitud que caracteriza a un condensador es la capacidad o cantidad de carga eléctrica que puede almacenar a una diferencia de potencial determinada (Ec. 1.6). Por otro lado, los denominados supercondensadores son dispositivos que almacenan energía eléctrica basándose en la separación de carga producida en la doble capa electroquímica formada en la interfase electrodo/electrolito. La carga eléctrica es acumulada en esta doble capa debido principalmente a interacciones electrostáticas. Los supercondensadores son conocidos también como condensadores electroquímicos o ultracondensadores o incluso, condensadores híbridos (Burke, 2000).

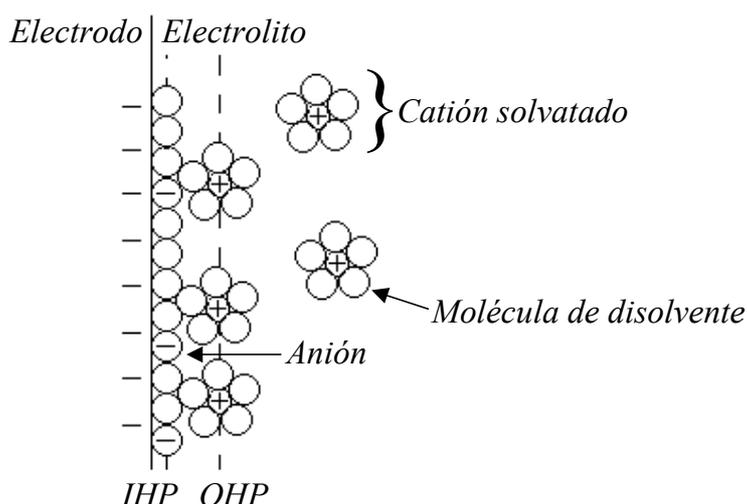
$$C = \frac{K \cdot A}{L} \quad \text{Ec. 1.6}$$

*K*      constante dieléctrica del material aislante  
*A*      área geométrica  
*L*      distancia de separación entre las dos láminas conductoras

Los supercondensadores están constituidos por dos electrodos polarizables separados por un electrolito. Cuando el electrodo está en contacto con el electrolito se produce una

organización de las cargas de manera espontánea en la interfase electrodo/electrolito. Cada una de las dos interfases electrodo/electrolito presentes en un supercondensador va a actuar como un condensador simple, donde las cargas en el electrolito y en el material de electrodo van a estar separadas a una distancia de dimensiones moleculares (Winter y Brodd, 2004). El modelo propuesto por Helmholtz para interpretar la doble capa electroquímica se utiliza para entender el mecanismo de funcionamiento de los supercondensadores. Helmholtz considera que la doble capa electroquímica (Fig. 1.4) se comporta como un condensador y viene definida por dos planos (Helmholtz, 1879):

- **El plano interno de Helmholtz (*Inner Helmholtz Plane, IHP*)**, localizado en el electrolito a una distancia definida por el centro de las moléculas de disolvente y algunos iones desolvatados absorbidos en la superficie de contacto electrodo/electrolito (IHP en fig. 1.5).
- **El plano externo de Helmholtz (*Outer Helmholtz Plane, OHP*)**, localizado en el electrolito a una distancia definida por el centro de los iones solvatados de electrolito de carga opuesta a los situados junto a la interfase electrodo/electrolito, los cuales son atraídos hacia el electrodo mediante fuerzas electrostáticas (OHP en fig. 1.5).



**Figura 1.5.** Modelo de Helmholtz de la doble capa electroquímica (adaptado de Frackowiak y Béguin, 2001).

En estos subsistemas la capacidad de la doble capa electroquímica viene definida por la ecuación 1.7 (Fritts, 1997).

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon \cdot S}{d} \quad \text{Ec. 1.7}$$

$\varepsilon$       *permitividad relativa del electrolito*  
 $S$       *área superficial del electrodo*  
 $d$       *espesor de la doble capa electroquímica*

El concepto de doble capa electroquímica ha sido estudiado desde el siglo XIX, cuando Helmholtz desarrolló un modelo de la misma a partir de investigaciones en suspensiones coloidales (Helmholtz, 1853). A finales del siglo XIX y comienzos del XX, este modelo se extendió a la superficie de electrodos metálicos. Posteriormente, en 1957, la compañía GENERAL ELECTRIC demostró y patentó el uso práctico de un condensador de doble capa electroquímica como dispositivo de almacenamiento de carga eléctrica. Este primer dispositivo estaba basado en electrodos carbonosos porosos en contacto con un electrolito acuoso (Becker, 1957). Sin embargo, no fue hasta 1966 cuando se comprobó que estos dispositivos realmente almacenan energía en la interfase electrodo/electrolito, siendo la base de la patente desarrollada por la compañía SOHIO. Esta compañía fue también la primera que comercializó un supercondensador consistente en un dispositivo con forma de disco, constituido por electrodos de pasta de carbono separados entre sí por una membrana permeable a los iones, embebida en un electrolito acuoso (Boos, 1970). Un descenso en las ventas de la compañía SOHIO hizo que la misma vendiera su licencia a la compañía NEC, la cual desarrolló el producto y comercializó con éxito los primeros supercondensadores, que fueron aplicados en memorias de seguridad. Estos dispositivos tenían un bajo potencial de trabajo y una gran resistencia interna (Conway, 1999; Kötz y Carlen, 2000; Pandolfo y Hollenkamp, 2006). Desde 1980 y hasta la actualidad, numerosas empresas han desarrollado y comercializado otros supercondensadores, lográndose aumentar la capacidad y disminuir la resistencia interna (Fig. 1.6). Todos ellos están basados en electrodos constituidos por materiales carbonosos y su campo de aplicación se centra en su uso en memorias de seguridad de ordenadores, células solares, lámparas, sillas de ruedas, cámaras, videocámaras, taxímetros, juguetes, electrodomésticos (Tabla 1.1). Además, los supercondensadores se utilizan como fuentes de energía alternante, es decir, en

dispositivos que durante el día funcionan con energía solar y por la noche funcionan con la energía del supercondensador como es el caso de relojes solares, señales de tráfico luminosas y farolas. En la actualidad las investigaciones en el área se encaminan al desarrollo de supercondensadores con aplicación en vehículos híbridos y eléctricos, combinados con pilas de combustible (Kötz y Carlen, 2000; Nomoto y col., 2001; Eikerling y col., 2005).

**Tabla 1.1.** Características y compañías que desarrollan algunos de los supercondensadores comerciales (adaptado de Pandolfo y Hollenkamp, 2006).

Compañía	Dispositivo	Capacidad (F)	Potencial (V)*	Tipo
ASAHI GLASS	EDLC	500-2000	3,14/42	Carbono/no acuoso
AVX	BestCap	0,022-0,56	3,5-12	Carbono/polímero/acuoso
CAP-XX	Supercapacitor	0,09-2,8	2,25-4,5	Carbono/no acuoso
COOPER	PowerStor	0,47-50	2,3-5	Aerogel/no acuoso
ELNA	DynaCap	0,333-100	2,5-6,3	Carbono/no acuoso
EPCOS	Ultracapacitor	5-5000	2,3-2,5	Carbono/no acuoso
EVANS	Capattery	0,01-1,5	5,5; 11	Carbono/acuoso
MAXWELL	BoostCap /PowerCache	1,8-2600	2,5	Carbono/no acuoso
NEC	Supercapacitor	0,01-6,5	3,5-12	Carbono/acuoso u orgánico
NIPPON CHEMI-CON	DLCAP	300-3000	2,3; 2,5	Carbono/no acuoso
NESS	NessCap	3-5000	2,3; 2,7	Carbono/orgánico
MATSUSHITA/PANA SONIC	Gold capacitor	0,1-2500	2,3-5,5	Carbono/orgánico
TAVRIMA/ECOND	Supercapacitor	0,13-160	14-300	Carbono/acuoso

\*Potencial de célula o de grupo de células.



**Figura 1.6.** Ejemplos de diversas presentaciones comerciales de supercondensadores (BOOSTCAP®, de la compañía MAXWELL) (<http://www.teknikogviden.dk/artikler/billedeArki v.asp>).

Los condensadores electroquímicos se pueden representar mediante el circuito eléctrico que se muestra en la figura 1.7 (Winter y Brodd, 2004). Para condensadores

colocados en serie, la capacidad total ( $C$ ) viene definida por la ecuación 1.8. Si los dos electrodos son del mismo material entonces  $C_N = C_P$ , por lo que la capacidad total viene dada por la ecuación 1.9. Así, se deduce que la capacidad de electrodo equivale al doble de la capacidad del condensador ( $C$ ) (Ec 1.10), por lo que se llega a la conclusión de que midiendo la capacidad del supercondensador se puede calcular la capacidad de cada uno de los electrodos (Winter y Brodd, 2004). En el Anexo II se explican detalladamente las diferentes técnicas electroquímicas que habitualmente se utilizan para determinar la capacidad de los supercondensadores.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_N} + \frac{1}{C_P} \tag{Ec. 1.8}$$

$$C = \frac{1}{2} \cdot C_N = \frac{1}{2} \cdot C_P \tag{Ec. 1.9}$$

$$C_N = C_P = 2 \cdot C \tag{Ec. 1.10}$$

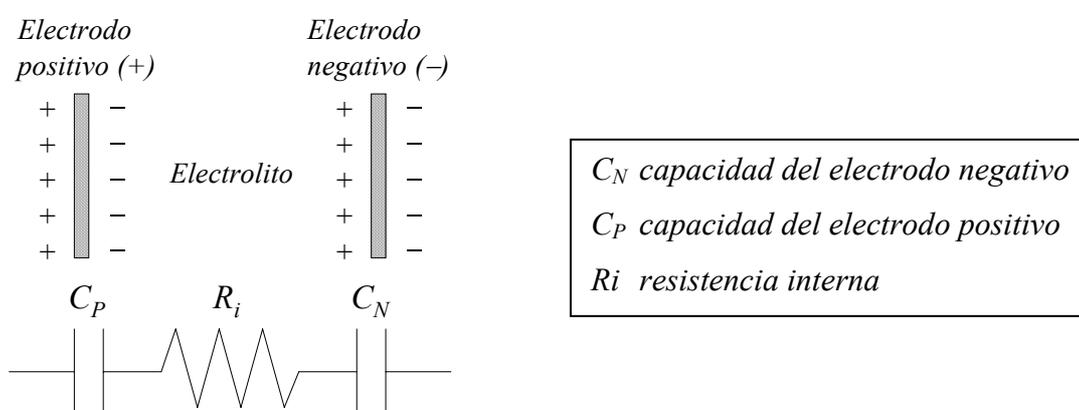


Figura 1.7. Representación esquemática de un supercondensador (adaptado de Winter y Brodd, 2004).

El funcionamiento de un supercondensador implica un proceso de carga y otro de descarga (Zheng y col., 1997):

- **Proceso de carga**, que consiste en un flujo de electrones del electrodo positivo al negativo cuando el dispositivo se conecta a una fuente de corriente externa. Al mismo tiempo se produce la separación de los iones que componen el electrolito y su migración hacia la interfase electrodo/electrolito.

- **Proceso de descarga**, que implica el desplazamiento de los electrones desde el electrodo negativo al positivo cuando el sistema se conecta a una carga y el movimiento de los iones del electrolito desde la interfase electrodo/electrolito hacia el interior del dispositivo.

Desde un punto de vista práctico, para que un material pueda funcionar como material de electrodo en un supercondensador debe poseer alta ciclabilidad, elevada superficie específica asociada a una distribución de poros adecuada (poros accesibles a las moléculas de electrolito) y gran resistencia a los procesos electroquímicos de oxidación-reducción (Shukla y col., 2000). Asimismo, a la hora de construir un supercondensador, el electrolito usado influye notablemente en la capacidad del sistema. Los electrolitos se dividen en dos grupos: los acuosos y los orgánicos (Conway, 1999; Burke, 2000; Frackowiak y Beguin, 2001; Mastragostino y Soavi, 2002).

- **Los electrolitos acuosos** son fundamentalmente disoluciones concentradas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  ó  $\text{NaOH}$ . Estos electrolitos presentan desventajas como la limitación en el potencial de funcionamiento de los sistemas a valores entre 0 y 1 V debido al potencial de descomposición del agua (1,23 V), lo que provoca que su energía de almacenamiento sea menor y su potencia específica sea mayor. Sus ventajas radican en su menor resistividad (1-2  $\Omega\text{cm}$ ) y en que funcionan con materiales de electrodo con poros de diámetro superior a 0,5-1,0 nm. Cabe destacar que, de forma general, los sistemas constituidos con el mismo material de electrodo pero con distinto electrolito poseen mayor capacidad a la hora de operar con electrolitos acuosos (Vol'fkovich y Serdyuk, 2002).
- **Los electrolitos orgánicos** están basados en sales de  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{R}_4\text{N}^+$  y sales de fósforo cuaternarias disueltas en disolventes puros o mezclas de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), tetrahidrofurano (THF), dioxolano, tolueno y mesitileno. Estos electrolitos presentan inconvenientes como son su mayor resistividad (20-60  $\Omega\text{cm}$ ) y la necesidad de usar materiales de electrodo con poros de mayor tamaño

(diámetros superiores a 1,5-2,0 nm). Por otro lado, una de sus ventajas más importantes radica en que soportan un mayor potencial de trabajo (hasta 4 V), lo que conlleva que su energía de almacenamiento sea mayor y su potencia específica menor.

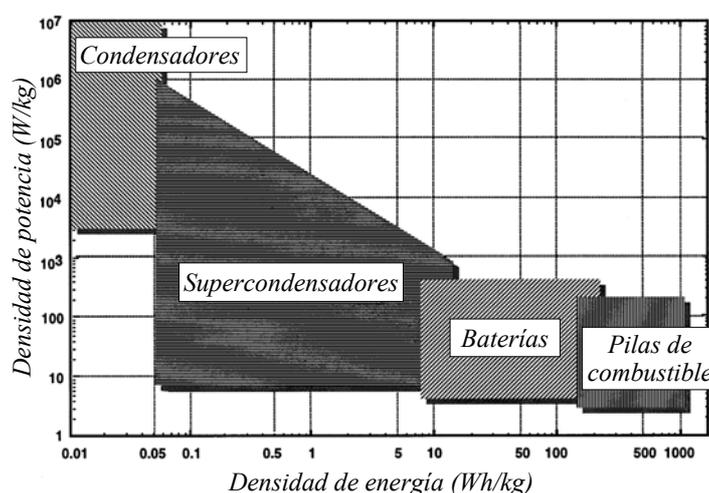
Los supercondensadores se clasifican en tres tipos dependiendo del mecanismo de almacenamiento de la carga (Burke, 2000; Vol'fkovich y Serdyuk, 2002): condensadores de doble capa electroquímica, pseudocondensadores y condensadores híbridos.

- **Los condensadores de doble capa electroquímica (*Electrochemical Double Layer Capacitors, EDLC*)** son aquellos en los que el almacenamiento de energía se produce por separación de cargas en la superficie electrodo/electrolito, debido exclusivamente a interacciones electrostáticas (proceso no farádico).
- **Los pseudocondensadores (*Pseudocapacitors*)** son aquellos en los que el almacenamiento de energía se debe a procesos no farádicos como los descritos en el caso anterior y procesos farádicos o pseudocapacitativos. Estos últimos están basados en reacciones redox reversibles donde se producen fenómenos de transferencia de carga en la superficie electrodo/electrolito, sin que se produzcan transformaciones de fase.
- **Los condensadores híbridos (*Hybrid capacitors*)** son supercondensadores en los que uno de los materiales de electrodo posee características de EDLC y el otro material de electrodo tiene características de pseudocondensador.

### 1.2.1.3 Comparación entre baterías de ión litio y supercondensadores

De forma general, los dispositivos que almacenan energía vienen definidos por una escala de potencia y una escala de energía que determinan sus aplicaciones. Tanto las

baterías de ión litio como los supercondensadores son dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de energía (Winter y Brodd, 2004). Si se representa gráficamente en escala logarítmica la relación entre la densidad de potencia y la densidad de energía de varios dispositivos electroquímicos, se obtiene un gráfico conocido como diagrama de Ragone, que da idea sobre el dispositivo óptimo que debe usarse para una aplicación concreta (Fig. 1.8). Así, observando dicho diagrama se deduce que las baterías poseen alta densidad de energía por lo que se utilizan en aplicaciones de larga duración (horas), mientras que los supercondensadores poseen alta densidad de potencia por lo que su uso se restringe a aplicaciones de corta duración (inferiores a la fracción de segundo) (Christen y Ohler, 2002).



**Figura 1.8.** Diagrama de Ragone para varios dispositivos de almacenamiento de energía (adaptado de Kötz y Carlen, 2000).

A partir del diagrama de Ragone (Fig. 1.8), se deduce que una de las principales diferencias entre las baterías recargables de ión litio y los supercondensadores, es que las primeras poseen mayores densidades de energía (< 200 Wh/kg), mientras los últimos poseen mayores densidades de potencia (> 100 kW/kg). Otras diferencias existentes entre baterías de ión litio y supercondensadores son las siguientes (Conway, 1999):

- **La forma de generar energía**, ya que mientras las baterías de ión litio producen energía de forma indirecta mediante mecanismos redox con transferencia de carga (procesos farádicos), los supercondensadores generan energía de forma directa, mediante mecanismos electrostáticos de separación de carga sin transferencia de la misma (procesos no farádicos). Además,

durante la inserción de litio en las baterías de ión litio, en ocasiones se producen cambios de fase en los materiales de electrodo, hecho que no sucede en los supercondensadores.

- **La ciclabilidad**, puesto que en los supercondensadores alcanza valores de entre  $10^5$  y  $10^6$  ciclos, muy superiores a los de las baterías recargables de ión litio, debido a los procesos irreversibles que suelen acompañar a los mecanismos de inserción y desinserción de litio que aceleran la degradación de los materiales de electrodo de estos últimos dispositivos.
- **El potencial de trabajo**, que es mayor el de las baterías de ión litio que el de los supercondensadores.
- **La relación entre el potencial y el tiempo** durante el cual transcurren los procesos de carga y descarga del dispositivo; así, mientras que en las baterías de ión litio esta relación tiende a ser una constante, en los supercondensadores tiende a ser lineal.
- En cuanto **al diseño**, las baterías de ión litio están constituidas por dos electrodos basados en distintos materiales de inserción de litio (con alto y bajo potencial frente al litio), mientras que los supercondensadores están constituidos por dos electrodos de idéntica naturaleza.

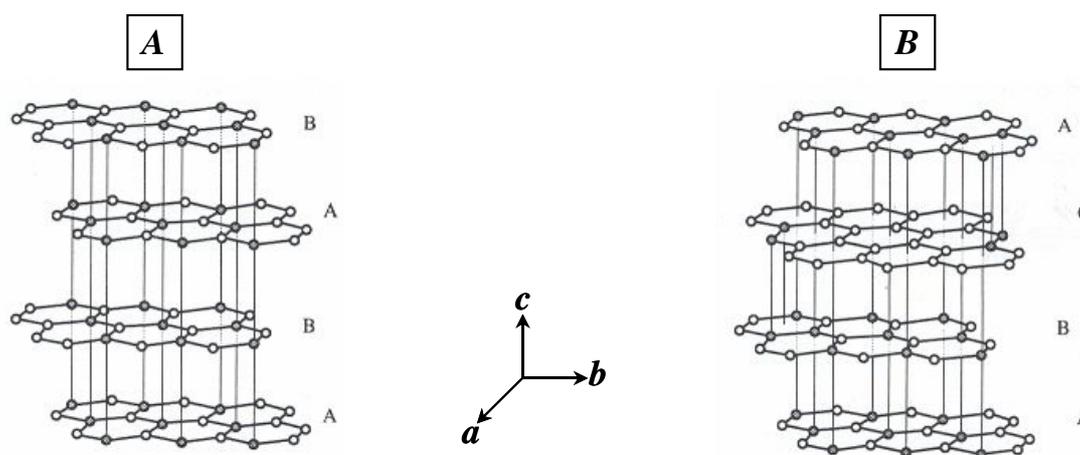
### 1.2.2 Materiales carbonosos y su uso en dispositivos electroquímicos

Los materiales carbonosos están constituidos por átomos de carbono, que dependiendo de su organización generan estructuras químicas con características muy diferentes. Así, el carbono se presenta bajo seis formas alotrópicas: el diamante (hibridación  $sp^3$ ), el grafito (hibridación  $sp^2$ ), los fullerenos (hibridación  $sp^2-sp^3$ ), los nanotubos de carbono (hibridación  $sp^2-sp^3$ ), las nanoespumas de carbono (hibridación  $sp^2-sp^3$ ) y los materiales carbonosos amorfos (Frackowiak y Béguin, 2001; Pandolfo y Hollenkamp, 2006).

Los materiales carbonosos susceptibles de funcionar como materiales de electrodo en dispositivos electroquímicos además de alta conductividad eléctrica, deben poseer gran superficie específica y porosidad, gran resistencia a la corrosión, elevada estabilidad térmica y un relativo bajo coste (Nazar y Crosnier, 2004; Pandolfo y Hollenkamp, 2006). Por otro lado, los materiales carbonosos deben poseer otras propiedades específicas adecuadas para el tipo de dispositivo electroquímico en el que van a funcionar. Así, para las aplicaciones como electrodo negativo de baterías de ión litio, deben poseer elevada superficie específica asociada a una alta microporosidad que facilite la difusión del litio y la inserción reversible del mismo en su estructura a bajos valores de potencial (Ogumi e Inaba, 2002; Winter y col., 2004). En cuanto a los supercondensadores, deben poseer no sólo una elevada superficie específica asociada a una adecuada distribución de poros que permita la mayor superficie de contacto entre el electrodo y el electrolito, sino que además deben poseer una buena humectabilidad para favorecer el contacto electrodo/electrolito (Pandolfo y Hollenkamp, 2006). Todas estas propiedades varían en función de la composición, la estructura y la textura del material carbonoso utilizado, lo que hace que unas sean más adecuadas para unas aplicaciones que para otras (Sandí, 2003). Debe señalarse que para optimizar el funcionamiento del dispositivo electroquímico, tanto para baterías de ión litio como para supercondensadores, debe tenerse en cuenta como un requerimiento fundamental la utilización de electrodos de la mínima masa y espesor para el rendimiento demandado y constituidos exclusivamente por material electroactivo. Teniendo esto en cuenta, de todas las formas alotrópicas del carbono, las que muestran mayor aplicación como componentes de electrodo en dispositivos electroquímicos son el grafito y los denominados materiales carbonosos amorfos.

El **grafito** es un material carbonoso que posee una estructura laminar donde cada lámina está constituida por átomos de carbono formando un sistema de anillos condensados (capas de grafeno). Los enlaces químicos en las láminas son covalentes entre orbitales híbridos  $sp^2$ , mientras que los enlaces entre las láminas se establecen a través de fuerzas de van der Waals. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes:

- grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente estable en condiciones normales, donde la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB.
- grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente inestable en condiciones normales y menos común, con una secuencia de apilamiento ABCABC (Fig.1.9).



**Figura 1.9.** Formas alotrópicas del grafito: A) grafito hexagonal (ABAB) y B) grafito romboédrico (ABCABC)(adaptado de <http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras>)

Los materiales carbonosos amorfos son esencialmente grafito, pero sin llegar a adoptar una estructura cristalina macroscópica. Estos materiales se clasifican en función de su mayor o menor contenido en grafito en materiales carbonosos gráfiticos y no gráfiticos o desordenados (Winter y col., 1998; Sandí, 2003; Winter y col., 2004).

- **Los materiales carbonosos gráfiticos** son los derivados carbonosos que poseen estructura laminar “tipo grafito”, pero con defectos estructurales. Uno de los defectos estructurales más importantes que presentan estos materiales es el apilamiento desordenado de capas de grafeno contiguas, lo que genera una estructura turboestrática (Sato y col., 1995; Winter y Besenhard, 1998).
- **Los materiales carbonosos no gráfiticos o desordenados** son los derivados carbonosos que presentan un orden bidimensional de átomos de carbono en láminas planas hexagonales (capas de grafeno), pero ningún orden

cristalográfico en la tercera dimensión (dirección c). Estos materiales están constituidos por áreas con estructura grafitica (fase cristalina), mezcladas con áreas compuestas de capas de grafeno dispuestas sin un orden definido (fase amorfa) y su principal método de preparación es la pirólisis de polímeros orgánicos o hidrocarburos a temperaturas inferiores a 1500°C. A su vez, los materiales carbonosos no grafiticos se clasifican en:

- a) Materiales carbonosos grafitizables (en inglés *soft carbons*) son aquellos que se pueden transformar en grafiticos mediante un tratamiento térmico de grafitización a temperaturas entre 1500 y 3000°C. Durante el tratamiento térmico, las capas de grafeno que están débilmente entrecruzadas, son capaces de moverse y colocarse de forma ordenada, adquiriendo una estructura tipo grafito. Es el caso típico de derivados carbonosos procedentes de brea y de coque de petróleo.
- b) Materiales carbonosos no grafitizables (en inglés *hard carbons*) son aquellos que no se pueden transformar en grafiticos, incluso aplicando tratamientos térmicos a temperaturas de hasta 2500-3000°C, ya que durante dicho tratamiento las capas de grafeno permanecen inmóviles debido a que están fuertemente entrecruzadas. A este grupo pertenecen los materiales carbonosos procedentes de diversos polímeros como es el caso de resinas fenólicas y del poli(alcohol furfurílico).

Por otro lado y desde un punto de vista macroscópico, existe una clasificación de los materiales carbonosos en función de su morfología y/o textura pudiéndose encontrar como fibras, tubos, hilos, láminas, partículas esféricas o espumas, características que influyen, no sólo en su procesado como material de electrodo, sino en la eficacia final de los dispositivos electroquímicos a los que se integran (Winter y col., 2004).

Existe una polémica suscitada entre los miembros pertenecientes a grupos que trabajan en ciencia y tecnología de los materiales carbonosos, respecto al uso correcto de los términos relacionados con el carbono. En este trabajo se ha adoptado la nomenclatura

mayoritariamente empleada en las páginas web, según el estudio llevado a cabo por el grupo de Rodríguez-Reinoso (Rodríguez-Reinoso, 1989; Menéndez y Rodríguez-Reinoso, 2005).

### 1.2.2.1 Inserción electroquímica de litio en materiales carbonosos: aplicación a baterías recargables

La aplicación de materiales carbonosos como electrodo de baterías de ión litio, implica procesos en los que los iones litio deberán incorporarse en la estructura de los mismos. Estos procesos dependen de la naturaleza del material carbonoso y así, en la literatura se han propuesto distintos mecanismos que intentan explicar la inserción reversible de litio en materiales carbonosos en función del grado de grafitización que presenten (Winter y col., 1998).

- **La inserción de litio en materiales carbonosos grafiticos** es un proceso de intercalación que consiste en la colocación del litio en el centro de cada anillo aromático formado por 6 átomos de carbono. Además, la situación más estable energéticamente impide la presencia de iones litio situados en posiciones vecinas, es decir, en el centro de anillos aromáticos consecutivos (Stevens y Dahn, 2001) (Fig. 1.10). La intercalación se caracteriza por ser altamente reversible y se produce durante el proceso de descarga de la célula a potenciales inferiores a 0,25 V. Por otro lado, algunos autores (Sato y col., 1994) han sugerido que es posible una mayor inserción de litio en materiales carbonosos grafiticos, cuando este átomo se sitúa en los centros de anillos de benceno ocupando posiciones vecinas. En esta situación los átomos de litio interaccionan entre sí mediante enlace covalente generando moléculas de  $\text{Li}_2$  (Fig. 1.11). Sin embargo, debido a la fuerte repulsión electrostática que experimentan estos átomos en posiciones vecinas, algunos autores determinan que esta situación es únicamente posible en materiales carbonosos grafiticos preparados a altas condiciones de presión (60 kbar) y temperatura (300°C) (Dahn y col., 1995).

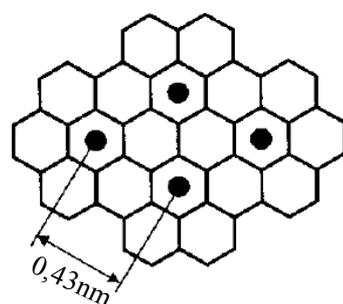
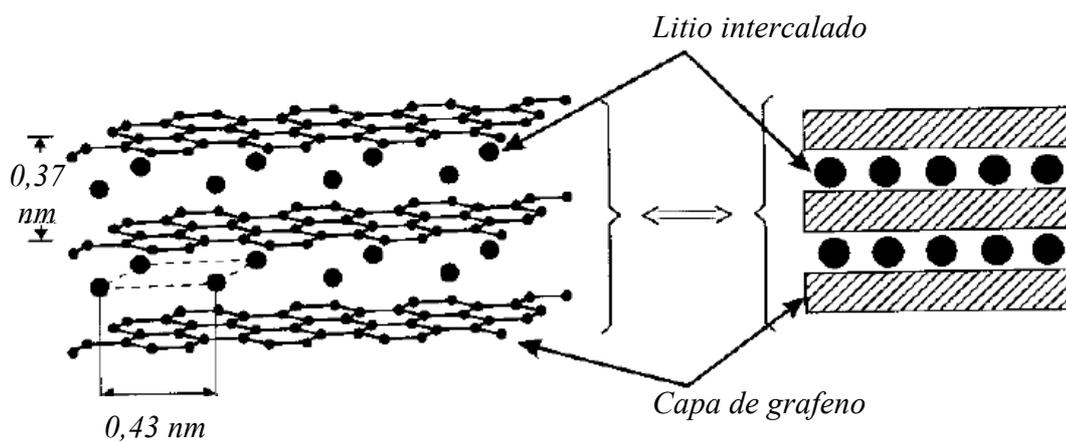


Figura 1.10. Esquemas que representan la intercalación de litio en materiales carbonosos grafiticos:  $\text{LiC}_6$  (adaptado de Winter y col., 1998).

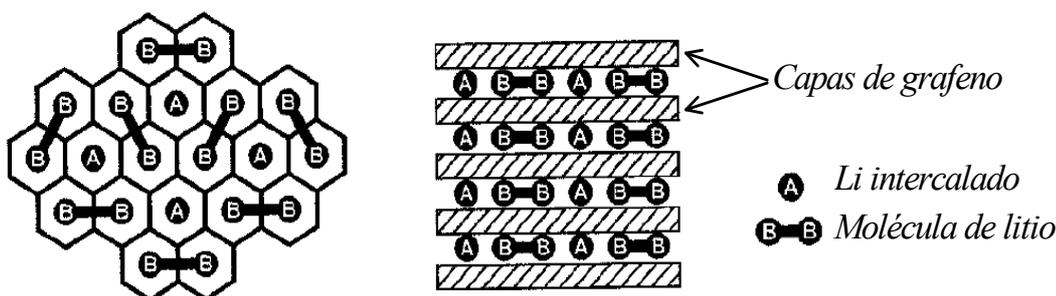


Figura 1.11. Esquemas que representan la inserción de litio en materiales carbonosos grafiticos: inserción de litio en los centros de anillos de benceno ocupando posiciones vecinas  $\text{LiC}_2$  (adaptado de Winter y col., 1998).

– La inserción de litio en materiales carbonosos no grafiticos resulta más compleja y puede explicarse según varios modelos:

a) La inserción de litio por interacción con distintos átomos que pueden estar presentes en el material.

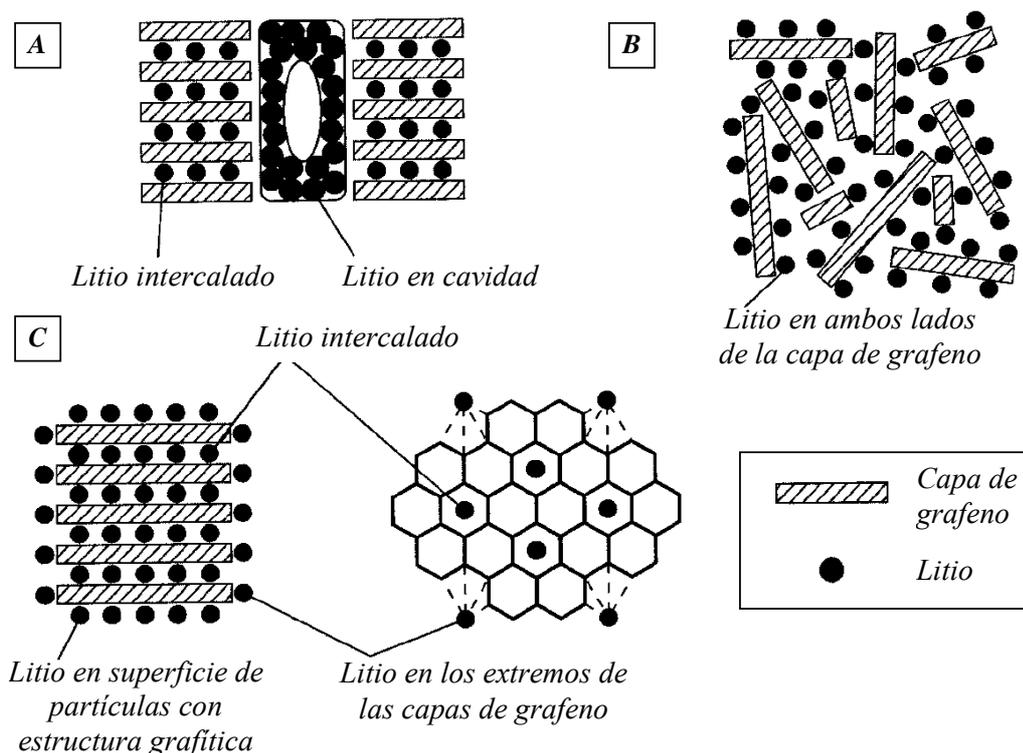
i. El litio puede enlazarse a los átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno presentes en los extremos de las capas de grafeno, en un proceso que requiere una energía de enlace similar a la demandada para el proceso

de intercalación. Esta similitud energética sugiere que los dos procesos puedan darse a potenciales similares durante el proceso electroquímico de descarga del sistema (Claye y Fischer, 1999). En este tipo de inserción el átomo de carbono que participa en la interacción pasa de hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$  y por ello, para que durante la descarga se produzca la desinserción de litio se requiere un aporte extra de energía, por lo que va a aparecer histéresis en las curvas de carga y descarga de las baterías, es decir, la inserción y desinserción de litio no se producen en el mismo intervalo de potencial. Así, pueden observarse casos en los que mientras la inserción de litio se produce a potenciales próximos a 0 V, la desinserción se produce a potenciales por encima de 1 V (Zheng y col., 1996). Debido a estos efectos, se ha estudiado la influencia del hidrógeno en materiales carbonosos obtenidos a partir de precursores orgánicos y se llega a la conclusión de que existe una relación directa entre el contenido en hidrógeno de estos materiales y su capacidad de inserción de litio (Yata y col., 1994; Dahn y col., 1995; Wang y col., 1999).

- ii. Existen en la literatura diferentes opiniones sobre la influencia del nitrógeno presente en materiales carbonosos, en la capacidad de inserción y deinserción de litio de los mismos. Algunos autores diferencian dos tipos de nitrógeno: el que sustituye a átomos de carbono en la estructura grafitica (“nitrógeno de red”) y el nitrógeno restante (“nitrógeno químico”) (Nakajima y col., 1998). Así, mientras que el “nitrógeno de red” favorece la capacidad de inserción de litio porque reacciona con dicho elemento de forma reversible, el denominado “nitrógeno químico” reacciona con el litio de forma irreversible formando nitruro de litio y aumentando el grado de irreversibilidad del sistema. Además, debido al par de electrones que posee el nitrógeno y su facilidad para donarlos, el potencial de intercalación del litio en estos sistemas se desplaza a valores más bajos con respecto al de los materiales carbonosos que no contienen nitrógeno (Weydanz y col., 1994). Posteriormente, Wu y colaboradores (Wu y col., 1999) han puesto en evidencia que, en general, la presencia de nitrógeno favorece la capacidad

de inserción de litio en el sistema, porque reacciona con él de forma reversible. Asimismo, contribuye al fenómeno de histéresis en las curvas de carga y descarga, de acuerdo con que la inserción de litio se produce realmente a potenciales inferiores a 0,5 V y la desinserción a potenciales entre 1 y 1,5 V.

- b) La inserción de litio en las cavidades de las estructuras porosas de los materiales carbonosos, ocurre en materiales carbonosos sintetizados a baja temperatura (<1200°C), favoreciéndose esta situación cuando el tamaño de poro es inferior a 10 nm. El litio introducido en los poros interacciona entre sí formando agrupaciones o clusters ( $Li_x$ ,  $x \geq 2$ ). Este proceso también contribuye a la aparición de fenómenos de histéresis entre las curvas de carga y descarga del sistema, ya que la interacción del litio con los defectos estructurales que existen junto al microporo provoca que su desinserción de la matriz carbonosa necesita de una cierta energía de activación. En la práctica, si su inserción se produce a potenciales inferiores a 0,25 V, su desinserción se produce a potenciales por encima de 0,8 V (Mabuchi y col., 1995; Wu y col., 1999) (Fig. 1.12.A).
- c) La inserción de litio según el modelo de “castillo de naipes” (*house of cards*), ocurre en estructuras carbonosas desordenadas e implica la presencia de litio en ambos lados de cada capa de grafeno dispuestas de manera desordenada (Dahn y col., 1995) (Fig. 1.12.B). La inserción de litio en estas posiciones se produce a potenciales próximos a 0 V (Zheng y col., 1995).
- d) La inserción de litio en la superficie y extremos de las capas de grafeno, se da en algunos materiales carbonosos no grafiticos. Así, los átomos de litio se enlazan con los átomos de carbono presentes en los extremos de las capas de grafeno y con los átomos de carbono presentes en la superficie de los cristales con estructura grafitica, mediante un proceso de transferencia de carga entre ambos átomos según se esquematiza en la figura 1.12.C (Wang y col., 1995; Matsumura y col., 1995).



**Figura 1.12.** Esquemas de los distintos mecanismos para la inserción reversible de litio en materiales carbonosos no grafiticos: A) inserción de litio en cavidades porosas, B) modelo denominado “castillo de naipes” y C) inserción de litio en la superficie de las partículas de estructura grafitica y en los extremos de las capas de grafeno (adaptado de Winter y col., 1998).

Debe señalarse que, durante la primera inserción de litio en el material carbonoso, se forma una interfase que se conoce como “SEI” (*solid-electrolyte interphase*), debido a la descomposición del electrolito situado en la interfase electrodo/electrolito (Zane y col., 2001). Esta interfase es en realidad una capa formada por los productos de la reacción de parte del litio insertado durante la primera descarga del sistema con los compuestos de descomposición del electrolito sobre la superficie del material carbonoso (Yazami, 1999). Esta capa actúa como elemento protector, ya que su formación evita que el material de electrodo siga reaccionando con el electrolito. Para que la SEI formada sea una capa de pasivación adecuada tiene que ser estable, poseer una alta conductividad al litio, es decir, que permita el paso del litio de forma selectiva al resto de componentes del electrolito, ser aislante electrónico y generarse completamente durante el primer proceso de descarga del sistema (Fong y col., 1990; Flandrois y Simon, 1999; Aurbach y col., 1999). Estudios previos han mostrado que se desarrolla una capa de pasivación estable cuando se usan electrolitos formados por  $\text{LiPF}_6$  disuelto

en mezclas de carbonatos de alquilo (siempre que uno de ellos sea carbonato de etileno, EC). Esta capa la forman principalmente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ , especies procedentes de la reducción del EC con buenas propiedades de adhesión y cohesión (Aurbach y col., 1999; Kong y col., 2001). También es probable la presencia de  $\text{LiF}$  debido a que el ión de la sal de litio  $\text{PF}_6^-$  puede ser reducido por el propio litio (Yazami, 1999), junto con otras especies como  $\text{CH}_3\text{OLi}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{LiO}_2$  y  $\text{LiOH}$  (Aurbach, 2005). La formación de la capa de pasivación se produce durante el primer ciclo de descarga a un potencial aproximado entre 1 V y 0,6 V (Winter y col., 2004). Por otro lado, es importante destacar que la utilización de electrolitos con carbonato de etileno (EC) evita la co-intercalación de átomos de litio solvatados por moléculas de electrolito en la estructura del derivado carbonoso durante el primer proceso de descarga de la batería. Esto es importante puesto que de lo contrario, durante la reducción electroquímica de los iones solvatados se formarían productos bloqueantes de la entrada del litio. Con ello se produciría la exfoliación y amorfización del material de electrodo, por lo que podría perder toda su capacidad para reinsertar litio (Besenhard y col., 1995; Broussely y col., 1999; Flandrois y Simon, 1999).

En lo que respecta al uso de materiales carbonosos como electrodo negativo en baterías de ión litio, el primer ensayo constatado de síntesis de un derivado carbonoso litiado se produjo en 1955, cuando Hérold preparó grafito intercalado con litio por vía química (Hérold, 1955). Sin embargo, no fue hasta 1976 cuando Besenhard obtuvo grafito intercalado con litio por vía electroquímica (Besenhard, 1976), siendo poco después cuando Armand propuso por primera vez la utilización del mismo como material de electrodo en baterías recargables de ión litio (Armand, 1978). El grafito es capaz de intercalar hasta 372 mAh/g, aunque cuando las partículas de este tipo de material carbonoso presentan cierto grado de desorden, son capaces de aumentar su capacidad de inserción de litio a la vez que el proceso de inserción se realiza de manera más estable y reversible (Aurbach, 2002). Con el uso de este tipo de materiales carbonosos se evitan también fenómenos de exfoliación debidos a la inserción del electrolito entre las capas de grafeno del grafito, por lo que a partir de ese momento, las investigaciones se enfocaron hacia la búsqueda de nuevos materiales carbonosos con diferente grado de grafitización, estudiando sus mecanismos de interacción con litio y

especialmente lo que se refiere a la capacidad de inserción del mismo. En este sentido se han estudiado por ejemplo los materiales carbonosos procedentes de sacarosa (Buiel y Dahn, 1999), del coque de petróleo (Tran y col., 1999), los nanotubos de carbono (Wang y col., 2003), así como los materiales carbonosos nanoestructurados que son preparados a partir de sólidos porosos utilizados como plantilla (Duclaux y col., 2000; Sandí, 2003). De estos estudios se ha podido llegar a la conclusión de que además de poseer mejores propiedades de ciclabilidad que las aleaciones de litio, los materiales carbonosos de textura porosa muestran mayor capacidad y potencial de inserción de litio frente al electrodo positivo, si se comparan tanto con los polímeros conductores como con los óxidos y los calcogenuros de metales de transición (Winter y Besenhard, 1998). Asimismo, a pesar de que gran parte de la investigación actual se centra en la búsqueda de nuevos materiales no carbonosos que funcionen como electrodos negativos en baterías recargables de ión litio, ninguno de ellos ha logrado ser comercializado, ya que hasta ahora no se ha logrado mejorar ni su coste ni su ciclabilidad frente a los materiales carbonosos (Nazar y Crosnier, 2004).

#### **1.2.2.2 Materiales carbonosos para supercondensadores**

Debido a su bajo coste, su alta superficie específica y conductividad eléctrica, así como a la gran variedad de morfologías y texturas en que se presentan, como por ejemplo nanotubos (Frackowiak y Béguin., 2002; Jung y col., 2004), nanofibras (Merino y col., 2005; Tao y col., 2006) o aerogeles (Hwang y Hyun, 2004; Li y col., 2006), los materiales carbonosos han sido los materiales más ampliamente estudiados y utilizados como electrodos en supercondensadores. Dichos materiales carbonosos resultan atractivos para estas aplicaciones, debido a la combinación de sus propiedades físicas y químicas (Pandolfo y Hollekamp, 2006):

- Alta conductividad electrónica.
- Alta superficie específica asociada a una adecuada distribución de poros.
- Estructura porosa controlada.
- Buena resistencia a la corrosión.

- Alta estabilidad térmica.
- Fácil procesado.
- Compatibilidad en materiales compuestos.
- Relativo bajo coste.

La mayoría de los materiales carbonosos proceden de precursores orgánicos sometidos a un tratamiento térmico de carbonización en atmósfera inerte. Tanto la especie precursora como las condiciones experimentales utilizadas en el tratamiento térmico determinan las propiedades fisico-químicas de los materiales carbonosos resultantes, especialmente el tamaño y forma de la partícula, así como la presencia de grupos funcionales. A su vez, estos factores mencionados determinan dos de las propiedades imprescindibles para la fabricación de electrodos para supercondensadores: la conductividad eléctrica y la superficie específica asociada a una adecuada distribución de poros.

En la actualidad, las investigaciones en este campo se dirigen a la búsqueda de nuevos materiales carbonosos que den lugar a supercondensadores con mayor capacidad, densidad de energía, densidad de potencia y menor resistencia interna. Para lograr estos objetivos se han planteado dos estrategias de preparación encaminadas a la obtención de nuevos materiales:

- la activación de materiales carbonosos tanto por vía física, mediante tratamientos térmicos a alta temperatura (700-1100°C, en atmósfera oxidante), como por vía química, por tratamiento con agentes deshidratantes (KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a temperaturas entre 400 y 700°C, al objeto de lograr materiales carbonosos con mayor superficie específica y porosidad además de grupos funcionales superficiales (Ahmadpour y Do, 1996; Li y col., 2004, Kierzek y col., 2004; Fang y col., 2005; Ye y col., 2005; Barbieri y col., 2005; Mora y col., 2006).
- la obtención de materiales carbonosos nanoestructurados utilizando diferentes sólidos inorgánicos como plantilla, como por ejemplo silicatos laminares del

tipo de los minerales de la arcilla (Duclaux y col., 1999; Duclaux y col., 2000), sílices mesoporosas (Vix-Guterl y col., 2005) o hidróxidos dobles laminares (Leroux y col., 2006).

### **1.3 Uso de sólidos porosos como soporte para la preparación de materiales nanoestructurados**

Como ya se ha comentado, una de las estrategias utilizadas para la preparación de materiales carbonosos nanoestructurados, se basa en el empleo de sólidos inorgánicos porosos como plantilla o molde, para obtener sólidos con una textura y/o estructuración definida por los mismos. Este método requiere, en muchas ocasiones, un paso intermedio en el que se prepara un compuesto híbrido organo-inorgánico en el que la parte orgánica del sistema es susceptible de ser carbonizada al ser posteriormente sometida a un tratamiento térmico adecuado (Duclaux y col., 2000; Sandí, 2003; Aranda y col., 2006). En el desarrollo de este tipo de materiales híbridos se aplican los conceptos de ingeniería molecular, permitiendo preparar así nuevos materiales con una amplia variedad de propiedades que pueden ser predeterminadas en la mayoría de los casos (Ruiz-Hitzky, 1988; Ruiz-Hitzky y Aranda, 1997). Asimismo, los materiales híbridos organo-inorgánicos han alcanzado un gran desarrollo, especialmente en las últimas dos décadas, hecho que se refleja en el aumento exponencial de publicaciones en revistas científicas y en libros sobre esta temática (Pinnavaia y Beall, 2000; Nalwa, 2003; Auerbach y col., 2004; Gómez-Romero y Sánchez, 2004).

La preparación de derivados carbonosos nanoestructurados utilizando sólidos inorgánicos porosos como plantilla que involucre compuestos híbridos organo-inorgánicos como etapa intermedia, puede seguir varias estrategias. Una de las más utilizadas se basa en la adsorción y carbonización de especies orgánicas moleculares o poliméricas en las matrices porosas, para generar los correspondientes nanocomposites carbono/sólido inorgánico. Así, especies orgánicas como pireno, safranina, azul de indeno, estireno, etileno, propileno, acetato de vinilo, alcohol furfúrico, trioxano, acrilonitrilo y sacarosa son adsorbidas en sólidos porosos como minerales de la arcilla (montmorillonita, sepiolita, taeniolita y arcillas pilareadas),

hidróxidos dobles laminares, zeolitas y sílices mesoporosas para generar derivados carbonosos de diferentes características (Aranda y col., 2006). En la literatura se encuentran numerosos ejemplos como safranina/montmorillonita-Na, azul de indeno/montmorillonita-Na, safranina/taeniolita-Li, azul de indeno/taeniolita-Li y pireno/taeniolita-Li (Béguin y col., 1996; Duclaux y col., 2000), propileno/sepiolita y etileno/sepiolita (Sandí y col., 1999; Sandí, 2003), pireno/arcillas pilareadas (Sandí y col., 1996), hidrocarburos aromáticos/mica (Kodama y col., 2004), sacarosa/montmorillonita (Bakandritsos y col., 2004), acetileno/zeolitas (He y col., 1999; Frackowiak y col., 2000; Frackowiak y Béguin, 2002) y propileno/sílices mesoporosas (MCM-48, SBA-15, MSU-1) (Vix-Guterl y col., 2005).

Otra de las estrategias utilizadas consiste en la preparación de híbridos organo-inorgánicos del tipo de los nanocomposites, que sometidos posteriormente a un tratamiento térmico de pirólisis generan los correspondientes derivados carbonosos. Dentro de este grupo, los nanocomposites polímero/arcilla son posiblemente los más ampliamente estudiados debido a las numerosas propiedades y aplicaciones que poseen como membranas, anticorrosivos, retardadores del fuego, aditivos que mejoran las propiedades mecánicas de los plásticos, propiedades ópticas y de conductividad electrónicas y/o iónicas (Komori y Kuroda, 2000; Ruiz-Hitzky y Aranda, 2000; Alexandre y Dubois, 2000; Ruiz-Hitzky y col., 2004; Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006). La preparación de nanocomposites polímero/arcilla para obtener derivados carbonosos se realiza mediante la polimerización de monómeros previamente adsorbidos en la matriz arcillosa (acrilonitrilo, alcohol furfurílico, sacarosa, acetato de vinilo) o por incorporación directa del polímero precursor carbonoso (alcohol polivinílico, alcohol polifurfurílico, poliacetato de vinilo). Así, algunos de los ejemplos encontrados en la literatura son PAN/montmorillonita-(Na/Ca) (Blumstein y col., 1974; Sonobe y col., 1988; Kyotani y col., 1988; Bergaya y Kooli, 1991), PAN/montmorillonita-alquilamonio (Sugaraha y col., 1984), poli(alcohol furfurílico)/montmorillonita-Na y poliacetato de vinilo /montmorillonita-Na (Sonobe y col., 1990 y 1991), PAN/caolinita (Sugaraha y col., 1988) y sacarosa/montmorillonita-Na (Darder y Ruiz-Hitzky, 2005).

En ocasiones, los nanocomposites carbono/arcilla preparados a partir de nanocomposites PAN/arcilla o PAN/arcilla-alquilamonio, se han empleado como compuestos precursores en la síntesis de sialones mediante un proceso de reducción carbotérmica (Sugaraha y col., 1984; Sugaraha y col., 1988; Bastow y col., 1991; Seron y col., 1993; Avilés y col., 1993; Avilés y col., 1994; Kurt y Davies, 2001). En otros casos, al eliminar del nanocomposite carbono/arcilla la parte arcillosa, puede obtenerse un material carbonoso con propiedades conductoras y una microestructura adecuada para su funcionamiento como material de electrodo en dispositivos electroquímicos, como han puesto en evidencia algunos autores a partir de sistemas del tipo safranina/taeniolita (Béguin y col., 1996), azul de indeno/taeniolita y pireno/taeniolita (Duclaux y col., 1999; Duclaux y col., 2000), pireno/arcillas pilareadas (Sandí y col., 1996), propileno/sepiolita y etileno/sepiolita (Sandí y col., 1999; Sandí, 2003).

Además de los minerales de la arcilla, existen otros sólidos porosos capaces de formar nanocomposites polímero/sólido inorgánico para generar posteriormente materiales carbonosos nanoestructurados, como por ejemplo PAN/zeolitas (Enzel y col., 1992; Enzel y Bein, 1992), PAN/sílices mesoporosas (Wu y Bein, 1994; Jang y col., 2005), sacarosa/sílices mesoporosas (MCM-48, SBA-15, MSU-1) (Zhou y col., 2003; Vix-Guterl y col., 2005; Xing y col., 2006), poliestirensulfonato y vinilbencensulfonato con hidróxidos dobles laminares de Zn y Al (Leroux y col., 2006), resina fenólica/sílice mesoporosa (MCM-48) (Lee y col., 1999; Yoon y col., 2000) y poli(alcohol furfurílico)/sílice mesoporosa (SBA-16) (Fuertes y col., 2004; Fuertes y col., 2005; Xing y col., 2006).

También se encuentra descrita en la literatura la síntesis de materiales carbonosos a partir de híbridos organo-inorgánicos basados en sistemas porosos organizados, del tipo de las membranas nanoporosas de alúmina. En la actualidad el método más utilizado para incorporar un material carbonoso en este tipo de sistemas implica el empleo de la deposición química en fase de vapor (CVD) y diferentes gases precursores carbonosos, como por ejemplo propileno (Kyotani y col., 1995 y 1996; Hornyak y col., 1999; Frackowiak y col., 2000; Burian y col., 2005, Koloczek y col., 2006; Schneider y Engstler, 2006), etileno y pireno (Che y col., 1998 y 1999), alcohol furfurílico (Wang y

col., 2000) y acetileno (Lee y col., 2001). La incorporación vía química o por polimerización *in situ* implica el uso de otros precursores como poli(acrilonitrilo) (Parthasarathy y col., 1995; Hulteen y col., 1997), poli(alcohol furfúrico) (Fuertes, 2002) o polipirrol (Jang y Oh, 2004). Sin embargo, de entre estos autores, sólo unos pocos han estudiado la aplicación de los derivados carbonosos obtenidos como materiales de electrodo en dispositivos electroquímicos. Estas investigaciones se limitan fundamentalmente, al estudio de las propiedades de inserción de litio y a la eficacia de funcionamiento en supercondensadores de nanotubos de carbono crecidos en membranas nanoporosas de alúmina mediante CVD a partir de etileno (Jung y col., 2004) y propileno (Frackowiak y col., 2000; Frackowiak y Béguin, 2001 y 2002).

### **1.3.1 Sólidos inorgánicos porosos**

#### **1.3.1.1 Minerales de la arcilla**

Los minerales de la arcilla son considerados materiales muy interesantes debido a su amplia variedad, gran abundancia en la naturaleza, bajo coste, baja toxicidad y carácter ecológico. Además, poseen una alta reactividad y capacidad de modificación, lo que les confiere un elevado número de aplicaciones que van desde las más convencionales (en cerámica y como carga en la fabricación de papel) a las más novedosas (agentes reológicos, adsorbentes y materiales avanzados) (Bergaya y Lagaly, 2006).

Los minerales de la arcilla pueden reaccionar con especies orgánicas de distinta naturaleza mediante diferentes mecanismos como son procesos de intercambio iónico, enlaces de hidrógeno, interacciones ión-dipolo, enlaces de coordinación, fuerzas de van der Waals y reacciones ácido-base o de transferencia de carga. Cuando dichas especies orgánicas se introducen en el espacio interlamilar de los minerales de la arcilla, el correspondiente proceso se denomina intercalación y puede dar lugar a materiales avanzados con aplicaciones como adsorbentes, agentes espesantes y tixotrópicos o con nuevas propiedades catalíticas, ópticas y electrónicas (Lagaly y col, 2006). Dentro de los minerales de la arcilla, las arcillas esmectíticas constituyen una familia de sólidos

porosos ampliamente utilizados en la preparación de compuestos organo-inorgánicos nanoestructurados del tipo de los compuestos de intercalación (Ruiz-Hitzky y col., 2004). Además de la montmorillonita, otros minerales de la arcilla como la sepiolita y la imogolita, son usados para preparar derivados organo-inorgánicos.

Una de las arcillas esmectíticas más abundantes en la naturaleza es la **montmorillonita**. Este silicato natural presenta una estructura laminar del tipo 2:1, es decir, cada lámina está formada por dos capas de tetraedros de silicio y oxígeno ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> compartiendo 3 de sus 4 oxígenos. Entre ambas capas se sitúa otra capa, en este caso octaédrica, formada por octaedros de grupos hidroxilo (OH) compartiendo aristas y cationes  $\text{M}^{n+}$  ( $n=2$  ó  $3$ ) situados en el centro de cada octaedro (Fig. 1.13) (Hofmann y col., 1933). En la montmorillonita, los cationes  $\text{M}^{n+}$  son generalmente  $\text{Al}^{3+}$  y la sustitución de los mismos por iones divalentes como el  $\text{Mg}^{2+}$  (y en mucha menor proporción de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la capa tetraédrica) origina un “exceso de carga negativa” en las láminas que es compensada por cationes que se sitúan en la región interlaminar. Estos cationes son fácilmente intercambiables por tratamiento con soluciones salinas, por lo que se denominan cationes de cambio. El sólido posee pues una capacidad de cambio catiónico (CCC) que se define como la cantidad de estos cationes (en meq) que el mineral puede intercambiar por gramo de arcilla (Marshall, 1935). La CCC de las montmorillonitas varía entre 0,7 y 1 meq/g dependiendo de su origen. El espacio interlaminar ocupado por los cationes de cambio varía en función de la naturaleza del catión y de su grado de hidratación a una humedad atmosférica relativa dada.

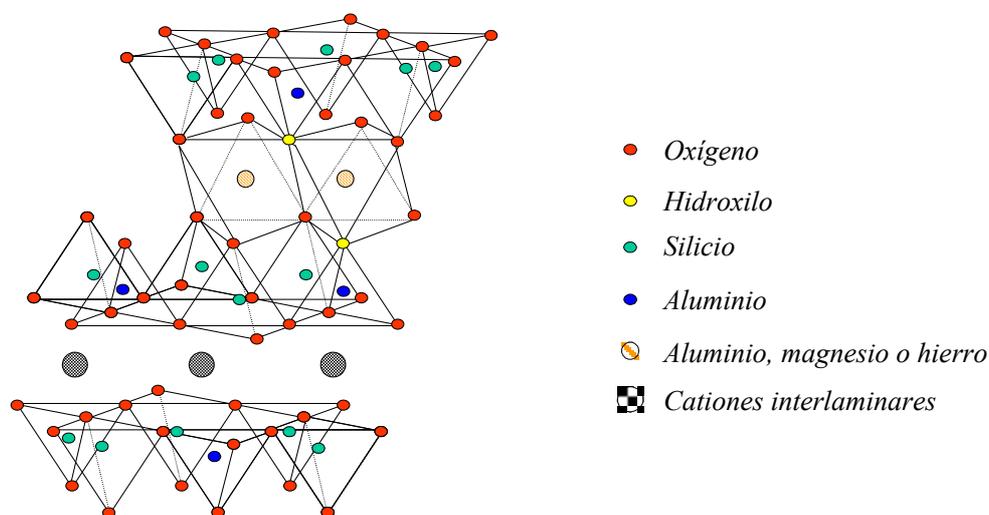


Figura 1.13. Estructura cristalina de la montmorillonita (adaptado de Letaief, 2004).

La montmorillonita es un mineral de la arcilla de estructura laminar capaz de formar compuestos de intercalación, gracias a que en su espacio interlaminaar existen moléculas de agua asociada a los cationes de cambio que pueden interaccionar con moléculas orgánicas neutras o ser reemplazadas por especies iónicas orgánicas. Algunos de los ejemplos más típicos de la literatura incluyen: iones alquilamonio (Giesecking, 1939), diaminas y glicoles (Bradley, 1945), glicerol (MacEwan, 1944), piridina y piridinio (Serratos, 1965) y éteres corona y criptandos (Ruiz-Hitzky y Casal, 1978).

La **sepiolita** es un silicato magnésico hidratado de morfología fibrosa (entre 2 y 10  $\mu\text{m}$  de largo y entre 100 y 300 nm de diámetro), cuya fórmula general es  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH},\text{F})_4](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Santarén y col., 1990). Su estructura puede describirse en base a bloques formados por secuencias de capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, como en la montmorillonita. La capa tetraédrica está constituida igual que en la montmorillonita por tetraedros de silicio y oxígeno y la capa octaédrica contiene cationes magnesio: unos en coordinación octaédrica con átomos de oxígeno, átomos de flúor y grupos hidroxilo (OH) y otros (en los bordes del bloque) coordinados a átomos de oxígeno y moléculas de agua. Estos bloques se originan debido a una inversión de la capa tetraédrica que se produce cada seis unidades de tetraedros y provoca que la capa octaédrica sea discontinua. Debido a esta discontinuidad, existen grupos silanoles ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) en la superficie externa de las partículas del silicato. Los bloques se alternan con túneles de dimensiones 1,08 x 0,4 nm, considerando su sección transversal (Brauner y Preisinger, 1956) (Fig. 1.14). Debido a la especial estructura en túneles y canales, la sepiolita presenta una alta superficie específica (aproximadamente 300  $\text{m}^2/\text{g}$ ). La presencia de sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica ( $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  en lugar de  $\text{Mg}^{2+}$ ) como en la tetraédrica ( $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  en lugar de  $\text{Si}^{4+}$ ), le confiere propiedades de cambio iónico siendo su CCC del orden de 0,1-0,2 meq/g. Los túneles que acceden a la superficie externa pueden considerarse como “canales” (Ruiz-Hitzky, 2001). La sepiolita posee un elevado contenido en agua que puede ser de tres tipos: zeolítica, coordinada y estructural (Serna, 1973; Ruiz-Hitzky, 1974):

- **El agua zeolítica** se encuentra adsorbida en la superficie externa y en los canales, perdiéndose de manera reversible a temperaturas en torno a 150°C o a temperatura ambiente y aplicando vacío.
- **El agua coordinada** se encuentra unida a los cationes  $Mg^{2+}$  de los bordes de los bloques. Se elimina mediante tratamiento térmico a presión atmosférica a temperaturas entre 200 y 350°C (primera etapa) y entre 350-550°C (segunda etapa). Su pérdida da lugar a un cambio en la estructura cristalina, consistente en un giro de los bloques que forman el mineral. Este proceso es irreversible y concluye cuando se alcanza una temperatura próxima a los 450°C, transformándose el mineral en la denominada *sepiolita anhidra*.
- **El agua estructural** está presente en forma de grupos hidroxilo (OH) y se elimina a temperaturas superiores a 750°C, dando lugar a la formación de proto-enstatita.

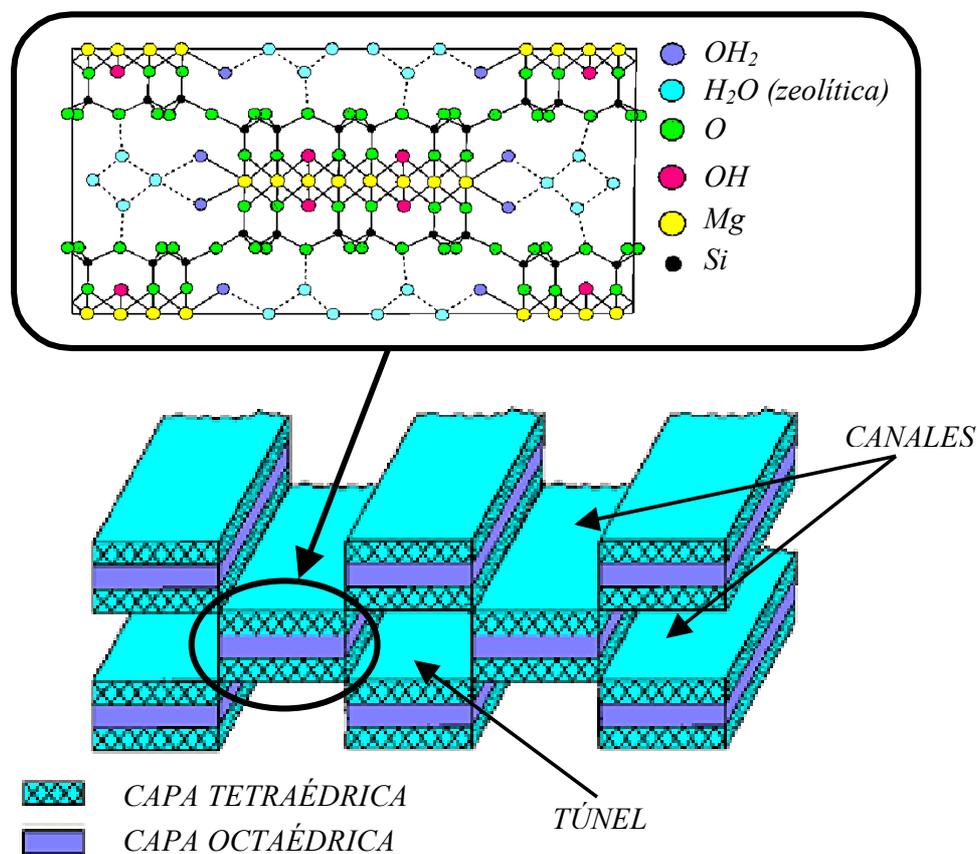
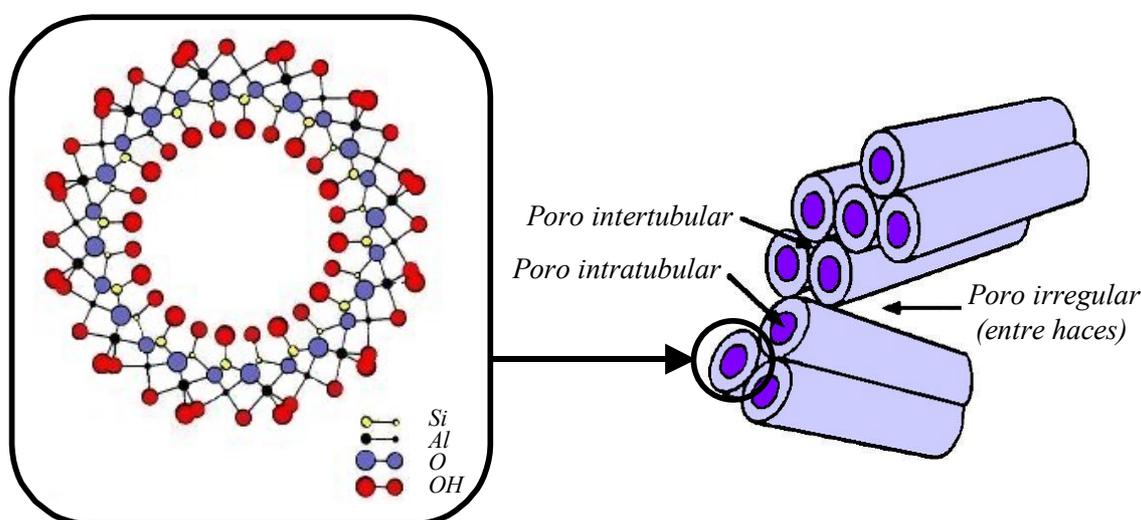


Figura 1.14. Estructura cristalina de la sepiolita (adaptado de Bailey, 1980).

Las especies orgánicas son capaces de interaccionar no sólo con la superficie externa de la sepiolita, sino que son capaces de penetrar en sus cavidades estructurales (túneles). Tiene capacidad de incluir en los túneles especies moleculares como el pentano (Barrer y col., 1954), hexano y hexeno (Serna y Fernández-Álvarez, 1974), pirrol (Kitayama y col., 1997), etileno y propileno (Sandi y col., 1999), azul de metileno (Ruiz-Hitzky, 2001) y piridina (Ruiz-Hitzky, 2001; Kuang y col., 2003). También generan derivados orgánicos estables por anclaje de grupos funcionales vía organosilanos con cadenas vinílicas (Ruiz-Hitzky, 1974; Ruiz-Hitzky y Fripiat, 1976) o bencílicas, capaces de ser funcionalizados posteriormente con grupos sulfónicos o nitro (Aznar y col., 1992).

La **imogolita** fue descubierta por primera vez en 1962 como componente de suelos procedentes de cenizas volcánicas en Japón (Yoshinaga y Aomine, 1962) y hasta 1970 la AIPEA (*Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas*) no la reconoció como una nueva especie mineral (Brindley y Pedro, 1970). Es considerada como un mineral de la arcilla poco cristalino, aunque tanto su génesis como sus propiedades están más relacionadas con las del alofano que con las de los minerales cristalinos de la arcilla (Wada, 1977). La imogolita es un aluminosilicato hidratado natural con una estructura tubular que se presenta en forma de cilindros asociados y orientados en una dimensión (Fig. 1.15). Su fórmula general es  $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$  (Cradwick y col., 1972; Ackerman y col., 1993). En el mineral encontrado en la naturaleza los tubos tienen un diámetro externo de unos 2,3 nm, un diámetro interno de 1 nm y una longitud de entre 400 y 1000 nm, mientras que en el caso de las imogolitas sintéticas estas dimensiones aumentan en un 10-15% (Farmer y col., 1983). Cada tubo está constituido por una lámina de gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) enrollada formando un cilindro donde grupos ortosilicato ( $\text{O}_3\text{SiOH}$ ) sustituyen a los grupos hidroxilo (OH) localizados en la superficie interna de la lámina (cada grupo  $\text{O}_3\text{SiO}^-$  sustituye a 3 grupos OH en torno a una vacante octaédrica). De esta forma los tubos presentan grupos Al-OH en su superficie externa y grupos Si-OH en su superficie interna. Si se calienta este aluminosilicato a temperaturas superiores a 250°C se produce la deshidroxilación y a temperaturas entre 350 y 400°C tiene lugar el colapso irreversible de la estructura (Wada y Yoshinaga, 1969). Desde un punto de vista textural se distinguen en la imogolita tres tipos de poros: intratubulares, intertubulares e irregulares (Farmer y col., 1983).

- **Los poros intratubulares** corresponden al hueco del interior de los tubos y poseen 1 nm de diámetro.
- **Los poros intertubulares** corresponden al hueco que queda entre 3 tubos alineados en un empaquetamiento regular (haz). El tamaño de estos poros depende del grado de hidratación y del nivel de colapso tubular, aunque suele ser de 0,3-0,4 nm.
- **Los poros irregulares** son debidos al empaquetamiento de haces de tubos.

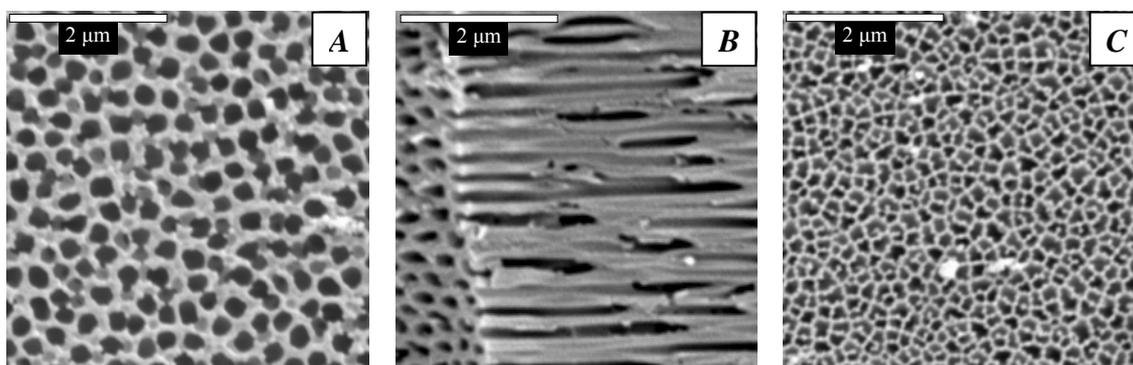


**Figura 1.15.** Estructura de la imogolita (adaptado de Farmer y col., 1983 y Ackerman y col., 1993).

Debido a esta alta porosidad la imogolita posee una superficie específica BET relativamente elevada: 300-400 m<sup>2</sup>/g (determinada por adsorción de N<sub>2</sub> en muestras desgasificadas previamente a 225-275°C) (Ackerman y col., 1993). Asimismo, sus poros son accesibles a diversas especies orgánicas que pueden interaccionar con los grupos Al-OH presentes en la superficie externa de los tubos o con los grupos silanoles (Si-OH) situados en la superficie interna de los mismos, como puede ser 2-metoxietanol (Egashira y Aomine, 1974), (γ-aminopropil)trietoxisilano (Johnson y Pinnavaia, 1990), alcohol polivinílico (Choi y col., 1998) y benceno (Wilson y col., 2002).

### 1.3.1.2 Membranas nanoporosas de alúmina

El anodizado (oxidación electroquímica) de aluminio de alta pureza permite obtener un óxido en el que se pueden formar poros cilíndricos de diámetro equivalente y alineados entre sí de forma paralela (Müller, 1983; Patermarakis y Papandreadis, 1993; Li y col., 2000). Este procedimiento ha sido aprovechado para sintetizar membranas nanoporosas de alúmina con poros regulares, ordenados y de tamaño homogéneo (Furneaux y col., 1989; Brumlik, 1993). En la figura 1.16 se muestran imágenes de MEB del reverso, el perfil y el anverso de una membrana de alúmina comercial (ANODISC®) asimétrica, es decir, el tamaño de los poros no es homogéneo, sino que varía ligeramente a lo largo del espesor de la membrana. Variando las condiciones experimentales de este proceso electroquímico (electrolito, tiempo y potencial de anodizado) se controlan parámetros como el espesor, el tamaño de poro y la densidad de poro de las membranas. Estas membranas porosas tienen aplicaciones como soporte de catalizadores, dispositivos de microfiltración, sensores, electrodos modificados, separadores de gases y plantillas para la síntesis de materiales con una estructura definida (Martin, 1994; Martin y col., 1996; Hulteen y col., 1997; Huczko, 2000; Aranda y García, 2002).



**Figura 1.16.** Imágenes de MEB de A) anverso, B) perfil y C) reverso de una membrana de alúmina comercial de 200 nm de diámetro de poro.

Debido a sus propiedades de dureza, tamaño de poro uniforme y alta porosidad, las membranas nanoporosas de alúmina se han venido usando para preparar nuevos materiales nanoestructurados con múltiples aplicaciones en dispositivos fotoelectrónicos, ópticos, magnéticos y electroquímicos (Hernández-Vélez, 2006). En este sentido, el grupo de Martin (Martin y col., 1990; Martin, 1991) ha sido pionero en la utilización de uno de los métodos más extendidos en la preparación de muy diferentes

tipos de materiales nanoestructurados, como por ejemplo, los basados en polímeros conductores. Estos autores denominaron a este método como “*templating synthesis*”, es decir, síntesis con empleo de un material plantilla, ya que consiste en la utilización de las membranas porosas, del tipo de las de alúmina preparadas por anodizado de aluminio o de policarbonato preparadas por métodos “*track-etch*”, como molde en cuyos poros se pueden sintetizar tanto por vía química como electroquímica compuestos orgánicos e inorgánicos que pueden conformarse como nanofibras, nanohilos, nanotubos y otro tipo de nanoestructuras. Dependiendo de la aplicación del nuevo material, se puede conservar la membrana de alúmina o eliminarla, de manera que puedan recuperarse las especies formadas en sus poros con morfologías determinadas por su forma y tamaño. Como ya se ha dicho, este método es muy versátil y ha sido utilizado por un elevado número de investigadores para la preparación de materiales diversos conformados con diferentes nanoestructuras, incluyendo polímeros, derivados carbonosos, óxidos metálicos, metales, etc (Brumlik y Martin, 1991; Masuda y Fukuda, 1995; Lakshmi y col., 1997; Aranda y García, 2002; Schneider y Engstler, 2006).

De manera general, las estrategias para preparar materiales en los poros de membranas porosas se eligen en función de la naturaleza de la fase a insertar y de la interacción que puede tener lugar entre la misma y la pared del poro, de modo que dependiendo de éstas podrán usarse distintas condiciones para el proceso (Aranda y García, 2002):

- **La deposición electroquímica** para la cual se requiere el recubrimiento previo de una cara de la membrana con una película delgada de metal que actúa como electrodo positivo, permitiendo la ulterior electrodeposición de polímeros electroactivos o la formación de nanohilos metálicos en los poros de la misma. Este procedimiento ha sido empleado, por ejemplo, para crecer nanohilos de cobalto (García y col., 1999).
- **El crecimiento vía química** implica la inclusión directa del material o su formación *in situ* a partir de precursores previamente incorporados que se hacen reaccionar dentro del poro. Por ejemplo, este método se ha usado para incorporar oro coloidal (Foss y col., 1992 y 1993).

- **La polimerización química** supone la inmersión de la membrana en una disolución del monómero y posterior tratamiento con un iniciador de polimerización, lo que permite formar el polímero en los poros de la misma. Este método ha permitido, por ejemplo, la fabricación de nanotubos de polipirrol y polianilina de distinto diámetro y espesor (Cai y Martin, 1989; Martin y col., 1993).
- **El uso del proceso sol-gel** es un caso particular de crecimiento por vía química en el cual se incorpora un alcóxido precursor, generándose mediante un proceso de hidrólisis controlada la fase gel que queda introducida en los poros y puede ser posteriormente transformada, por ejemplo, en un óxido metálico. Este método se ha aplicado para preparar, entre otros, nanofibras de pentóxido de vanadio a partir de tri-isopropóxido de vanadilo (Lakshmi y col., 1997) o nanofibras/nanotubos de óxido de titanio a partir de isopropóxido de titanio (Lakshmi y col., 1997).
- **La deposición química en fase de vapor (CVD)** se utiliza para generar un material carbonoso a partir de diferentes gases (propeno, eteno...) a alta temperatura en los poros de membranas de alúmina. Su uso está prácticamente restringido a este elemento, debido a las altas velocidades de deposición asociadas a este método. Así, se han obtenido nanotubos y nanofibras de carbono usando pireno o etileno como gases precursores (Che y col., 1998).

## 1.3.2 Precursores carbonosos

### 1.3.2.1 El propileno

La obtención de un material carbonoso a partir de propileno se basa en un proceso de pirólisis o deposición en fase de vapor de dicho hidrocarburo (Hudson y Heicklen, 1968). Hurd y Meinert (Hurd y Meinert, 1930) fueron algunos de los primeros autores que estudiaron el proceso de pirólisis del propileno sobre distintos sustratos como

cuarzo, PYREX<sup>®</sup> o aleaciones de níquel-cobre (Monel), aplicando diferentes temperaturas de tratamiento (intervalo de 525 a 950°C). De sus investigaciones se deduce que los productos resultantes de este proceso están constituidos por: i) una fase gaseosa en la que se puede encontrar metano, etileno, hidrógeno y etano; ii) una fase líquida de hidrocarburos aromáticos que incluye tolueno y benceno y en menor proporción naftaleno y fenantreno; iii) un residuo sólido carbonoso. En general, los productos obtenidos de la pirólisis de hidrocarburos varían dependiendo de factores tales como la temperatura, el tiempo de contacto, la presión, la geometría del reactor y la concentración inicial de hidrocarburo (Hoffman y col., 1985).

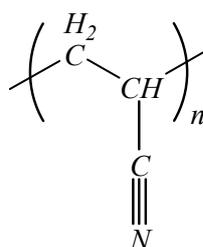
Varios autores afirman que la formación de derivados carbonosos a partir de la pirólisis del propileno se fundamenta en un mecanismo de polimerización térmica que implica reacciones de craqueo, isomerización, deshidrogenación, ciclación y desplazamiento de dobles enlaces (Kunugi y col., 1970; Lewis, 1980; Hoffman y col., 1985 y 1988). Otros autores postulan que este mecanismo está basado en la presencia de radicales alilo ( $C_3H_5\cdot$ ) que se forman por deshidrogenación de moléculas de propileno, las cuales posteriormente se recombinan con otras moléculas del alqueno para formar compuestos cíclicos de mayor número de átomos de carbono. Finalmente, estos acaban depositándose en forma de material carbonoso al alcanzar un determinado tamaño y entrar en contacto con la superficie del sustrato (McAllister y col., 1990).

La pirólisis del propileno es una reacción que puede ser catalizada por diferentes sustratos: metales como hierro, cobre, níquel (Baird y col., 1974), matrices aluminosilícicas (Shepard y col., 1962; Hodgson y Raley, 1965; Peratello y col., 1999), zeolitas (Occelli y col., 1985) y sustratos carbonosos (Hoffman y col., 1985 y 1988; Verma, 1991). A su vez, es un método elegido por muchos autores para la formación de un material carbonoso tanto en el interior de los poros como en la superficie externa de diferentes sólidos inorgánicos utilizados como sustrato. Así, se ha logrado preparar nuevos materiales carbonosos con diferente textura: nanotubos y nanofibras de carbono a partir de membranas nanoporosas de alúmina (Kyotani y col., 1995 y 1996; Che y col., 1998; Hornyak y col., 1999; Lee y col., 2001; Fuertes, 2002; Burian y col., 2005; Koloczek y col., 2006), nanofibras de carbono a partir de sepiolita (Sandí y col., 1999) y

un material carbonoso mesoporoso a partir de sílice mesoporosa (Parmentier y col., 2002; Ehrburger-Dolle y col., 2003; Vix-Guterl y col., 2004; Jurewicz y col., 2004). Experimentalmente, la deposición química en fase de vapor del propileno se realiza mediante un tratamiento térmico a alta temperatura (600-800°C). El propileno en fase gas puede introducirse en el sistema ya sea puro o diluido en gases inertes (helio, nitrógeno, argón).

### 1.3.2.2 El poliacrilonitrilo

El poliacrilonitrilo (PAN) es un polímero de color blanco, altamente polar, aislante y termoplástico (se reblandece al calentarse y se endurece al enfriarse) (Alger, 1989), cuya fórmula se indica en la ecuación 1.11.

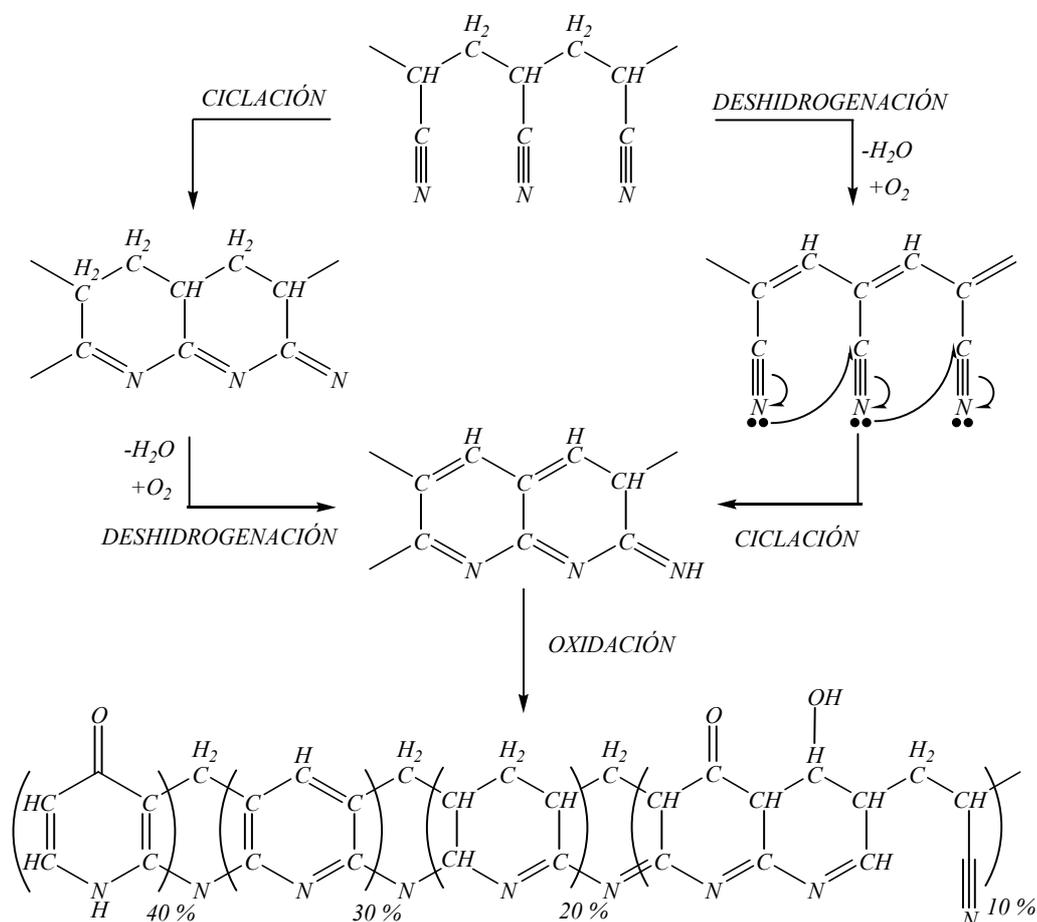


Ec. 1.11

Uno de los atractivos de este polímero es la posibilidad de ser transformado en un material carbonoso mediante procesos de reducción térmica controlada, tal y como han estudiado gran número de autores (Bailey y Clarke, 1971; Fitzer y col., 1986; Renschler y col., 1989; Liu y col., 1994; Boccara y col., 1996; Dalton y col., 1999; Avilés y col., 2002). Este proceso se lleva a cabo realizando un tratamiento térmico en dos etapas: estabilización y carbonización.

- **El proceso de estabilización** consiste en el calentamiento del poliacrilonitrilo a una temperatura entre 200 y 250°C durante un período de tiempo variable y en presencia de aire. En esta etapa se produce la deshidrogenación del polímero con la formación de dobles enlaces alternos, seguido de un proceso de ciclación, dando lugar a una estructura de anillos condensados en forma de escalera (Fig. 1.17). Posteriormente la presencia de aire produce la oxidación

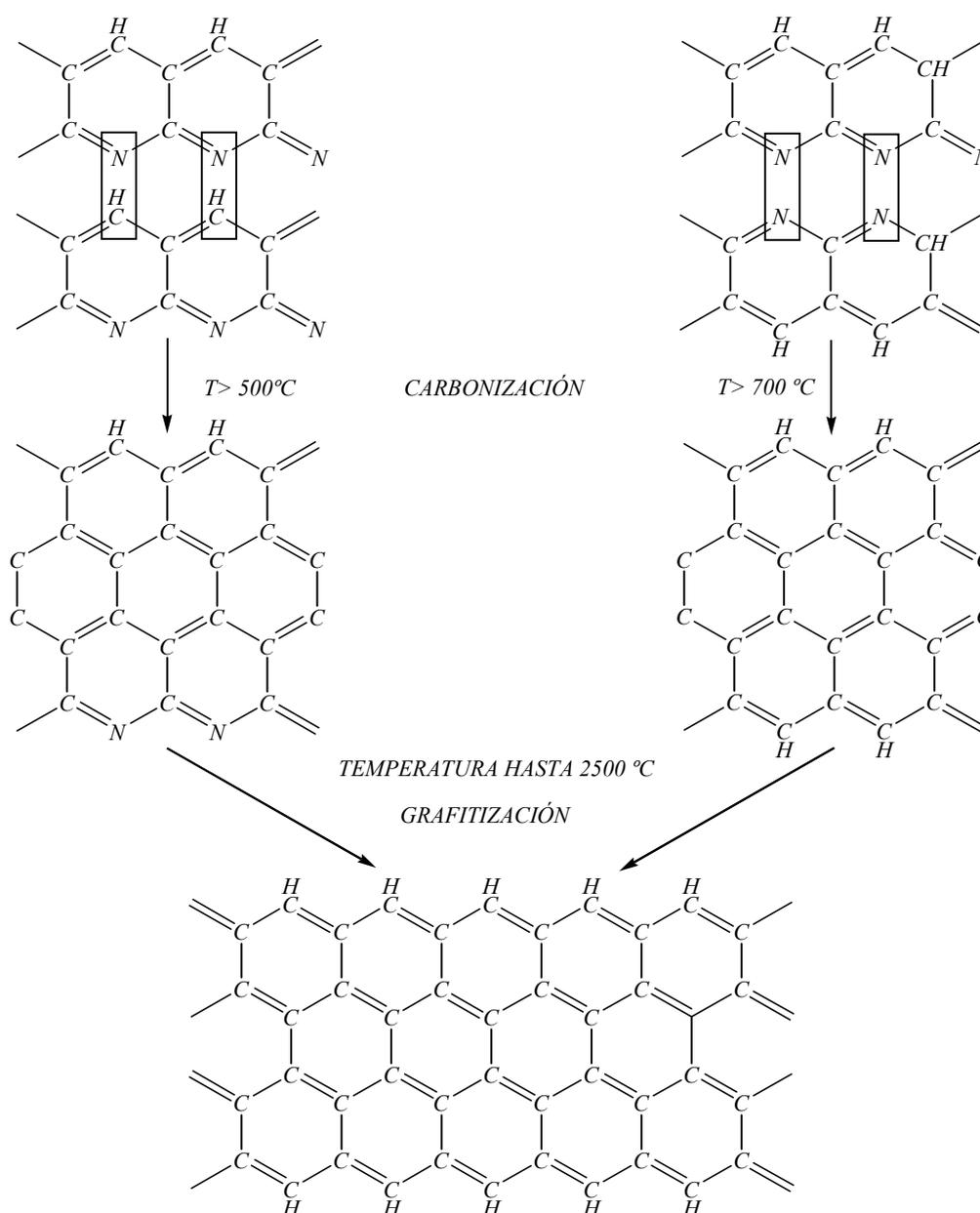
de dicha estructura. Durante estos procesos se desprenden gases como dióxido de carbono y vapor de agua.



**Figura 1.17.** Reacción de transformación del PAN por tratamiento térmico en aire durante el proceso de estabilización (200-250°C) (Fitzer y col., 1986).

- **El proceso de carbonización** es un proceso de pirólisis en el cual el tratamiento térmico se realiza en ausencia de oxígeno, esto es, atmósfera inerte normalmente utilizando argón o nitrógeno o en vacío dinámico. El procedimiento consiste en someter al producto obtenido en la primera etapa a un calentamiento desde la temperatura del proceso de estabilización (200-250°C) hasta temperaturas finales entre 500-1200°C. Durante este proceso se produce la condensación entre cadenas de anillos formados en el primer paso y se desprenden gases como nitrógeno, cianuro de hidrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono y metano (Fig. 1.18). Debido a estos procesos pirolíticos se produce un aumento del contenido en carbono y una disminución del

porcentaje de nitrógeno e hidrógeno en la estructura. Al aumentar la temperatura final del tratamiento, aumenta también el grado de condensación de cadenas de anillos generándose progresivamente una estructura que resulta ser similar a la del grafito, consistente en láminas del material policondensado que tienden a ordenarse de forma regular con un espaciado de 0,35 nm aproximadamente.



**Figura 1.18.** Reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de carbonización ( $>500^{\circ}\text{C}$ , en ausencia de oxígeno) a partir de los productos resultantes de la etapa de estabilización del PAN (Fitzer y col., 1986).

#### 1.4 Objetivos de la Tesis Doctoral

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral se ha centrado en la preparación y la caracterización composicional, estructural, morfológica y electroquímica de derivados carbonosos nanoestructurados preparados a partir de sólidos porosos de distinta naturaleza utilizados como plantilla, con objeto de estudiar su potencial aplicación como materiales electroactivos en dispositivos electroquímicos del tipo de las baterías recargables de ión litio y los supercondensadores.

En esta investigación se ha pretendido además estudiar de forma comparativa la efectividad de los materiales preparados como materiales de electrodo en dispositivos electroquímicos, viendo como afectan dos parámetros:

- El tipo de precursor carbonoso utilizado, empleándose para ello propileno y poliacrilonitrilo como fuentes alternativas del mismo, de tal manera que la preparación de los materiales carbonosos nanoestructurados pasa por una etapa previa de obtención de híbridos organo-inorgánicos, por inclusión de estos precursores carbonosos en diversos sólidos inorgánicos porosos.
- La matriz inorgánica porosa utilizada como plantilla en la preparación de los derivados carbonosos, ya que ésta va a determinar las características texturales de los mismos. Así, se han empleado minerales de la arcilla de distinto origen que incluyen una imogolita sintética de morfología tubular y dos silicatos naturales, uno de estructura laminar como es la montmorillonita y otro de morfología fibrosa como es el caso de la sepiolita. Además, se han usado membranas nanoporosas de alúmina preparadas por anodizado de aluminio, que presentan porosidad regular y homogénea con tamaños de poro variables, para generar nanotubos de carbono a partir de poliacrilonitrilo.

Finalmente, para estudiar el funcionamiento de los materiales carbonosos en dispositivos electroquímicos del tipo de las baterías de ión litio y los supercondensadores, se han aplicado técnicas electroquímicas tanto en corriente

continua (cronopotenciometría, ciclovoltamperometría, técnica de pulso-relajación y de descarga intermitente) como en corriente alterna (espectroscopía de impedancia electroquímica) y los resultados obtenidos se han analizado al objeto de determinar los parámetros de capacidad de inserción de litio y los relacionados con la capacidad de almacenar carga.

**CAPÍTULO 2**  
**MATERIALES DE PARTIDA Y**  
**TÉCNICAS EXPERIMENTALES**



## 2.1 Materiales de partida

### 2.1.1 Sólidos inorgánicos porosos

- **Imogolita**

La imogolita utilizada en este trabajo es una muestra sintética preparada en el laboratorio siguiendo uno de los métodos descritos en la literatura (Koenderink y col., 1999). Su síntesis se realiza a partir de una mezcla de 2,6 g de tetraetoxisilano (TEOS) y 6,2 g de sec-butóxido de aluminio (ASB) en una relación molar [Si:Al] de [1:2]. A esta mezcla se le añade lentamente (2 mL/min) una disolución de 500 mL de HClO<sub>4</sub> 0,025 M en agua hasta alcanzar una relación molar final [Si:Al:HClO<sub>4</sub>] de [1:2:1]. Durante la adición, la mezcla se mantiene a 70°C bajo fuerte agitación. Después de la adición, la disolución se calienta a reflujo durante 3 días a 97°C y posteriormente se dializa durante unos 4 días hasta alcanzar un pH próximo a 6, lo que indica la completa eliminación de iones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Finalmente, la suspensión obtenida se centrifuga y se lava varias veces con agua; el sólido obtenido se seca en la estufa a 100°C. En la tabla 2.1 se indican las características de los reactivos empleados.

**Tabla 2.1.** Reactivos utilizados en la síntesis de la imogolita.

Producto	Fórmula	Riqueza	Suministrador
Tetraetoxisilano (TEOS)	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Si	98% (GC)	ALDRICH
Sec-butóxido de aluminio (ASB)	[(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )CHO] <sub>3</sub> Al	≥95%	FLUKA
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	≥60%	FLUKA

- **Montmorillonita**

En este estudio se ha utilizado una montmorillonita procedente de Wyoming (EEUU), concretamente la muestra estándar conocida como SWy-1. Es una mineral de la arcilla de referencia suministrado por el *Source Clay Minerals Repository* de la *Clay Minerals Society* (Newcastle, Columbia) y su composición se recoge en la tabla 2.2. Posee una CCC de 76,4 meq/100 g, siendo fundamentalmente sódica en su estado natural y capaz de formar suspensiones acuosas coloidales muy estables.

**Tabla 2.2.** Composición química de la montmorillonita de Wyoming (SWy-1) empleada en este trabajo.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	F
Montmorillonita	62,9%	19,6%	3,05%	1,53%	1,68%	3,35%	0,53%	0,11%

Para la preparación de montmorillonita sódica homoiónica (montmorillonita-Na) de tamaño de partícula inferior a 2  $\mu\text{m}$ , el mineral de la arcilla bruto se somete a un repetido proceso de intercambio iónico en tratamientos iterativos con NaCl 1 N, que asegure que la totalidad de cationes interlaminares se hayan intercambiado por iones sodio. El método experimental implica la dispersión de una cierta cantidad de dicho mineral bruto en una disolución acuosa de NaCl 1 N (30 g en 500 mL). Esta dispersión se mantiene en agitación durante unas 12 horas y luego se centrifuga el sólido, repitiéndose el proceso 2 veces más para asegurar el desplazamiento de otros cationes de cambio distintos al sodio. Posteriormente el sólido se lava sucesivas veces con agua desionizada para eliminar el exceso de NaCl. Se observa que tras cada centrifugado se va formando un gel y la decantación del líquido sobrenadante es cada vez más difícil. Llegado este punto, el gel se dispersa en gran cantidad de agua y se introduce en membranas de diálisis que se sumergen en agua desionizada que se va cambiando una vez al día y durante varios días, hasta que deja de presentar cloruros. El test de cloruros se realiza añadiendo unas gotas de AgNO<sub>3</sub> (0,2 N) a una alícuota del agua de diálisis y observando la presencia o ausencia de un precipitado de aspecto lechoso o turbidez (AgCl) que establece la presencia de cloruros. Posteriormente se vierte la suspensión libre de cloruros en probetas de 2 L y se deja sedimentar un tiempo determinado. Aplicando la ley de Stokes para este tiempo, se establece la altura en la probeta desde la que separar la parte superior de la suspensión que contiene el mineral de la arcilla de tamaño de partícula inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Para establecer esta altura se aplica la fórmula definida en la ecuación 2.1, deducida de la ley de Stokes, donde  $v$  es la velocidad del frente de las partículas en suspensión con tamaño menor a  $r$  (radio de la partícula de arcilla considerando partículas plano-circulares), cuando dicha suspensión se deja decantar por efecto de la gravedad y considerando una densidad para el mineral de la arcilla de 2,65 g/cm<sup>3</sup>. Esta suspensión se seca en rotavapor a 70°C y vacío hasta recuperar el sólido. El material resultante se muele en mortero de ágata y se tamiza (< 74  $\mu\text{m}$ ).

$$v = 35000 \cdot r^2$$

Ec. 2.1

Para la obtención de la montmorillonita intercambiada con iones cobalto (montmorillonita-Co) se parte de la montmorillonita-Na. El método experimental es similar al ya descrito anteriormente para el caso de la preparación de montmorillonita-Na: se prepara una suspensión de esta última (1 g en 60 mL) en una disolución concentrada de una sal de  $\text{Co}^{2+}$  (0,5 N en metanol), se agita durante varias horas, se decanta el sólido y se repite el proceso una vez más. Posteriormente el sólido se centrifuga y se lava con metanol sucesivas veces hasta que da negativa la prueba con  $\text{AgNO}_3$ , confirmándose la ausencia de cloruros. El producto resultante se seca en la estufa, se muele en mortero de ágata y se tamiza ( $< 74 \mu\text{m}$ ), obteniéndose finalmente un sólido de color rosáceo atribuido a la presencia del catión  $\text{Co}^{2+}$ . Puesto que la sal utilizada en el intercambio es  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , todo el experimento se realiza usando metanol como disolvente para estabilizar el catión cobalto divalente, evitando su oxidación a  $\text{Co}^{3+}$  y la formación de oxihidróxidos de cobalto en la interlámina por autohidrólisis de dichos cationes.

La preparación de muestras de montmorillonita intercambiada con iones hierro (montmorillonita-Fe), se efectuó a partir de la montmorillonita-Na, siguiendo el método experimental ya descrito anteriormente para la preparación de la montmorillonita-Co. Así, en este caso se utilizó una disolución metanólica de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1 N.

- **Sepiolita**

En este estudio se ha utilizado una sepiolita natural procedente de Vicálvaro (Madrid), suministrada por TOLSA S.A., comercializada con el nombre de PANGEL (PG) y cuya composición se indica en la tabla 2.3.

*Tabla 2.3. Composición química de la sepiolita de Vicálvaro (PANGEL) empleada en este trabajo.*

Muestra	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$
Sepiolita (PG)	62,5%	1,20%	25,2%	0,09%	0,50%	0,4%	0,3%

- **Membranas nanoporosas de alúmina**

En este trabajo se ha utilizado alúmina amorfa generada por anodización de aluminio y conformada como membranas nanoporosas con una estructura de poros cilíndricos ordenados según un empaquetamiento hexagonal compacto y perpendiculares al plano de la membrana. Concretamente, se han utilizado membranas nanoporosas de alúmina de la marca WHATMAN, comercializadas bajo el nombre ANODISC®. Dichas membranas están conformadas como discos de 25 ó 47 mm de diámetro, 60 μm de espesor y poseen tamaños de poro de 100 ó 200 nm de diámetro.

### 2.1.2 Precursores carbonosos

- **Propileno**

Todos los experimentos de obtención de derivados carbonosos a partir de propileno se han llevado a cabo en los laboratorios de la *Chemistry Division* del *Argonne National Laboratory* (Illinois, EEUU), utilizando un horno de cuarzo tubular de atmósfera controlable. Así, para generar un material carbonoso a partir de propileno se ha aplicado el método de deposición en fase de vapor, tratando térmicamente una determinada cantidad de sustrato inorgánico a 750°C, mientras se hace fluir dicho gas a una velocidad de 5 cm<sup>3</sup>/min. El propileno utilizado en este trabajo ha sido suministrado por AGA como gas comercial de 99,95% de pureza.

- **Poliacrilonitrilo (PAN)**

El poliacrilonitrilo utilizado en este trabajo se ha conseguido de dos formas diferentes: como reactivo comercial o sintetizado en el laboratorio a partir de su monómero, el acrilonitrilo (AN), mediante una reacción de polimerización que transcurre a partir de la formación de radicales libres de acrilonitrilo en presencia de un iniciador, el azobisisobutironitrilo (AIBN). En la tabla 2.4 se indican las características de los reactivos empleados.

**Tabla 2.4.** Características del poliacrilonitrilo comercial y los reactivos utilizados en su síntesis en este trabajo.

Producto	Fórmula	Riqueza	Suministrador
Acrilonitrilo (AN)	CH <sub>2</sub> CHCN	99%	ALDRICH
Azo-bis-isobutironitrilo (AIBN)	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CN)CN] <sub>2</sub>	98% (GC)	FLUKA
Poliacrilonitrilo (PAN)	[CH <sub>2</sub> CH(CN)] <sub>n</sub>	-	ALDRICH

### 2.1.3 Otros reactivos utilizados

Durante la síntesis y modificación de los distintos materiales estudiados en este trabajo se han utilizado otros reactivos cuyas características y origen se recogen en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Reactivos utilizados en la síntesis y modificación de los materiales estudiados en esta memoria.

Producto	Fórmula	Riqueza	Suministrador
Cloruro sódico	NaCl	98%	ALDRICH
Nitrato de plata	AgNO <sub>3</sub>	≥99%	FLUKA
Cloruro de cobalto (II) hexahidrato	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	97%	MERCK
Cloruro de hierro (III) hexahidrato	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	97%	ALDRICH
Ácido clorhídrico	HCl	37%	ULSI
Ácido fluorhídrico	HF	40%	RIEDEL DE HÄEN
Hidróxido sódico	NaOH	98%	FLUKA
Dimetilsulfóxido (DMSO)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	≥99% (GC)	FLUKA
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	≥99% (GC)	FLUKA

## 2.2 Técnicas de caracterización

### 2.2.1 Técnicas de caracterización composicional, morfológica y estructural

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

Los difractogramas se han obtenido en muestras preparadas en polvo o en forma de agregado orientado (*film*) utilizando indistintamente tres equipos, uno de la marca

PHILIPS (modelo PW 1710), otro de la marca SIEMENS (modelo D-500) y otro de la marca BRUKER (modelo D-8-ADVANCE). En todos los casos se ha utilizado la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre siendo la tensión y corriente de la fuente de 40 kV y 40 mA (PHILIPS), 40 kV y 25 mA (SIEMENS) y 40 kV y 30 mA (BRUKER), respectivamente. Los difractogramas se han registrado con una velocidad de goniómetro de  $2^{\circ}/\text{min}$  entre 2 y 50 grados ( $2\theta$ ).

- **Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros de absorción en el infrarrojo se han obtenido indistintamente en dos equipos, uno de la marca NICOLET (modelo 20SXC) y otro de la marca BRUKER (modelo ISS 66V-S), ambos operando mediante la técnica de transformada de Fourier. Las medidas se han realizado sobre pastillas del material a analizar con KBr (2%), conformadas bajo presión (10 Ton) o bien directamente sobre el material puro conformado como *film*. Los espectros se han registrado entre  $4000$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ .

- **Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD/TG)**

Los análisis térmicos diferencial y termogravimétrico se han obtenido con un equipo de la marca SEIKO (modelo SSC/5200) que realiza de forma simultánea el análisis termogravimétrico (TG), su derivada (DTG) y el análisis térmico diferencial (ATD) en función de la temperatura. Los análisis térmicos se han realizado calentando unos mg de muestra desde temperatura ambiente hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . y trabajando en atmósfera de aire.

- **Superficie específica y porosidad**

La determinación de la superficie específica mediante la técnica de un punto se ha realizado mediante el análisis de la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido ( $77\text{ K}$ ), siendo el gas de análisis una mezcla al 10% de  $\text{N}_2$  en helio y utilizando un equipo de la marca MICROMERITICS (modelo FLOWSORB II 2300). La composición de esta mezcla de gases se ha elegido por pertenecer al intervalo de

presión relativa correspondiente a la zona lineal del análisis de resultados de adsorción de nitrógeno mediante el método BET, admitido como estándar para medida de áreas específicas superficiales. Las muestras se desgasificaron previamente 30 min. a temperaturas de 150°C ó 300°C, dependiendo del tipo de muestra.

Para estudiar la superficie específica y la distribución y tamaño de poros de las muestras es preciso obtener las isotermas completas de adsorción-desorción y para ello se ha usado un equipo COULTER (modelo OMNISORP 100) o un equipo MICROMERITICS (modelo ASAP 2010), utilizando en ambos casos como gas de medida nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Las muestras se desgasificaron previamente a 150°C ó 300°C, dependiendo del tipo de muestra. De la isoterma de adsorción se deduce el valor de la superficie específica mediante el método BET (Brunauer y col., 1938), el volumen de poro se calcula mediante el método t-plot (Lippens y DeBoer, 1965) y la distribución de poros se calcula a partir del método BJH (Barrett y col., 1951) que utiliza la ecuación de Kelvin (Gregg y Sing, 1982). En algunas muestras también se ha obtenido la distribución de microporos mediante el método Horvath-Kawazoe, usando en este caso un equipo MICROMERITICS (modelo ASAP 2010).

- **Análisis químico elemental**

La cantidad de polímero en los nanocomposites PAN/arcilla y de carbono en los nanocomposites carbono/arcilla y otros derivados carbonosos preparados, se ha determinado mediante análisis químico elemental CHN usando un analizador elemental LECO (modelo CHNS-932). La determinación de los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras se ha realizado por pesada de la muestra sólida seca y molida, la cual se ha depositado en un crisol de aluminio que se ha introducido en un horno a 950°C, analizándose automáticamente los gases de combustión. El contenido en C, H y N se ha obtenido por comparación con las curvas patrón establecidas antes de cada serie de medidas, utilizando acetanilida de muy alto grado de pureza como muestra estándar para el correspondiente calibrado.

- **Resonancia magnética nuclear de alta resolución en sólidos (RMN)**

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  han sido obtenidos empleando un equipo BRUKER (modelo AVANCE-400) con un giro de la muestra en torno al ángulo mágico ( $54^{\circ} 44'$ ) a la frecuencia de 10 MHz. La frecuencia aplicada para el  $^{13}\text{C}$  es de 100,62 MHz. Para el estudio de algunas muestras se ha empleado la técnica de RMN de ángulo mágico de espín (RMN-MAS), aplicando un pulso de  $\pi/2$  durante 5  $\mu\text{s}$ , 800 acumulaciones y un tiempo de espera de 5 s entre acumulaciones sucesivas. Para otras muestras se ha utilizado la técnica de RMN de ángulo mágico de espín con polarización cruzada (RMN-CP-MAS), aplicando un tiempo de contacto de 3 ms, entre 1200 y 1600 acumulaciones y un tiempo de espera de 5 s entre acumulaciones sucesivas. En ambos casos se ha usado como señal de referencia estándar la de los átomos de carbono de los grupos metilo del tetrametilsilano (TMS).

- **Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

La observación de las muestras mediante MEB se ha realizado con un equipo ZEISS (modelo DSM-960) trabajando a 20 kV. Este equipo tiene acoplado un sistema de microanálisis de Rayos X de por dispersión de energías (EDX) que ha permitido realizar el análisis semicuantitativo de algunas de ellas. La preparación de las muestras se ha realizado adhiriendo partículas de las mismas sobre una cinta adhesiva de cobre que se recubre con una película de oro (*sputtering*) para hacerlas conductoras, utilizando un equipo de la marca ANAME (modelo SC7620). Para el análisis de EDX la muestra se ha compactado en forma de pastilla, recubriéndose con una capa de grafito (*sputtering*).

- **Microscopia electrónica de transmisión (MET)**

Las muestras se han visualizado con un microscopio STEM marca LEO-910 trabajando a 80 kV, provisto de un sistema de microanálisis de Rayos X por dispersión de energías (EDX) de la marca OXFORD INSTRUMENTS (modelo INCA 200). Las muestras se han dispersado directamente sobre la rejilla de cobre cubierta con carbono a partir de una suspensión acuosa diluida de las mismas.

- **Dispersión de Rayos X de bajo ángulo (*Small Angle X-Ray Scattering*, SAXS).**

La técnica SAXS puesta a nuestra disposición en el *Argonne National Laboratory* (Illinois, EEUU) se ha aplicado de forma *in situ*, es decir, obteniendo la medida SAXS de las muestras en función de la temperatura y para ello se ha utilizado un haz de Rayos X generado a través de un acelerador de partículas. El haz monocromático de Rayos X (20 keV) es dispersado por la muestra y captado por una cámara con detector CCD (*charge coupled device*); la distancia entre la muestra y el detector ha sido de 880 mm. La intensidad medida  $I(Q)$ , es función del vector de dispersión ( $Q$ ) y depende del ángulo de dispersión ( $2\theta$ ) y de la longitud de onda ( $\lambda$ ) del haz de Rayos X (Ec. 2.4).

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 2.4}$$

Si se introduce el parámetro  $Q$  en la ecuación de Bragg (Ec. 2.5), se obtiene que el valor de  $Q$  es proporcional al inverso de la distancia (Ec. 2.6). De esta misma ecuación se calcula el valor de la distancia  $d$  para cada pico. Se han obtenido datos en el intervalo  $0,4 < Q < 1,0$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ).

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$Q = \frac{2\pi}{d} \quad \text{Ec. 2.6}$$

## 2.2.2 Técnicas electroquímicas

La caracterización electroquímica de los materiales estudiados en este trabajo se ha efectuado utilizando distintas técnicas que dan información de diversos parámetros electroquímicos como capacidades específicas, conductividades eléctricas y coeficientes de difusión. Estas técnicas han sido: cronopotenciometría, ciclovoltamperometría (CV), técnica de descarga intermitente (OCV), técnica de pulso-relajación en modo galvanostático (GITT) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

• **Cronopotenciometría**

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica potenciométrica que se basa en la medida del potencial de un sistema en función del tiempo, durante la aplicación de una intensidad de corriente constante (Fig 2.1). Esta técnica aplicada a las baterías de litio o de ión litio permite estudiar la ciclabilidad de dichos dispositivos y medir la capacidad de inserción de litio en los materiales objeto de estudio.

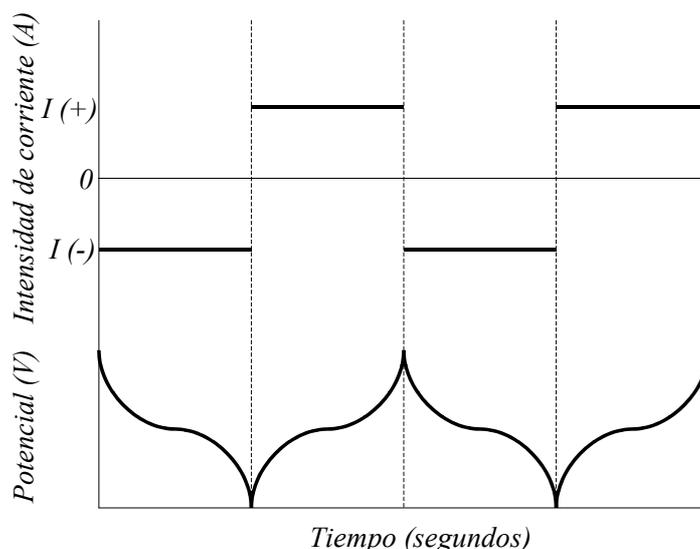


Figura 2.1. Representación esquemática de la cronopotenciometría.

El grado de inserción de litio se calcula aplicando las leyes de Faraday (Ec. 2.7).

$$y = \frac{I \cdot t \cdot PM}{m \cdot F}, \tag{Ec. 2.7}$$

- y* grado de inserción de litio (mol)
- PM* peso molecular del material activo (g/mol)
- m* masa del material activo (g)
- I* intensidad de corriente aplicada
- t* tiempo de duración de la descarga (o carga)
- F* constante de Faraday: 96500 C/mol o 26800 mAh/mol

En los casos en que se desconoce el peso molecular del material estudiado, el grado de inserción de litio se expresa a través de la capacidad específica (Ec. 2.8).

$$C(\text{mAh} / \text{g}) = \frac{I \cdot t}{m} \tag{Ec. 2.8}$$

También se ha aplicado esta técnica a supercondensadores, para estudiar como se producen los fenómenos de carga y descarga en estos sistemas y medir su capacidad. Así, la capacidad teórica para cada ciclo se ha calculado de acuerdo a la ecuación 2.9.

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{I \cdot t}{\Delta V} \quad \text{Ec. 2.9}$$

$C$	capacidad (F/g) o (F/cm <sup>2</sup> )
$I$	densidad de corriente aplicada (A/g) o (A/cm <sup>2</sup> )
$t$	tiempo que dura la descarga (o carga) (s)
$\Delta V$	intervalo de potencial definido (V)

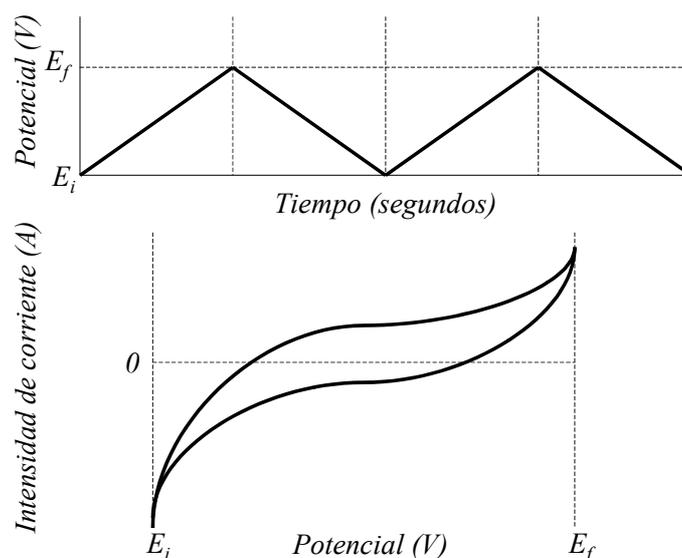
Para realizar experimentalmente una cronopotenciometría sobre un dispositivo (batería o supercondensador), hay que aplicar una intensidad de corriente constante y medir la variación del potencial en función del tiempo entre dos límites de potencial determinados por los materiales que componen dicho dispositivo. Hay que tener en cuenta que hay que aplicar intensidades de corriente de signo contrario para realizar la descarga y la carga del sistema. En la literatura referente a baterías, la velocidad de inserción se expresa en intensidad de corriente por unidad de masa ( $I = \text{mA/g}$ ) o área geométrica ( $I = \text{mA/cm}^2$ ) o como el tiempo (en horas) que se tarda en descargar la batería completamente. Así, si un experimento se realiza a una velocidad de  $C/6$  significa que ese dispositivo tarda 6 horas en descargarse, es decir, en alcanzar la capacidad teórica máxima ( $C$ ). Cuando se habla de supercondensadores, la velocidad se expresa en intensidad de corriente por unidad de masa ( $I = \text{mA/g}$ ) o área geométrica ( $I = \text{mA/cm}^2$ ).

Las medidas cronopotenciométricas se han efectuado usando un potencióstato multicanal SOLARTRON MULTISTAT (modelo 1480A) controlado con el software *Celltest* (versión 4.3.0).

### • **Ciclovoltamperometría (CV)**

La ciclovoltamperometría o voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que se basa en la medida de la intensidad de corriente (o potencial) de un sistema electroquímico en función de la variación del potencial (o intensidad de corriente) entre dos límites determinados por las características de dicho sistema (Fig 2.2). Con esta

técnica se obtienen curvas  $i/E$  (intensidad/potencial) que dan información sobre la existencia de procesos de oxidación-reducción en el intervalo de potencial estudiado. Aplicada a baterías de litio, esta técnica determina a qué potenciales se produce la inserción de litio en los materiales estudiados. Sin embargo, en supercondensadores esta técnica se utiliza para determinar su capacidad, así como para ver la presencia de procesos de oxidación-reducción durante la carga-descarga del dispositivo.



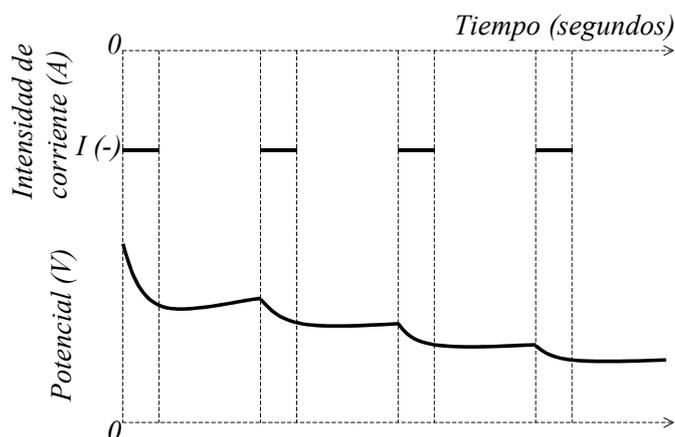
**Figura 2.2.** Representación esquemática de la ciclovoltamperometría.

Los experimentos llevados a cabo en este trabajo han consistido en someter al sistema a una variación de potencial lineal (barrido de potencial en mV/s) y medir la intensidad de corriente. Esta variación del potencial depende del objetivo del experimento: en el caso de baterías, para estudiar los procesos redox se han aplicado barridos lentos de 0,040 mV/s. Sin embargo, en el caso de los supercondensadores los barridos aplicados son más rápidos (5 mV/s).

Para realizar las medidas de ciclovoltamperometría en baterías se ha utilizado un potenciostato multicanal SOLARTRON MULTISTAT (modelo 1480A) controlado con el software *Celltest* (versión 4.3.0). En el caso de medidas en supercondensadores se ha usado un potenciostato/galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (modelo 273A) controlado con el programa *M270*.

- **Técnica de descarga intermitente (OCV)**

Esta técnica se conoce también con el nombre de *Open Circuit Voltaje (OCV)*, es decir, de voltaje en circuito abierto. Consiste en aplicar un pulso débil de intensidad de corriente durante un tiempo determinado y posteriormente dejando relajarse al sistema en circuito abierto, para conseguir que alcance un potencial de equilibrio que va a ser siempre mayor que el que se obtendría durante un experimento en descarga continua (Fig. 2.3). En baterías de litio, lo que se pretende con esta técnica es conseguir un quasi-equilibrio en los experimentos de inserción de litio. La duración de los impulsos de corriente es la suficiente como para conseguir que el material a estudiar inserte una pequeña fracción de la cantidad total de litio que en teoría es capaz de insertar.



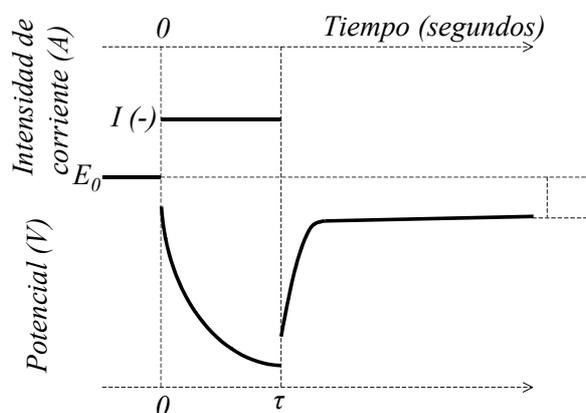
**Figura 2.3.** Representación esquemática de la descarga intermitente.

Esta técnica se ha utilizado para determinar los coeficientes de difusión del ión litio en algunos de los materiales carbonosos nanoestructurados preparados. El estudio se ha llevado a cabo mediante un potenciostato multicanal SOLARTRON MULTISTAT (modelo 1480A) controlado con el software *Celltest* (versión 4.3.0).

- **Técnica de pulso-relajación en modo galvanostático (GITT)**

El nombre de esta técnica se conoce como *Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)*, que puede traducirse como valoración galvanostática intermitente. Se basa en la aplicación de pulsos largos y débiles de intensidad de corriente, seguidos de un tiempo de relajación del dispositivo en circuito abierto con el objetivo de alcanzar

un potencial de equilibrio (Fig. 2.4). Aplicada a baterías de litio, esta técnica permite estudiar la cinética del mecanismo de inserción y desinserción de litio en el material objeto de estudio y de este modo deducir el coeficiente de difusión del ión litio en el electrodo.



**Figura 2.4.** Representación esquemática de un la técnica de pulso-relajación.

En este estudio la técnica GITT ha servido para determinar los coeficientes de difusión del ión litio en algunos de los derivados carbonosos nanoestructurados preparados. Esta técnica se ha aplicado mediante un potenciostato multicanal SOLARTRON MULTISTAT (modelo 1480A) controlado con el software *Celltest* (versión 4.3.0).

- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

La espectroscopía de impedancia electroquímica se basa en la aplicación de una señal eléctrica (de potencial o intensidad de corriente conocidos) con un pulso variable en el tiempo a un material o a una interfase (sólido-sólido, sólido-líquido) y observar la respuesta del mismo (la intensidad de corriente o el potencial resultantes) para poder determinar el comportamiento eléctrico o electroquímico del sistema (Fig. 2.5). Al aplicar una señal eléctrica perturbadora a un sistema electroquímico, éste se aleja del estado estacionario en el que se encuentra. Seguidamente el sistema se relaja hasta llegar a un nuevo estado estacionario. Si el sistema está compuesto de varios procesos elementales, éstos cambiarán de estado a diferentes velocidades y la respuesta puede ser analizada separando los diferentes procesos electroquímicos. Para ello se modeliza el sistema con circuitos eléctricos equivalentes que permitirán separar la respuesta en diferentes partes relacionadas con los diferentes procesos (Macdonald y Johnson, 1987).

Una de las formas de medir la impedancia electroquímica es aplicando una señal de potencial de tipo sinusoidal como por ejemplo, la mostrada en la ecuación 2.10. La respuesta en intensidad de corriente del sistema viene expresada por la ecuación 2.11

$$E(t) = E_0 \cdot \text{sen} \omega t \tag{Ec. 2.10}$$

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \phi) \tag{Ec 2.11}$$

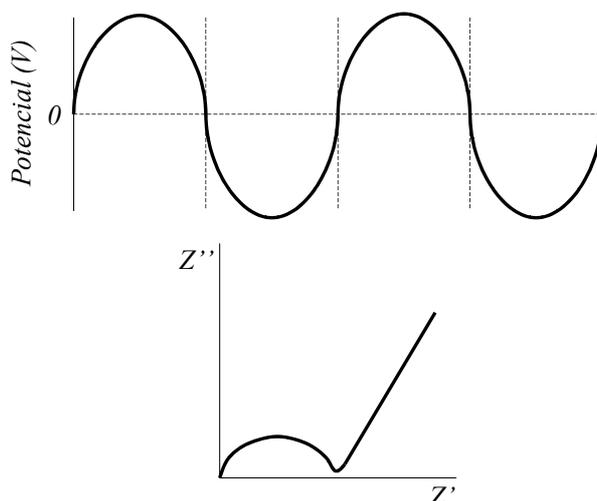
$E(t), I(t)$  potencial e intensidad de corriente, respectivamente

$E_0, I_0$  amplitudes de las señales de potencial e intensidad de corriente, respectivamente

$\omega$  frecuencia

$t$  tiempo

$\phi$  ángulo de fase



**Figura 2.5.** Representación esquemática de la espectroscopia de impedancia electroquímica.

La señal de intensidad de corriente obtenida es una señal de tipo sinusoidal de la misma frecuencia que la primera, pero que difiere de ella en los valores de amplitud y ángulo de fase. La impedancia ( $Z(\omega)$ ) se define como la relación entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema (Ec. 2.12).

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \tag{Ec. 2.12}$$

La impedancia es una magnitud vectorial planar, definida en coordenadas polares mediante módulo  $|Z| = E_0 / I_0$  y ángulo  $\phi$ . En tecnología eléctrica es usual expresar esta

magnitud en forma de números complejos (Ec. 2.13-2.15), donde la parte imaginaria ( $I_m = Z''$ ) y la parte real ( $R_e = Z'$ ) son la ordenada y la abcisa del vector impedancia en coordenadas rectangulares, respectivamente (Jiménez-Morales y col. 2000). El hecho de trabajar con números complejos facilita las operaciones de suma y resta de vectores pero estas magnitudes complejas no tienen significado físico, sólo se introducen para facilitar el cálculo.

$$Z(\omega) = R_e(Z) + I_m(Z) \cdot j = Z' + Z'' \cdot j = |Z(\omega)| \cdot e^{j\phi} \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$Z' = |Z(\omega)| \cdot \cos\phi ; Z'' = |Z(\omega)| \cdot \sen\phi \quad \text{Ec. 2.14}$$

$$|Z(\omega)| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} ; \phi = \arctg(Z' / Z'') \quad \text{Ec. 2.15}$$

Para realizar las medidas de impedancia en función de la temperatura se ha utilizado un sistema que ha sido desarrollado y optimizado anteriormente en nuestro grupo de trabajo (Fig. 2.6), el cual consiste en un dispositivo de dos electrodos dentro de una célula de medida a alta temperatura insertada a su vez en un horno (Fig. 2.7). La temperatura del horno donde está la célula se regula mediante un controlador EURO THERM 808 que a su vez está conectado al programa *Ztemp*, que es el que controla la temperatura y está escrito en *Visual Basic*. Cuando se estabiliza la temperatura en el entorno de la muestra, el programa *Ztemp* pone en marcha el software comercial *EIS*. Este controlador da la orden para que se inicie la medida usando el analizador de respuesta en frecuencia SCHLUMBERGER (modelo 1255) que está acoplado junto con un potencióstato/galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (modelo 273A) que permite mantener el potencial estable mientras se realiza el barrido de frecuencias. Una vez finalizada la toma de datos, el software indica al horno que debe variar de nuevo la temperatura de acuerdo con la velocidad de calentamiento programada. Con este sistema controlado automáticamente se han podido obtener así las medidas de impedancia desde temperatura ambiente hasta 750°C en subida y en bajada de temperatura de forma automática y almacenando periódicamente los datos para su tratamiento posterior.

La espectroscopía de impedancia electroquímica también se ha aplicado en este trabajo al estudio de la cinética de las reacciones electroquímicas, así como a la obtención de

parámetros como la conductividad de un material, la capacidad de un condensador o parámetros cinéticos como el coeficiente de difusión.

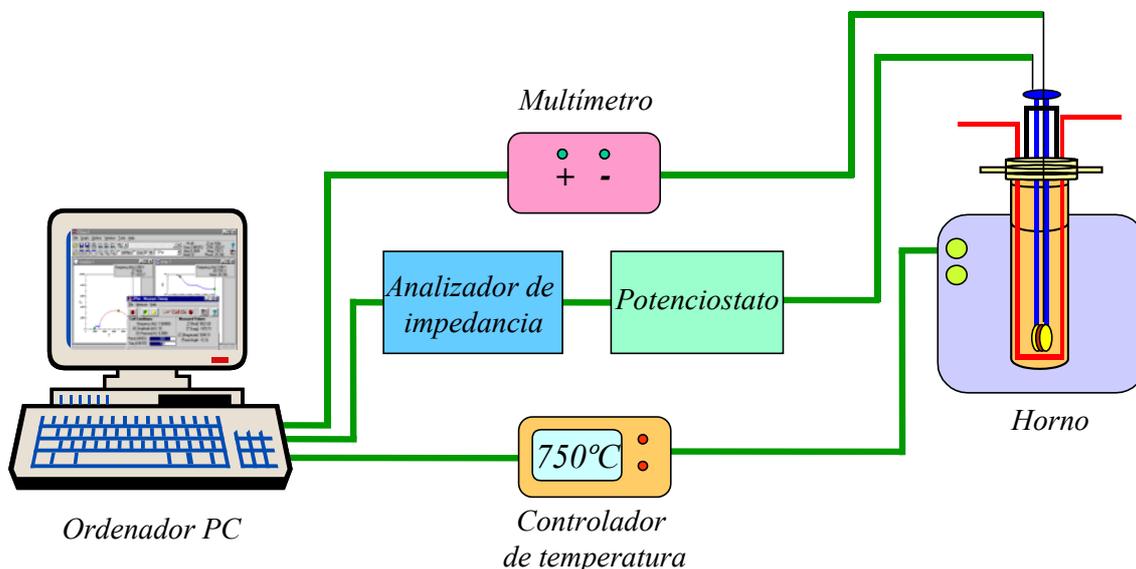


Figura 2.6. Esquema del sistema automatizado para medida de impedancia de muestras a temperatura controlada (adaptado de Letaief, 2004).

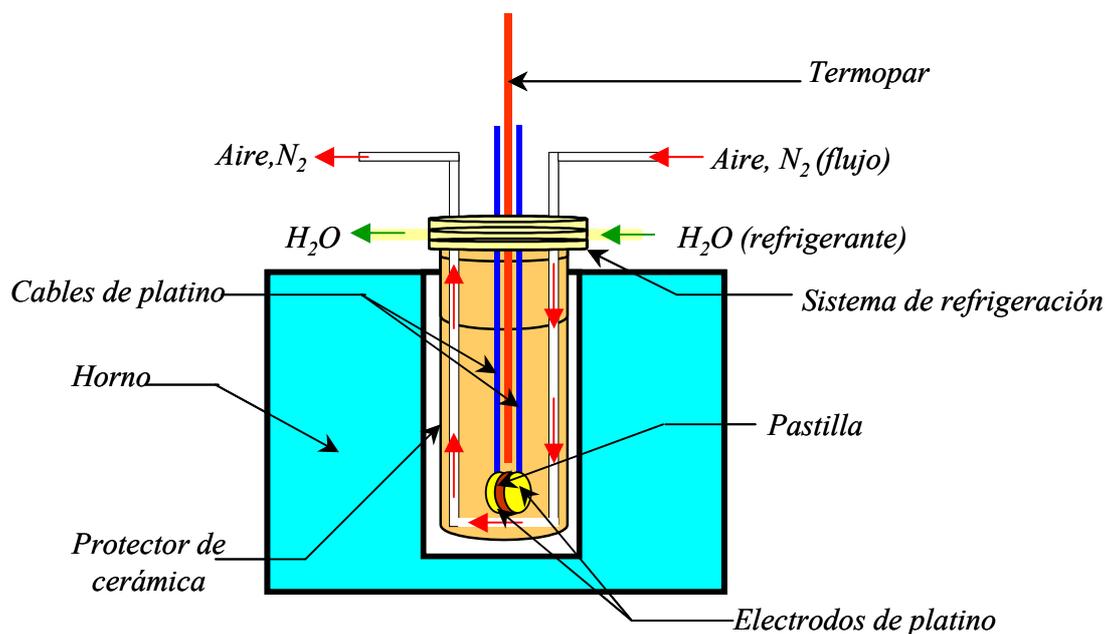


Figura 2.7. Esquema de la célula de medida de impedancia de muestras a alta temperatura (adaptado de Letaief, 2004).

Para las medidas de conductividad eléctrica, el dispositivo experimental utilizado requiere que el material a caracterizar se encuentre conformado como pastilla o película delgada (*film*). La elección del tipo de conformado depende de las propiedades de compactación del material y por eso se han utilizado distintas clases de conformado.

- Conformado como película delgada o *film* sin la presencia de ningún aditivo. Este método se ha aplicado a materiales que se sintetizan directamente en forma de *films*. El único preparativo necesario es el corte de dichos *films* en forma de círculos de 7 mm de diámetro.
- Conformado como pastillas con adicción de EPDM (Monómero Etileno-Propileno-Dieno) que se ha añadido en una proporción del 5% en peso del material final. Este método se ha utilizado para materiales que se presentan en forma de polvo integrado por micropartículas muy difíciles de aglutinar cuando no se incorporaba un aditivo aglomerante. El EPDM, además de aportar al material las propiedades mecánicas necesarias para conformarlo como pastillas, es un aislante eléctrico, por lo que su efecto deberá ser considerado en los valores de conductividad eléctrica obtenidos. Las pastillas preparadas poseen 7 mm de diámetro y un espesor similar.
- Conformado como pastillas sin la adicción de aditivos. Este método se ha aplicado a materiales que a pesar de que presentan una textura pulverulenta, ésta es adecuada para poder conformarlos como pastillas sin la presencia de aglomerante. Las pastillas preparadas poseen 7 mm de diámetro y aproximadamente un espesor similar.

Antes de realizar la medida de conductividad eléctrica es necesario recubrir la pasilla o *film* con una pequeña película de oro (*sputtering*), para facilitar el contacto eléctrico con los electrodos de platino del interior de la célula. Las condiciones experimentales de medida implican la aplicación de una señal sinusoidal de potencial de 300 mV (pastillas) o 10 mV (*films*) de amplitud realizando un barrido de frecuencias entre 100 kHz y 100 mHz. El sistema de medida utilizado ha sido un analizador de respuesta en frecuencia de la marca SCHLUMBERGER (modelo 1255), junto con el potencióstato/galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (modelo 273A) conectados a través del software comercial *EIS*.

Los valores de conductividad se deducen mediante la ecuación 2.16.

$$C(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = \frac{d}{A \cdot Z} \quad \text{Ec. 2.16}$$

<i>d</i>	espesor de la pastilla (cm)
<i>A</i>	área del círculo que ocupa la película de oro que recubre la pastilla (cm <sup>2</sup> )
<i>Z</i>	impedancia (Ω)

En los experimentos realizados con el dispositivo completo para la determinación de los parámetros cinéticos (baterías) o la capacidad (supercondensadores), se ha utilizado un sistema de 2 electrodos. Las condiciones experimentales aplicadas han sido distintas, dependiendo del sistema a estudiar. Así, en el caso de las medidas realizadas con las baterías, se ha aplicado una señal sinusoidal de potencial de 5 mV de amplitud y un barrido de frecuencias entre 100 kHz y 1 mHz. En el caso de los supercondensadores, se ha aplicado una señal sinusoidal de potencial de 10 mV de amplitud y un barrido de frecuencias entre 100 kHz y 1 mHz. En este estudio, el sistema que se ha usado para realizar las medidas ha sido un potencióstato multicanal SOLARTRON MULTISTAT (modelo 1480A), acoplado con un analizador de respuesta en frecuencia SOLARTRON (modelo 1260A) y usándose el software *CellTest* (versión 4.3.0) para la recogida y procesado de datos.

### 2.3 Preparación de electrodos y ensamblado de una célula electroquímica

En primer lugar debe señalarse que para realizar medidas electroquímicas de una manera fiable en dispositivos del tipo de las baterías o los supercondensadores, es necesario eliminar el agua presente en los materiales estudiados, ya que ésta actúa como interferente. Además, si el experimento requiere la presencia de litio metálico, es sabido que este sólido es altamente reactivo con agua, oxígeno y nitrógeno. Por estas razones es necesario que la manipulación de los materiales y el ensamblado de la célula de medida sea llevado a cabo en el interior de una caja de atmósfera controlada (comúnmente llamada “caja seca”) que suele utilizar argón como gas inerte. Para garantizar un grado de humedad mínimo, esta caja seca cuenta además con un circuito de ventilación interna forzada que puede hacer circular el gas a través de una trampa de

zeolitas para eliminar el agua, así como de un catalizador de cobre para atrapar el oxígeno.

Aunque muchos materiales de electrodo no necesitan de ningún aditivo para el estudio de sus propiedades electroquímicas, ya que poseen buenas propiedades mecánicas y de conductividad que garantizan su buen funcionamiento como electrodo, en la mayoría de los casos es necesario realizar un tratamiento de los materiales activos a estudiar para lograr conformar dichos materiales como electrodos conductores fácilmente manejables.

En este trabajo todos los electrodos se han preparado en forma de películas delgadas o *films*, dado que experimentalmente se ha observado que estos espesores, a diferencia de los preparados en forma de pastillas, facilitan el estudio de la inserción/desinserción de litio controlada por fenómenos difusionales. La preparación de *films* se ha conseguido según el método desarrollado anteriormente en nuestro grupo (Villanueva, 2002), que implica la preparación de una dispersión del material activo junto con dos aditivos en un disolvente orgánico. Los reactivos utilizados para la preparación de la dispersión y las proporciones en que se añaden al material activo son:

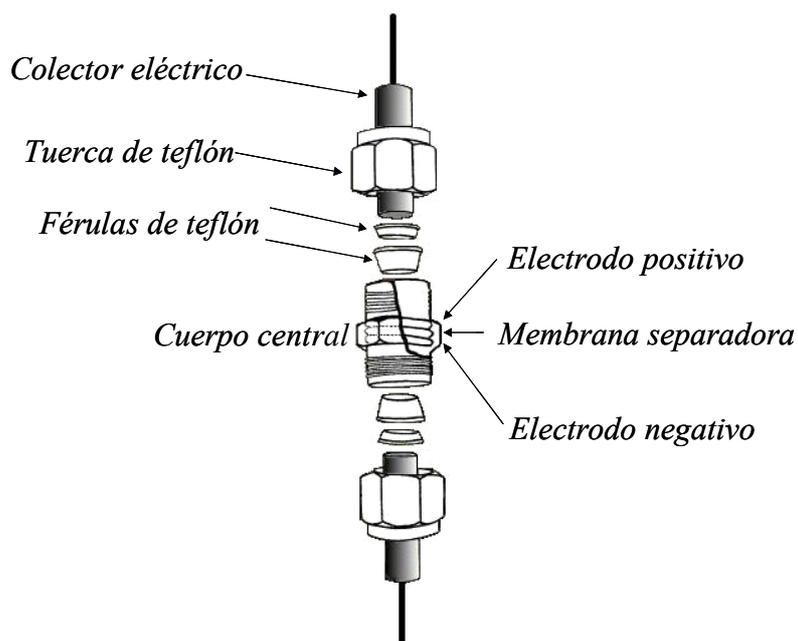
- **El polímero EPDM** (Monómero Etileno-Propileno-Dieno), que como ya se ha mencionado anteriormente, actúa como aglomerante proporcionando a su vez buenas propiedades mecánicas. En consecuencia, este aditivo facilita la conformación de *films*, garantiza la adhesión del material de electrodo al colector de corriente y consigue que dicho material de electrodo soporte los cambios de volumen que se producen en los procesos de inserción y desinserción de litio (Fransson y col., 2001). La desventaja que presenta este aditivo es su carácter aislante. Se incorpora en un 5% en peso.
- **El negro de humo (Super P, MMM)**, que mejora la conductividad eléctrica entre las partículas del material activo y a su vez compensa el efecto aislante del aglomerante (Fransson y col, 2001). Se adiciona en un 5% en peso

Como disolvente orgánico se usa ciclohexano (unos mililitros) y la mezcla se agita durante un día para garantizar su dispersión y la homogeneidad del material final. A continuación se vierte gota a gota y en forma de círculos sobre una película de MYLAR<sup>®</sup> (tereftalato de polietileno), para formar los *films*. Una vez evaporado el disolvente, los *films* secos se separan del MYLAR<sup>®</sup> y se cortan con un sacabocados al tamaño deseado. En este trabajo se han usado *films* de 11 ó 13 mm de diámetro y masa variable desde décimas de mg a 10 mg.

Todo dispositivo electroquímico está compuesto por dos electrodos y un electrolito. En este trabajo el electrolito empleado es el conocido como MERCK 30, compuesto por una sal de litio (LiPF<sub>6</sub>) disuelta en carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etileno (EC) al 50%. Este electrolito se embebe en una membrana microporosa constituida por una capa de polietileno entre dos capas de polipropileno (CELGARD<sup>®</sup> 2340), que actúa como soporte separador entre los dos electrodos. Una vez que dicho soporte separador ha estado sumergido durante unos minutos en el electrolito, éste se coloca entre los dos electrodos y todo el conjunto se inserta en el interior de una célula recta de teflón con cierre de tipo SWAGELOK<sup>®</sup> (Fig. 2.8). Estas células han sido diseñadas y construidas anteriormente en nuestro grupo de trabajo (Lara, 1996). En los extremos de la célula y a su vez haciendo contacto con los electrodos, se van a situar dos cilindros de acero inoxidable que actúan como colectores de corriente. El cuerpo de teflón posee 13 mm de diámetro interno y está compuesta por una parte central, dos tuercas que se enroscan en los extremos de la misma y dos pares de férulas de distinto tamaño rodeando los cilindros colectores y situadas entre la parte central y las tuercas, de tal manera que una vez se han apretado las tuercas al cuerpo central, se obtiene una célula hermética disponible para ser manipulada fuera de la caja seca (Fig 2.8). Para asegurar totalmente la hermeticidad de la célula, tras realizar su montaje se sella con un recubrimiento plástico de PARAFILM<sup>®</sup>.

Dependiendo del dispositivo electroquímico que se desee montar los materiales utilizados en la preparación de los electrodos van a variar de la siguiente manera:

- **Las baterías de litio** utilizan como electrodo negativo una lámina de litio de 0,38 mm de espesor (ALDRICH) y como electrodo positivo el material a estudiar.
- **Los supercondensadores** utilizan electrodos (positivo y negativo) de masa similar y constituidos por el mismo material.



**Figura 2.8.** Esquema de la célula electroquímica utilizada (adaptado de Lara, 1996).

**CAPÍTULO 3**  
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**  
**DE LOS MATERIALES CARBONOSOS**



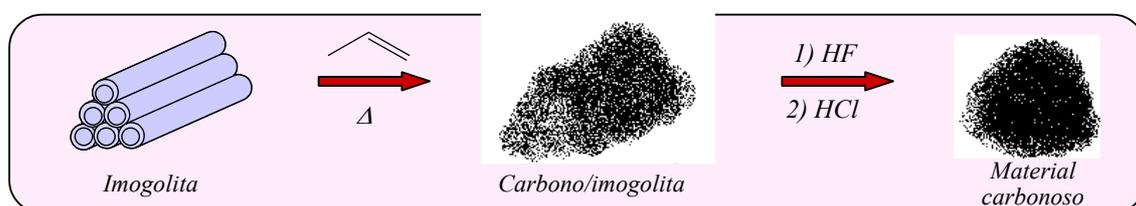
### 3.1 Materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/imogolita

En el capítulo 1 se ha indicado que la imogolita es un mineral de la arcilla que posee una morfología tubular con poros que permiten la inserción de especies orgánicas (§ 1.3.1.1). En este trabajo se han logrado sintetizar materiales carbonosos nanoestructurados a partir de nanocomposites carbono/imogolita derivados de dos precursores distintos: propileno y poliacrilonitrilo (PAN).

#### 3.1.1 Materiales carbonosos basados en nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno

##### 3.1.1.1 Síntesis

El método empleado para la preparación de los nanocomposites carbono/imogolita usando propileno como precursor carbonoso, se basa en el aplicado anteriormente por Sandí y colaboradores para preparar nanocomposites carbono/sepiolita (Sandí y col., 1999) y se resume en la figura 3.1. El proceso requiere someter el mineral de la arcilla a un tratamiento de deposición en fase de vapor en presencia de propileno, cuyas condiciones experimentales se varían al objeto de optimizar el proceso de formación del material carbonoso. En este trabajo se han preparado nanocomposites carbono/imogolita utilizando las condiciones experimentales señaladas en la tabla 3.1.



**Figura 3.1.** Esquema del proceso de síntesis de los nanocomposites carbono/imogolita y los materiales carbonosos derivados.

Para recuperar el material carbonoso de los nanocomposites formados, la eliminación de la matriz de imogolita se realiza mediante un tratamiento con ácidos en dos pasos:

- En el **primer paso** el nanocomposite carbono/imogolita se trata con HF concentrado (40%) durante una hora y a continuación, el sólido resultante se lava con agua desionizada hasta que el pH de las aguas de lavado sea mayor o igual a 2.
- En el **segundo paso** el material resultante de la etapa anterior se trata a reflujó con HCl concentrado durante 90 minutos, lavando posteriormente el residuo con agua desionizada hasta disminuir drásticamente la acidez (pH de agua de lavados mayor que 5).

**Tabla 3.1.** Condiciones experimentales empleadas en la síntesis de los nanocomposites carbono/imogolita usando propileno como precursor carbonoso y aplicando el método de pirólisis o deposición en fase de vapor.

Nanocomposite carbono/imogolita	Tratamiento térmico previo	T <sub>F</sub> * (°C)	t <sub>C</sub> * (horas)	v <sub>C</sub> * (°C/min)
NANO-C-IM-1	-	750	3	1,6
NANO-C-IM-2	-	750	1	1,6
NANO-C-IM-3	Calentamiento hasta 250°C (10°C/min) manteniendo 1 hora en atmósfera de N <sub>2</sub>	750	1	1,6
NANO-C-IM-4	Calentamiento hasta 250°C (10°C/min) manteniendo 1 noche en atmósfera de N <sub>2</sub>	750	1	1,6

\*T<sub>F</sub> = temperatura final, t<sub>C</sub> = tiempo de calentamiento a la temperatura final y v<sub>C</sub> = velocidad de calentamiento.

Tras la eliminación de la matriz arcillosa, el material carbonoso obtenido es un sólido negro de textura pulverulenta.

### 3.1.1.2 Caracterización

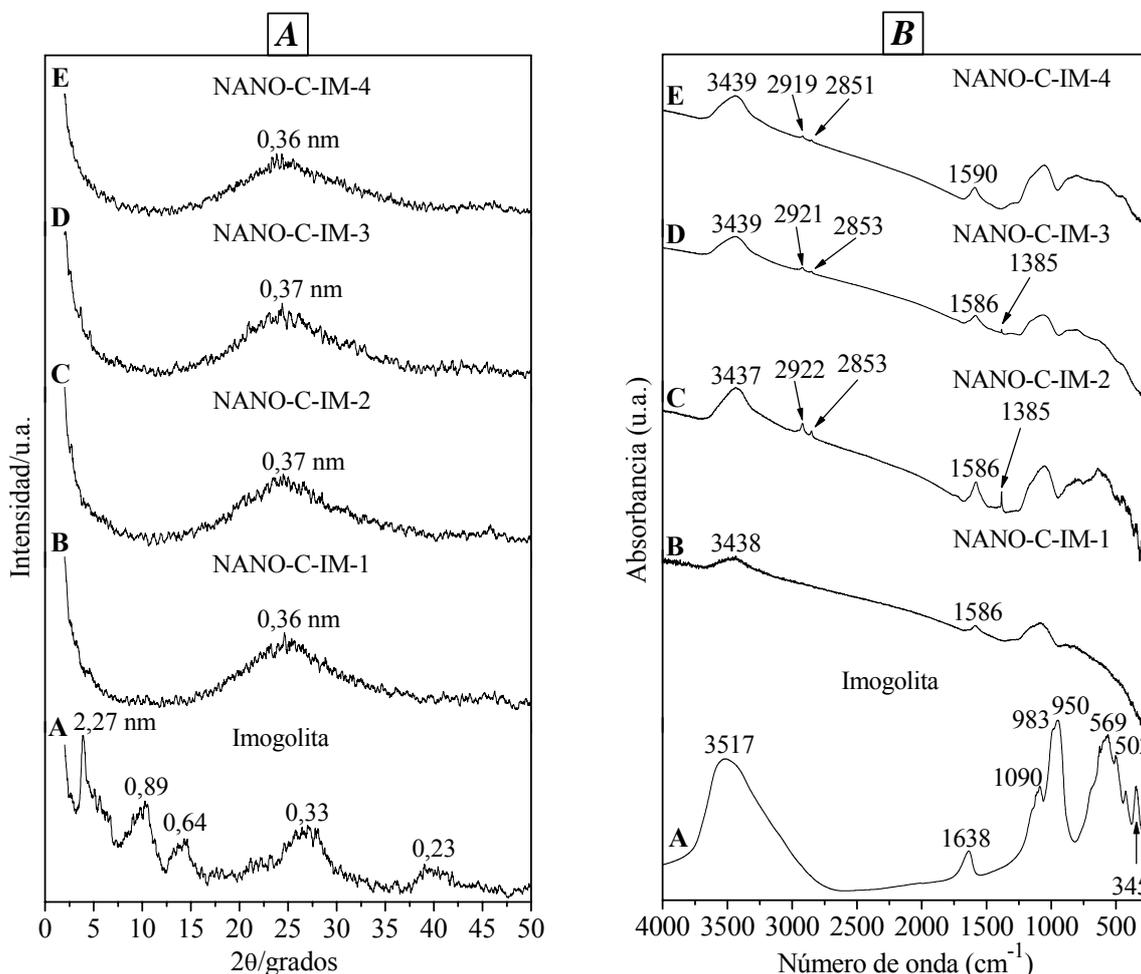
Como se ha mencionado anteriormente (§ 3.1.1.1), la preparación de un primer grupo de nanocomposites carbono/imogolita se ha realizado utilizando propileno como precursor del material carbonoso, aplicando el método de deposición en fase de vapor. Este método había sido previamente usado para preparar nanocomposites carbono/sepiolita (Sandí y col., 1999). En nuestro caso, la imogolita es un

aluminosilicato hidratado que posee centros ácidos (Imamura y col., 1993), pudiendo favorecer la formación de material carbonoso a partir de propileno (Shepard y col., 1962; Hodgson y Raley, 1965). Por esta razón, para preparar nanocomposites carbono/imogolita, se ha utilizado, en una primera aproximación, propileno como precursor del material carbonoso aplicando condiciones experimentales similares a las ya empleadas en la síntesis de los nanocomposites carbono/sepiolita (Sandí y col., 1999). En concreto, se han preparado cuatro muestras de nanocomposites carbono/imogolita en distintas condiciones experimentales (Tabla 3.1), al objeto de ver la influencia de las mismas en las propiedades de los materiales carbonosos resultantes.

En el diagrama de DRX de la imogolita se observa un pico a 2,27 nm, valor asociado a la distancia entre los centros de dos tubos consecutivos en un empaquetamiento hexagonal compacto y por lo tanto equivale al diámetro externo de tubo. También aparecen picos a 0,89 nm, 0,64 nm, 0,33 nm y 0,23 nm que son característicos de la imogolita (Fig. 3.2.A.a) (Farmer y Fraser, 1979). Por otra parte, en los difractogramas de los nanocomposites carbono/imogolita (Fig. 3.2.A.b-e) ya no se observan los picos asociados a la arcilla y esto se explica porque debido al tratamiento térmico a que han sido sometidos los nanocomposites, se ha producido la deshidroxilación de la imogolita y su transformación en un material amorfo (Wada y Yoshinaga, 1969).

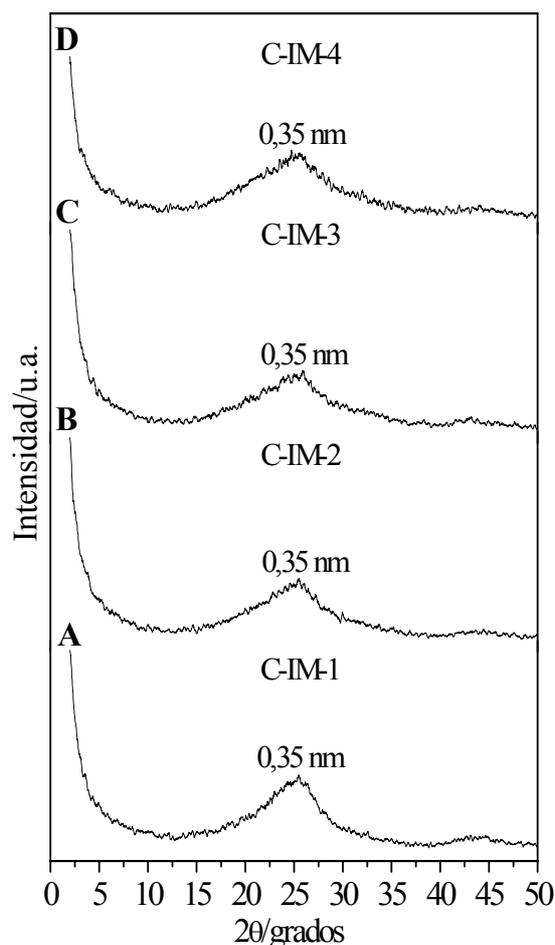
En el espectro de FTIR de la imogolita se observan bandas a  $3517\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) y  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{HOH}}$ ), características del agua y bandas a  $1090\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ),  $983\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-O-Al}}$ ),  $569\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{O-Si-O}}$ ) y  $502\text{ cm}^{-1}$  y  $345\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Al-OH}}$ ), características del esqueleto aluminosilícico de la imogolita (Fig. 3.2.B.a) (Johnson y Pinnavaia, 1991; Koenderink y col., 1999). Como se ha deducido de los diagramas de DRX, al preparar los correspondientes derivados carbonosos se produce la destrucción térmica de la estructura de la arcilla y como consecuencia aparecen las bandas IR correspondientes a su producto de deshidroxilación ( $\nu < 1000\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 3.2.B.b-e). En estos mismo espectros se observa la aparición de una banda a  $(1586-1590)\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), asignable a los dobles enlaces entre átomos de carbono formando parte de estructuras aromáticas (Zhu y col., 1996). A su vez, debido a restos de cadenas alquílicas, se observan bandas en torno a  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a modos de tensión  $\nu_{\text{CH}}$  (-CH y -CH<sub>2</sub>),

además de una banda a  $1385\text{ cm}^{-1}$ , asignada a vibraciones de deformación ( $\delta_{\text{CH}}$ ) (Fig. 3.2.B.b-e).



**Figura 3.2.** Diagramas de DRX (A) y espectros de FTIR (B) de: a) imogolita y de los nanocomposites carbono/imogolita b) NANO-C-IM-1, c) NANO-C-IM-2, d) NANO-C-IM-3 y e) NANO-C-IM-4.

Al eliminar la imogolita de los nanocomposites carbono/imogolita, se obtienen materiales carbonosos con una textura característica. De esta manera, en los diagramas de DRX de los distintos materiales carbonosos resultantes sólo aparece un pico ancho centrado a 0,35 nm, asociado a la separación de láminas de grafeno en estructuras de tipo grafitico (Fig. 3.3). La anchura de este pico se atribuye a la estructura poco cristalina que poseen este tipo de materiales, ya que están constituidos por fragmentos grafiticos (fase cristalina) embebidos en una matriz carbonosa (fase amorfa) (Winter y col., 1998).



**Figura 3.3.** Diagramas de DRX de materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/imogolita: A) C-IM-1, B) C-IM-2, C) C-IM-3 y D) C-IM-4.

En las tablas 3.2 y 3.3 se representan, respectivamente, los datos correspondientes al análisis químico elemental (CHN) y la superficie específica (BET), tanto de los nanocomposites carbono/imogolita como de los materiales carbonosos resultantes tras la eliminación la matriz aluminosilícica asociada. Si se considera la fórmula de la celdilla unidad de la imogolita como  $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ , los materiales carbono/imogolita obtenidos se podrían expresar como:  $(\text{carbono})_{1,7}/\text{imogolita}$ ,  $(\text{carbono})_{1,4}/\text{imogolita}$ ,  $(\text{carbono})_{1,5}/\text{imogolita}$  y  $(\text{carbono})_{1,2}/\text{imogolita}$  para las muestras NANO-C-IM-1, NANO-C-IM-2, NANO-C-IM-3 y NANO-C-IM-4, respectivamente. Los materiales carbonosos obtenidos tras la eliminación de la matriz aluminosilícica poseen un contenido en carbono superior al 90%, lo que indica que apenas quedan restos de arcilla en los mismos, factor determinante en la interpretación de las propiedades electroquímicas, como se discute más adelante (§ 5.1.1).

**Tabla 3.2.** Análisis químico elemental (CHN) de los nanocomposites carbono/imogolita y los materiales carbonosos resultantes tras la eliminación del sustrato aluminosilícico.

Tipo de muestra	Nombre de muestra	C (%)	H (%)	N (%)
Carbono/imogolita	NANO-C-IM-1	38,84	0,61	0,03
	NANO-C-IM-2	34,29	0,60	0,03
	NANO-C-IM-3	35,63	0,55	0,04
	NANO-C-IM-4	31,31	0,49	0,03
Material carbonoso	C-IM-1	96,29	0,93	0,14
	C-IM-2	96,34	1,04	0,19
	C-IM-3	95,60	1,12	0,13
	C-IM-4	90,35	1,07	0,13

Los nanocomposites carbono/imogolita preparados por este método poseen valores de superficie específica bastante bajos (Tabla 3.3), lo que podría significar, o bien que el propileno ha llenado por completo los poros de la arcilla, o bien que el material carbonoso formado en el exterior del nanocomposite ha taponado todos sus poros. Por la diferencia de valores de superficie específica que presentan los derivados carbonosos resultantes de eliminar la matriz, se postula como más probable la segunda hipótesis, ya que cabe suponer que si el material carbonoso hubiera estado llenando los poros de la matriz aluminosilícica completamente, tras eliminar la misma se habrían obtenido derivados carbonosos con superficies específicas muy similares (Tabla 3.3). Las diferencias en superficie específica entre estos materiales carbonosos se podrían explicar teniendo en cuenta las condiciones experimentales del tratamiento térmico de síntesis de cada nanocomposite (Tabla 3.1). Así, las muestras que no sufren un tratamiento térmico previo en atmósfera de  $N_2$  (C-IM-1 y C-IM-2) presentan una superficie específica cuyo valor disminuye al aumentar el tiempo de permanencia a la temperatura final de tratamiento térmico ( $750^\circ C$ ). Por otro lado están las muestras C-IM-3 y C-IM-4, que sufren un tratamiento térmico previo de exposición a flujo de  $N_2$  a  $250^\circ C$ , con el objetivo de facilitar la eliminación del agua de la arcilla y potenciar la formación de material carbonoso en el interior de los poros, frente al situado en la superficie externa del mineral. Entre estas últimas muestras, para la C-IM-3 el tiempo de tratamiento previo es menor, lo que favorece la eliminación de agua de los poros y que la formación de material carbonoso se pueda producir en el interior de la cavidad tubular de la imogolita; en consecuencia, el derivado carbonoso resultante posee una

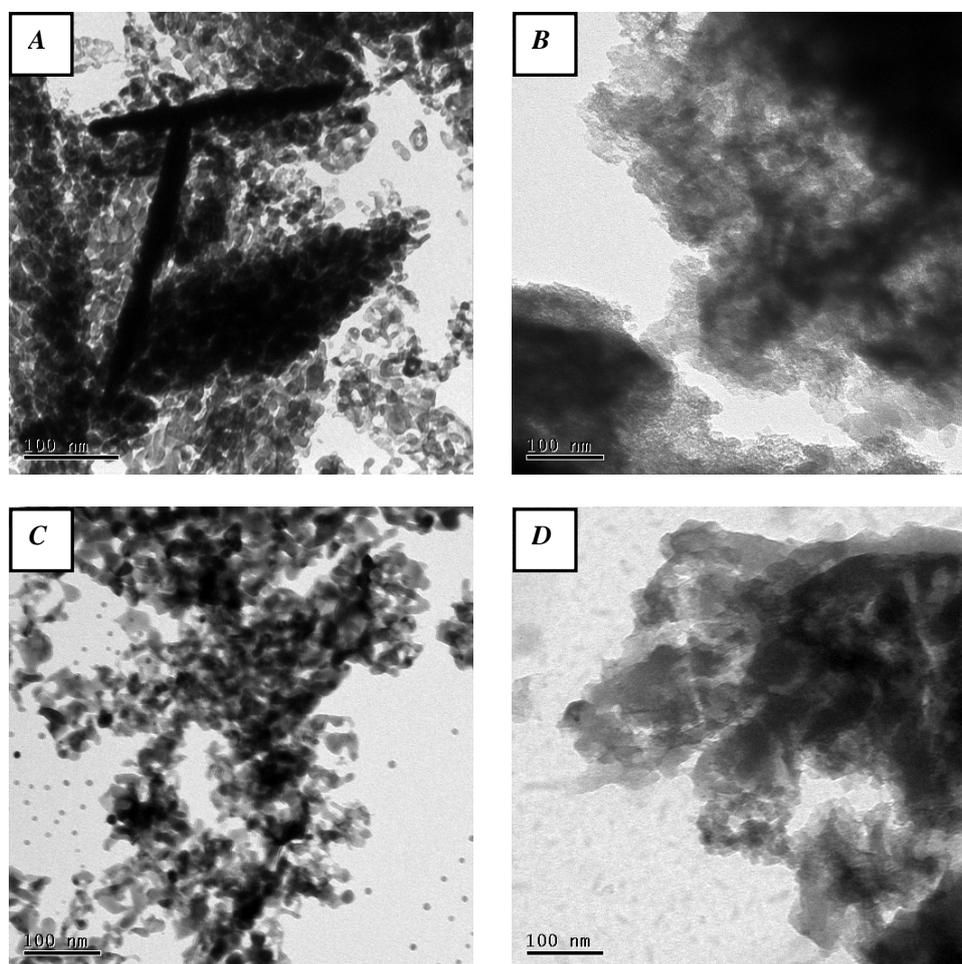
textura que le dota de una mayor superficie específica. Sin embargo, como la muestra C-IM-4 es sometida a un tiempo de tratamiento térmico previo mucho mayor (una noche), este hecho puede provocar que la imogolita pierda casi todo el agua y comience el proceso de deshidroxilación que llega al colapso de su estructura, de manera que nuevamente una parte de los poros quedarían cerrados y no dejarían paso al propileno, es decir, al precursor carbonoso. En estas condiciones puede suponerse que el material carbonoso tenderá a formarse principalmente en la superficie externa del sólido, dando origen a un derivado carbonoso másico que lógicamente posee menor superficie específica que el formado en el interior del silicato, que es susceptible de adoptar una organización nanoestructurada impuesta por la topología de dicho sólido.

**Tabla 3.3.** Superficie específica de la imogolita, los nanocomposites carbono/imogolita y los materiales carbonosos derivados.

Tipo de muestra	Nombre de muestra	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)
Carbono/imogolita	NANO-C-IM-1	6
	NANO-C-IM-2	7
	NANO-C-IM-3	3
	NANO-C-IM-4	4
Material carbonoso	C-IM-1	119
	C-IM-2	139
	C-IM-3	157
	C-IM-4	96
Imogolita (desgasificando previamente a 275°C)		294

De las imágenes de MET de las muestras C-IM-1 y C-IM-3 puede deducirse que presentan una nanoestructura formada por partículas carbonosas planas de aproximadamente 1 nm de diámetro (Fig. 3.4.A y C). En la muestra C-IM-1 se observa como estas partículas se aglomeran en cierta medida, lo que da lugar a partículas mayores (Fig. 3.4.A). Las muestras C-IM-2 y C-IM-4 presentan una microestructura donde el material carbonoso se aglomera de forma poco definida (Fig. 3.4.B y C). Aunque se han analizado con sumo cuidado y detenimiento los resultados de todos los experimentos de caracterización realizados a estas muestras, no se ha podido encontrar una explicación razonable del parecido morfológico de los materiales carbonosos C-IM-1 y C-IM-3 por un lado y C-IM-2 y C-IM-4 por el otro, más aún cuando son los

que entre sí presentan las mayores diferencias en cuanto a superficie específica, así como en las condiciones de preparación de los nanocomposites carbono/imogolita de los que proceden.



**Figura 3.4.** Imágenes de MET de: los materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/imogolita: A) C-IM-1, B) C-IM-2, C) C-IM-3 y D) C-IM-4.

### 3.1.2 Materiales carbonosos basados en nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de PAN

#### 3.1.2.1 Síntesis

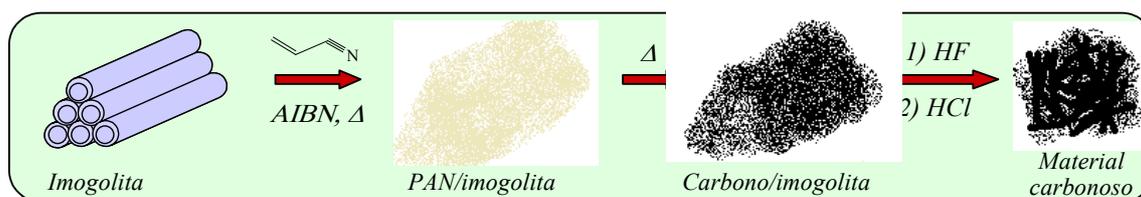
En una serie inicial de ensayos para la preparación de los nanocomposites intermedios PAN/imogolita, se aplicó un método basado en el utilizado por Carrado y Xu (Carrado y Xu, 1998) en la síntesis de otro tipo de nanocomposites basados en PAN y la arcilla esmectítica hectorita. Este procedimiento implica la síntesis del sólido inorgánico en

presencia del polímero. En nuestro caso, se intentó cristalizar imogolita en torno a las moléculas de poliacrilonitrilo mediante síntesis hidrotermal. Se probaron diversas proporciones en peso [PAN:arcilla] iniciales ([1:4], [1:2] y [1:1,33]), pero en todas ellas el sólido obtenido correspondía a la imogolita pura, es decir, sin la presencia de polímero asociado al sustrato inorgánico.

En una segunda serie de experimentos (Fig. 3.5) se abordó la síntesis de nanocomposites PAN/imogolita utilizando acrilonitrilo como monómero precursor del PAN, aplicando un método basado en el utilizado por Kurt y Davies para preparar composites PAN/sepiolita como paso intermedio en la síntesis de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) (Kurt y Davies, 2001). En nuestro caso se comienza desgasificando la imogolita a  $140^\circ\text{C}$  y vacío durante una noche, con el fin de eliminar la mayor cantidad posible del agua adsorbida en los poros estructurales. A continuación se prepara una suspensión de la arcilla en acrilonitrilo en una proporción aproximada de [1:0,6] (1 g de imogolita desgasificada a vacío a  $140^\circ\text{C}$  en 0,6 mL de AN), a la que se añade AIBN (azo-bis-isobutironitrilo) como iniciador radicalar (0,7% en peso), manteniendo la mezcla en contacto durante 24 horas. Para garantizar la máxima superficie de contacto líquido/sólido, el acrilonitrilo se rocía con una jeringuilla sobre las partículas de imogolita en polvo. Como precaución, la mezcla de reacción se prepara en una caja de atmósfera controlada (argón) para evitar que la arcilla vuelva a adsorber agua de la atmósfera después de la desgasificación. Posteriormente se introduce el recipiente con la mezcla en un baño de silicona a  $60^\circ\text{C}$  durante otras 24 horas para optimizar la reacción de polimerización radicalar. Como resultado de esta operación, se obtiene un sólido blanquecino y compacto, probablemente constituido por partículas de un nanocomposite PAN/imogolita embebidas en una matriz de poliacrilonitrilo\*, ya que se sabe que el PAN másico se presenta como un sólido compacto difícil de moler (Sánchez-Soto y col., 2001). Debido al bajo punto de ebullición del acrilonitrilo (AN), no es posible obtener el nanocomposite intermedio AN/imogolita a temperatura ambiente, ya que éste se evapora rápida y espontáneamente, aún incluso una vez adsorbido en la arcilla.

---

\* Es importante señalar que debido a que la síntesis de PAN se realiza mediante una reacción de polimerización en masa no controlable, la cantidad de polímero externo segregado durante la síntesis de todos los nanocomposites PAN/arcilla utilizados en este trabajo, no es la misma en todas las muestras; lo que sí es constante es la relación inicial de reactivos utilizados.



**Figura 3.5.** Esquema de la síntesis del nanocomposite PAN/imogolita y los materiales carbonosos derivados.

Para transformar el nanocomposite PAN/imogolita en otro del tipo carbono/imogolita se realiza un tratamiento térmico similar al aplicado para la obtención de materiales carbonosos a partir de PAN (§ 1.3.2.2). Este tratamiento consta de dos etapas:

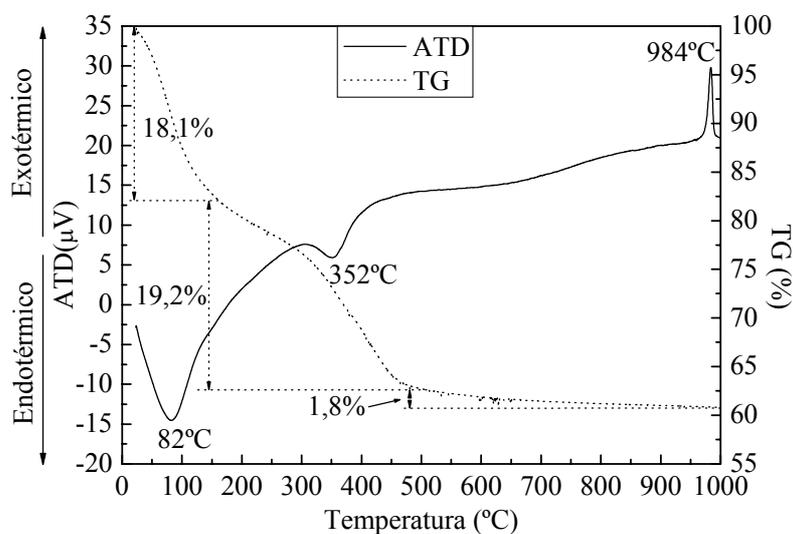
- La etapa de **estabilización**, consistente en un tratamiento térmico a 250°C durante 24 horas en atmósfera de aire. Esta etapa permite formar estructuras aromáticas a partir del PAN (Fig. 1.17).
- La etapa de **carbonización**, consistente en aplicar una rampa de temperatura de 1,6°C/minuto desde la temperatura final del primer paso (250°C) hasta 750°C, manteniendo esta temperatura durante 3 horas y dejando enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Esta etapa se realiza en atmósfera de nitrógeno para evitar la combustión de los compuestos carbonosos que se van formando (Fig. 1.18).

Para eliminar la matriz arcillosa del nanocomposite resultante, se realiza un tratamiento con ácidos como el que ya ha sido descrito para el caso de los nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno como precursor carbonoso (§ 3.1.1.1). Al igual que en este caso, el sólido obtenido es de color negro y posee una textura pulverulenta.

### 3.1.2.2 Caracterización

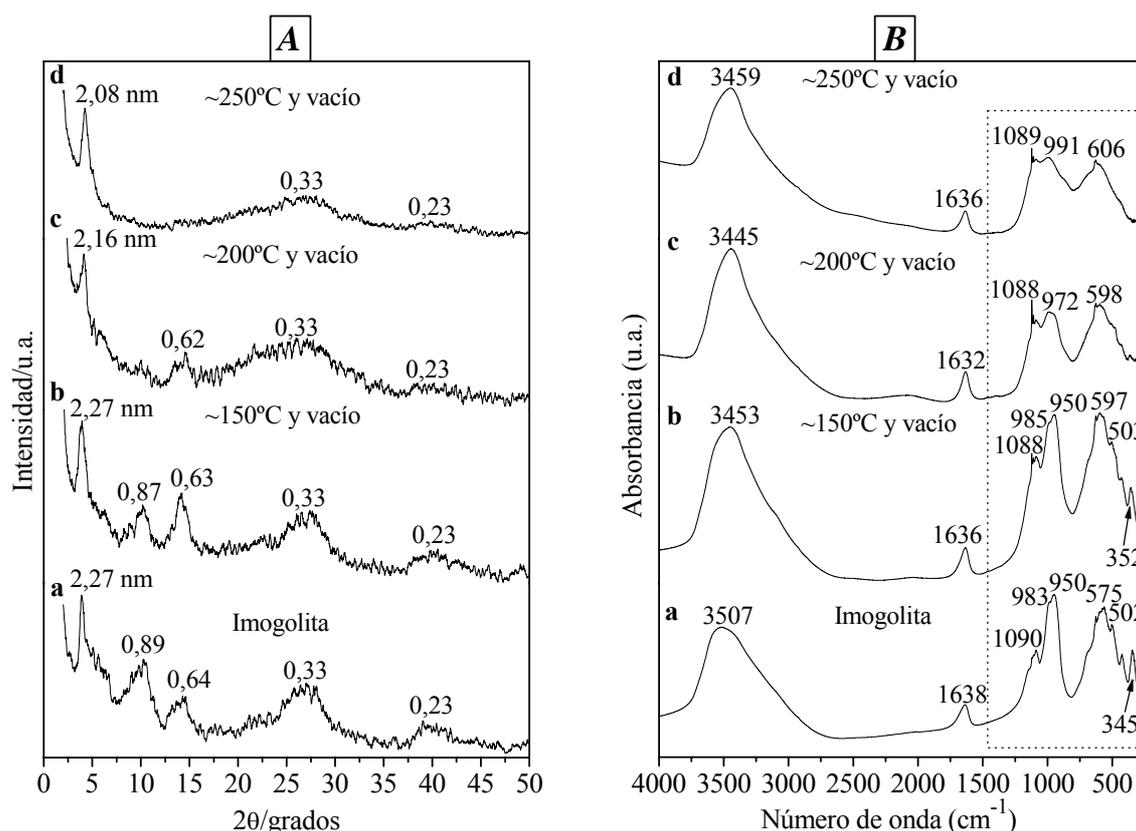
Como ya se ha descrito anteriormente, la imogolita es un mineral de la arcilla formada por nanotubos de 2,3 nm de diámetro externo y 1 nm de diámetro interno aproximadamente (§ 1.3.1.1). Debido a su gran porosidad, que incluye poros

intratubulares, intertubulares y poros irregulares entre haces de tubos, este aluminosilicato hidratado es capaz de insertar moléculas orgánicas en su estructura. Así, se ha visto que esta arcilla es capaz de almacenar en su interior hidrocarburos del tamaño del benceno y del ciclohexano (0,6 nm de diámetro), capaces de reemplazar al agua presente en el interior de sus poros (Farmer y col., 1983). El acrilonitrilo es una molécula prácticamente lineal cuya distancia entre sus átomos más lejanos es de unos 0,4 nm (según modelos moleculares, *HyperChem*<sup>®</sup>), por lo que parece razonable pensar que pudiera entrar en el interior de los huecos tubulares de la estructura de la imogolita, así como en los huecos existentes entre haces de tubos. Para facilitar la entrada de esta molécula, en este caso se ha eliminado parte del agua que llena los poros mediante un secado a 140°C durante una noche y aplicando vacío. Estas condiciones de desgasificación previa a la síntesis del nanocomposite PAN/imogolita se han adoptado tras analizar las curvas del análisis térmico de la arcilla. Así, a partir del diagrama TG de la imogolita se deduce que a 250°C la arcilla ha perdido aproximadamente un 20% de agua y que a temperaturas ligeramente superiores (~300°C; 352°C en la figura 3.6), se produce su deshidroxilación, con el consiguiente colapso irreversible de su estructura (Wada y Yoshinaga, 1969). Todos estos estudios han sido realizados en un ambiente estático, por lo que es importante tener presente que al realizar este calentamiento en condiciones de vacío dinámico durante tiempos prolongados, el proceso de deshidroxilación y el consiguiente colapso estructural del aluminosilicato se pueden producir a temperaturas inferiores a las arriba señaladas (~300°C).



**Figura 3.6.** Resultados de análisis térmico de la imogolita (5°C/minuto, atmósfera de aire estático): A) curva TG (-----) y B) curva ATD (—).

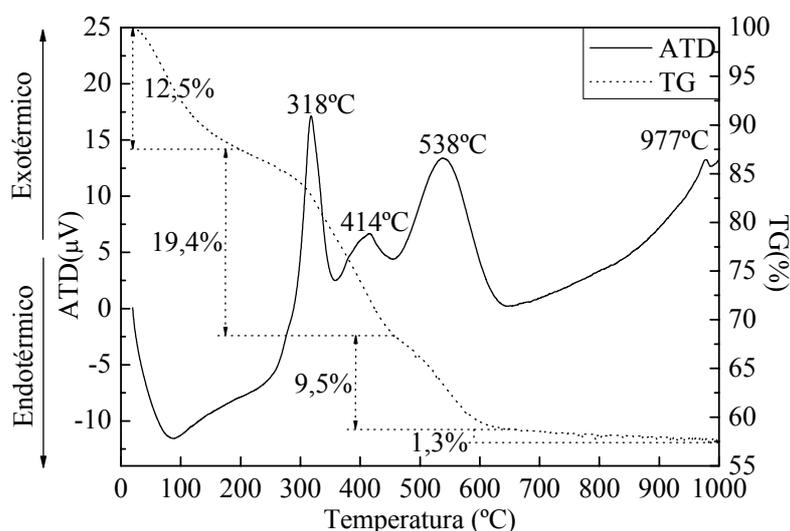
Para comprobar si son ciertas estas suposiciones y decidir las condiciones óptimas de desgasificado, varias muestras de imogolita han sido tratadas térmicamente a vacío a diferentes temperaturas durante una noche, procediendo a analizar posteriormente dichas muestras. En los correspondientes diagramas de DRX (Fig. 3.7.A) se observa que a medida que aumenta la temperatura de desgasificación, la intensidad de los picos característicos de la arcilla va disminuyendo, llegando algunos a desaparecer. El mismo efecto se observa en los espectros de FTIR (Fig. 3.7.B) para las bandas correspondientes al esqueleto aluminosilícico de la arcilla ( $1090\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ),  $983\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-O-Al}}$ ),  $569\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{O-Si-O}}$ ) y  $502\text{ cm}^{-1}$  y  $345\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Al-OH}}$ )). Estos resultados han permitido fijar en  $140^\circ\text{C}$  la temperatura de calentamiento óptima para la desgasificación a vacío de la imogolita, sin que comiencen los procesos de deshidroxilación y subsiguiente colapso de su estructura.



**Figura 3.7.** Diagramas de DRX (A) y espectros de FTIR (B) de: a) imogolita e imogolita desgasificada (a vacío) durante 1 noche, a varias temperaturas: b)  $\sim 150^\circ\text{C}$ , c)  $\sim 200^\circ\text{C}$  y d)  $\sim 250^\circ\text{C}$ , respectivamente.

El diagrama ATD del nanocomposite PAN/imogolita (Fig. 3.8) presenta un pico exotérmico muy intenso a  $318^\circ\text{C}$  que coincide con lo observado para PAN másico (Avilés y col., 2002) y que se asocia a la reacción de ciclación del polímero que recubre

la superficie externa del nanocomposite. A temperatura ligeramente superior (414°C) aparece otro pico menos intenso que no se observa en el PAN másico y que se asigna a la ciclación del polímero incorporado en los distintos poros de la imogolita. Este incremento de la temperatura del proceso de ciclación puede ser atribuido a que el “PAN intraporo” está más protegido al acceso de oxígeno y que además, las restricciones estéricas pueden hacer que el proceso requiera una activación mayor. A 538°C aparece otro pico exotérmico que corresponde al proceso de combustión del compuesto orgánico, ya que este estudio se ha realizado en atmósfera de aire, a diferencia del proceso de formación de los nanocomposites carbono/imogolita. El diagrama ATD muestra por último un pico exotérmico a 977°C, temperatura a la cual la imogolita se transforma en mullita (Imamura y col., 1993).

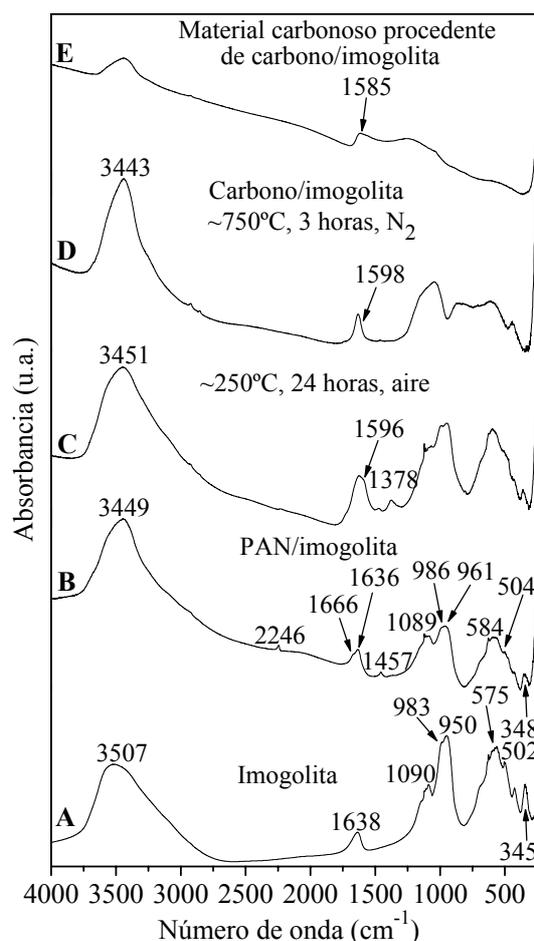


**Figura 3.8.** Resultados de análisis térmico del nanocomposite PAN/imogolita (5°C/minuto, atmósfera de aire estático): A) curva TG (-----) y B) curva ATD (—).

Una vez preparados los nanocomposites PAN/imogolita, se ha seguido mediante espectroscopía infrarroja y difracción de Rayos X la transformación de los mismos en nanocomposites carbono/imogolita. El espectro de FTIR correspondiente a la imogolita se caracteriza por la presencia de bandas a  $1090\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ),  $983\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si-O-Al}}$ ),  $569\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{O-Si-O}}$ ) y  $502\text{ cm}^{-1}$  y  $345\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Al-OH}}$ ), características del esqueleto aluminosilícico de dicha arcilla. En este mismo espectro, las bandas que aparecen a  $3507\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) y  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{HOH}}$ ) corresponden a las vibraciones de las moléculas de agua que forman parte de la estructura de la imogolita (Fig. 3.9.A). En el espectro del

nanocomposite PAN/imogolita (Fig. 3.9.B), se observan bandas a  $2246\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) y  $1457\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), asignadas al poliacrilonitrilo (Boccaro y col., 1996). La baja intensidad de estas últimas en el nanocomposite se debe a la baja relación PAN/arcilla (12,3% de PAN). En este mismo espectro, se observa el desplazamiento de la banda asignada a vibraciones ( $\nu_{\text{OH}}$ ) del agua desde  $3507$  a  $3449\text{ cm}^{-1}$  y además, junto a la banda presente a  $1636\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{HOH}}$ ), aparece un hombro a  $1666\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados indican una perturbación en las moléculas de agua que podría ser debida a la interacción de algunas de ellas presentes en los poros de la arcilla con el PAN, posiblemente a través del grupo nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Como se señaló en el capítulo anterior (§ 1.3.2.2), durante el tratamiento térmico de estabilización (24 horas a  $250^\circ\text{C}$  en aire), se produce la ciclación y deshidrogenación del polímero, por lo que las bandas IR características del PAN desaparecen y en su lugar aparecen nuevas bandas a  $1596\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ) y  $1378\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ ) (Fig. 3.10.C) (Bailey y Clarke, 1971). Asimismo, se sigue observando la presencia de las bandas asignadas al aluminosilicato. Tras finalizar el tratamiento térmico de carbonización se obtiene el nanocomposite carbono/imogolita y en su espectro de FTIR se observa la aparición de un hombro a  $1598\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ) característico de estructuras carbonosas derivadas del PAN (Zhu y col., 1996; Saufi e Ismail, 2003) (Fig. 3.9.D). Este hombro aparece junto a la banda intensa  $\delta_{\text{HOH}}$ , relacionada con vibraciones de moléculas de agua absorbidas en un proceso de rehidratación de la arcilla.

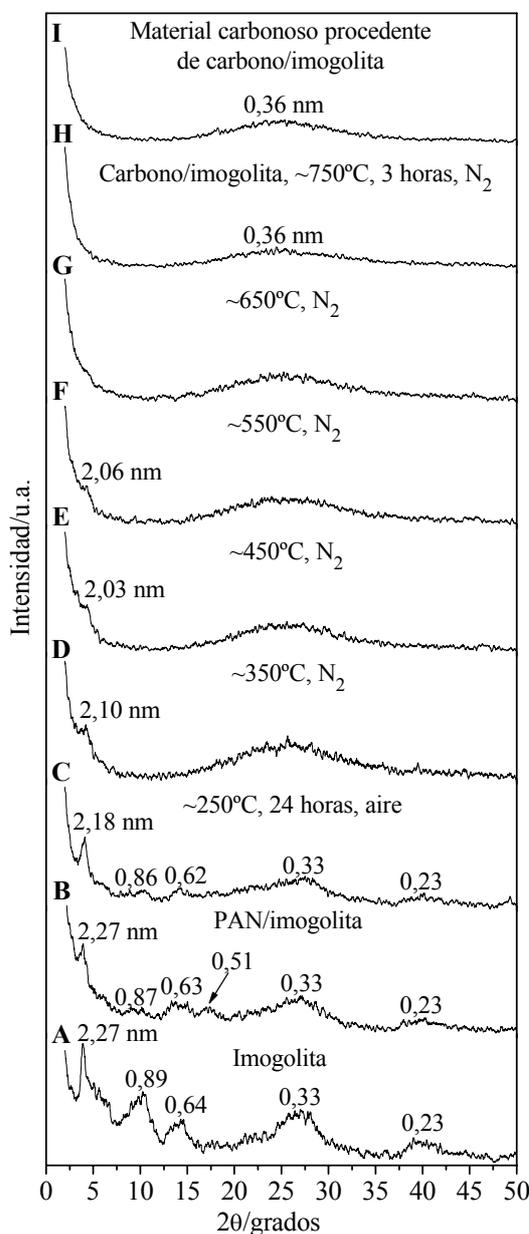
Al realizar el tratamiento con ácidos para eliminar la matriz arcillosa y obtener el material carbonoso resultante, se observa la aparición de una banda a  $1585\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), junto con otras bandas poco intensas asociadas a residuos de imogolita (Fig. 3.10.E). Los materiales carbonosos procedentes de nanocomposites safranina/taeniolita y azul de indano/taeniolita presentan igualmente restos de sílice que han sido atribuidos a que durante el tratamiento térmico de carbonización, parte de la sílice de la matriz inorgánica puede intervenir en la oxidación del material carbonoso, permaneciendo atrapada en el sólido final (Duclaux y col., 1999).



**Figura 3.9.** Espectros FTIR de: A) imogolita, B) PAN/imogolita, C) PAN/imogolita después del tratamiento de estabilización ( $\sim 250^{\circ}\text{C}$ , 24 horas, aire), D) carbono/imogolita formado a  $\sim 750^{\circ}\text{C}$  (NANO-C-IM-PN) y E) el material carbonoso procedente de carbono/imogolita tras la eliminación del silicato (C-IM-PN).

En los difractogramas de Rayos X de la imogolita se observan los picos característicos de dicho silicato a 2,27 nm, 0,89 nm, 0,64 nm, 0,33 nm y 0,23 nm (Fig. 3.10.A). El nanocomposite PAN/imogolita presenta un difractograma donde destaca la aparición de un pico a 0,51 nm, característico de la estructura semicristalina del PAN (Fig. 3.10.B) (Sánchez-Soto y col., 2001). También cabe resaltar que los picos asociados a la imogolita en el nanocomposite presentan menor intensidad en comparación con los de la arcilla de partida, debido posiblemente a un efecto de dilución. Sin embargo, la presencia del pico a 2,27 nm nos indica que su textura sigue siendo tubular. Conforme se realiza el tratamiento térmico y el nanocomposite PAN/imogolita se transforma en carbono/imogolita, se observa que la intensidad de los picos va disminuyendo, llegando incluso algunos a desaparecer (Fig. 3.10.C-H). Finalmente, tanto en el difractograma del nanocomposite carbono/imogolita como en el correspondiente al derivado carbonoso

resultante tras la eliminación de la arcilla, sólo aparece un pico ancho centrado a 0,36 nm, característico de la separación entre capas de anillos de grafeno en estructuras gráficas poco cristalinas (Fig. 3.10.H-I).



**Figura 3.10.** Diagramas de DRX de: A) imogolita, B) PAN/imogolita, C) PAN/imogolita después del tratamiento de estabilización ( $\sim 250^{\circ}\text{C}$ , 24 horas, aire), PAN/imogolita durante el proceso de carbonización bajo corriente de  $\text{N}_2$  a aproximadamente D)  $350^{\circ}\text{C}$ , E)  $450^{\circ}\text{C}$ , F)  $550^{\circ}\text{C}$  y G)  $650^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, H) carbono/imogolita formado a  $\sim 750^{\circ}\text{C}$  (NANO-C-IM-PN) y I) el material carbonoso procedente de carbono/imogolita tras la eliminación del silicato (C-IM-PN).

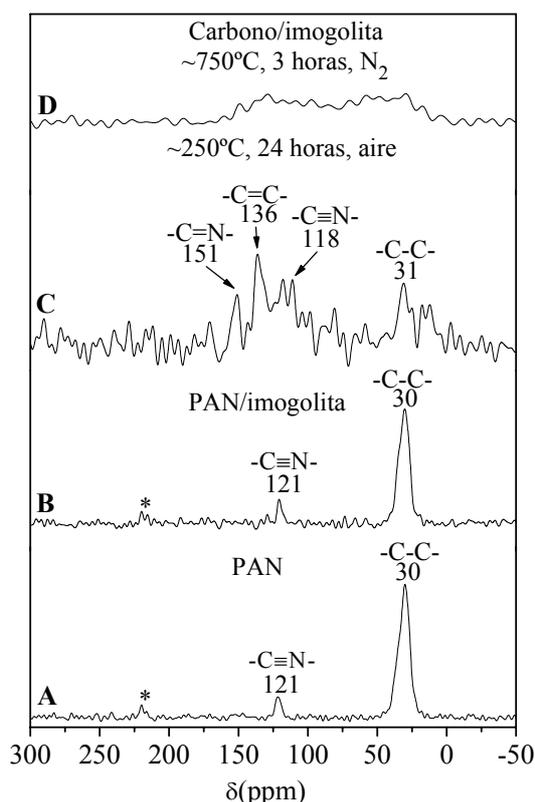
En el análisis termogravimétrico (Fig. 3.6) se ha visto que la imogolita sufre la deshidroxilación y el colapso irreversible de su estructura en torno a  $350^{\circ}\text{C}$ . En los difractogramas de los nanocomposites PAN/imogolita tratados térmicamente, se

observa la presencia del pico a 2,27 nm en muestras tratadas hasta temperaturas superiores a 550°C, lo cual parece confirmar que parte del polímero está presente en el interior de los tubos de la imogolita, hecho responsable del incremento significativo de la temperatura de colapso de la estructura del silicato.

Se ha aplicado la técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  al estudio del nanocomposite PAN/imogolita y los materiales formados al finalizar cada una de las etapas del proceso de carbonización. Asimismo, se ha obtenido el “blanco”, correspondiente al espectro del PAN másico (sin imogolita) preparado a partir de la polimerización de AN en condiciones similares, para utilizarlo como referencia. Analizando los espectros del PAN másico y del nanocomposite PAN/imogolita se observan señales a 121 y 30 ppm, correspondientes a átomos de carbono implicados en los grupos  $\text{C}^*\equiv\text{N}$  y  $\text{C}^*-\text{C}$  del PAN, respectivamente (Fig. 3.11.A y B) (Katsuraya y col., 2001). También aparece una señal a 219 ppm, asignable a los átomos de carbono que forman parte de los grupos  $\text{C}^*\text{OOH}$  y  $\text{C}^*\text{ONH}$ , generados como productos secundarios en la hidrólisis del grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  en un medio intercrystalino ligeramente ácido. En el espectro del material obtenido tras el tratamiento de estabilización, estas señales se modifican apareciendo otras a 151, 136, 118 y 31 ppm, atribuidas a los átomos de carbono implicados en enlaces  $\text{C}^*=\text{N}$ ,  $\text{C}^*=\text{C}$ ,  $\text{C}^*\equiv\text{N}$  y  $\text{C}^*-\text{C}$ , respectivamente (Fig. 3.11.C), los cuales son característicos de una estructura de anillos condensados con dobles enlaces alternos (Surianarayanan y col., 1998). En el espectro correspondiente al material obtenido tras el proceso de carbonización (Fig. 3.11.D) no se aprecian bandas de forma clara, lo que se podría atribuir tanto a la baja relación señal/ruido debida al bajo contenido en carbono de este material (4,37%), como al modo de dispersión del mismo en el nanocomposite.

En la tabla 3.4 se presentan los datos del análisis químico elemental (CHN) de los nanocomposites PAN/imogolita y carbono/imogolita, así como del derivado carbonoso obtenido tras la eliminación de la arcilla por tratamiento ácido y del material carbonoso obtenido a partir de poliacrilonitrilo (PAN750). Este último se considera como un blanco y se ha preparado aplicando idéntico tratamiento térmico que el utilizado para la transformación de nanocomposites PAN/arcilla en nanocomposites carbono/arcilla. El nanocomposite PAN/imogolita presenta un bajo contenido en carbono que se traduce en

un 12,3% de PAN. Teniendo en cuenta que la fórmula global de la imogolita puede expresarse como  $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ , el nanocomposite podría ser expresado como  $(\text{PAN})_{0,5}/\text{imogolita}$ . Siguiendo la misma nomenclatura y teniendo en cuenta los valores del análisis químico, el nanocomposite carbono/imogolita se podría expresar como  $(\text{carbono})_{0,12}/\text{imogolita}$ .



**Figura 3.11.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de: A) PAN, B) PAN/imogolita, C) PAN/imogolita después del tratamiento de estabilización ( $\sim 250^\circ\text{C}$ , 24 horas, aire) y D) carbono/imogolita formado a  $\sim 750^\circ\text{C}$  (NANO-C-IM-PN) (\*  $\delta = 219$  ppm, corresponde a los grupos  $-\text{C}^*\text{OOH}$  y  $-\text{C}^*\text{ONH}$  que se forman como productos secundarios en la hidrólisis del grupo  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ).

**Tabla 3.4.** Resultados del análisis químico elemental (CHN) de los nanocomposites PAN/imogolita, carbono/imogolita (NANO-C-IM-PN), el derivado carbonoso tras la eliminación de la arcilla (C-IM-PN) y el material carbonoso procedente de someter PAN a un tratamiento térmico similar (PAN750).

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)
PAN/imogolita	8,33	3,13	3,24
Carbono/imogolita (NANO-C-IM-PN)	4,37	1,32	1,09
Material carbonoso procedente de carbono/imogolita (C-IM-PN)	69,15	1,73	12,13
Material carbonoso procedente de PAN (PAN750)	75,31	1,41	14,88

Si para el material carbonoso considerado como muestra referencia (PAN750) se suman los porcentajes correspondientes al contenido en carbono, nitrógeno e hidrógeno,

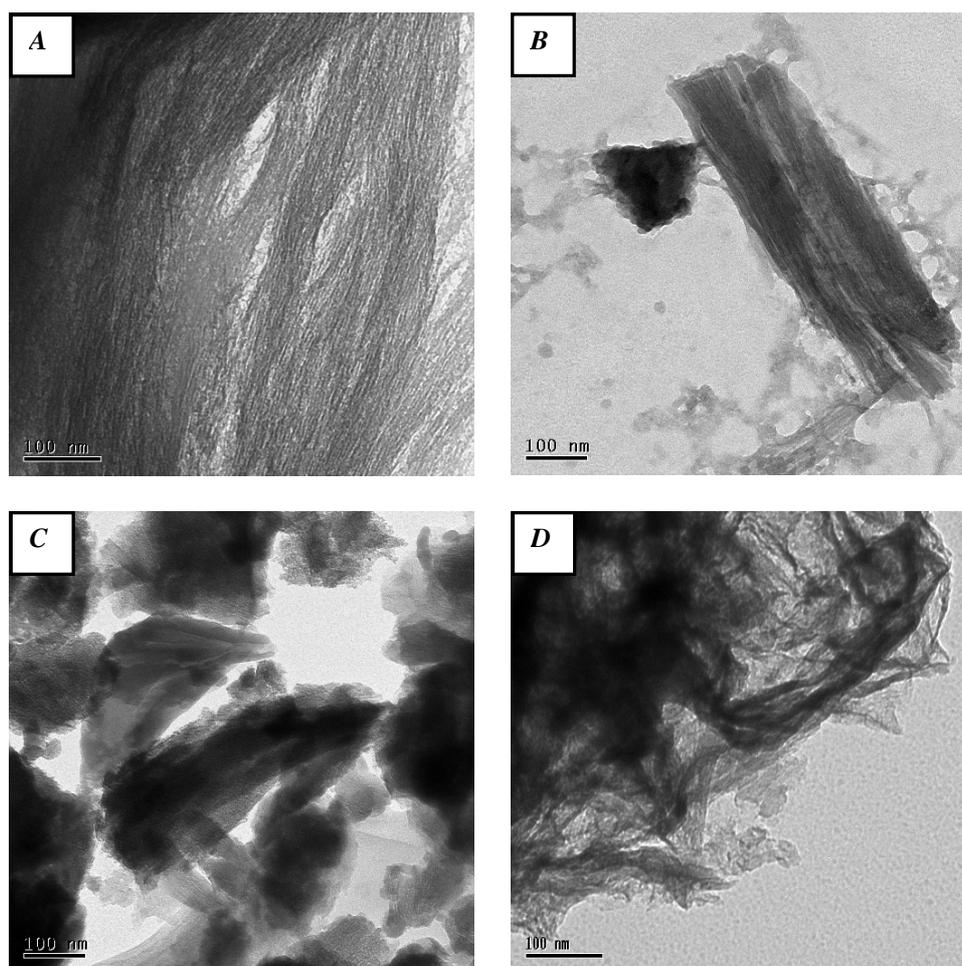
se obtiene un porcentaje total del 91,6% y se supone que el 8,4% restante correspondería a átomos de oxígeno. En cuanto al derivado carbonoso procedente del nanocomposite carbono/imogolita, se determina un contenido en carbono próximo al 70%, que sumado a los contenidos de nitrógeno e hidrógeno y asumiendo un valor de 7% para el oxígeno, daría un total de 90%. Por lo tanto, en la muestra final de este material carbonoso debe existir un 10% de residuo inorgánico que permanece asociado al producto final y que no se elimina, incluso después de repetir los tratamientos ácidos. A este respecto, cabe señalar que se realizó el tratamiento con ácidos dos veces consecutivas sobre uno de los nanocomposites y el derivado carbonoso obtenido tras cada uno de los lavados presentaba un contenido relativo invariable en carbono/residuo inorgánico.

La imogolita es un mineral que debido a su característica estructura y morfología nanotubular posee una elevada superficie específica, cuyo valor disminuye drásticamente en el nanocomposite PAN/imogolita (Tabla 3.5). Este hecho apunta a que en el nanocomposite los poros de la arcilla original han sido ocupados por moléculas de poliacrilonitrilo o al menos taponados durante la síntesis del mismo. Los altos valores de superficie específica que presentan tanto el nanocomposite carbono/imogolita como el derivado carbonoso resultante tras la eliminación de la matriz inorgánica, parece ser un indicio que señala la formación de un material carbonoso texturado como consecuencia de haber ocupado los poros de la imogolita, ya que el derivado carbonoso preparado a partir de PAN másico presenta un valor de superficie específica mucho menor ( $53 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

**Tabla 3.5.** Superficie específica de la imogolita de partida, de los nanocomposites PAN/imogolita y carbono/imogolita (NANO-C-IM-PN), el material carbonoso derivado de este último tras la eliminación de la arcilla (C-IM-PN) y el material carbonoso procedente de PAN (PAN750).

Muestra	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Imogolita (desgasificando previamente a $275^\circ\text{C}$ )	294
PAN/imogolita	5,5
Carbono/imogolita (NANO-C-IM-PN)	248
Material carbonoso procedente de carbono/imogolita (C-IM-PN)	484
Material carbonoso procedente de PAN (PAN750)	53

En las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (MET) se observa claramente la textura fibrosa resultante del empaquetamiento de haces en que se presenta la imogolita original (Fig. 3.12.A) Dicha textura se mantiene en el nanocomposite PAN/imogolita, aunque en este caso se observa que las fibras (supuestamente tubos en 3D) se aglomeran por la presencia del PAN externo que actúa como agente ligante (Fig. 3.12.B). Tras realizar el tratamiento térmico, el material cambia significativamente de textura, observándose que en el nanocomposite carbono/imogolita aparecen partículas fibrosas ligadas entre sí formando aglomerados (Fig. 3.12.C). El material carbonoso que se obtiene tras la eliminación de la matriz aluminosilícica (C-IM-PN) presenta una textura donde de nuevo se aprecia un aspecto fibroso (Fig. 3.12.D), aunque peor definido que el del nanocomposite PAN/imogolita de partida.

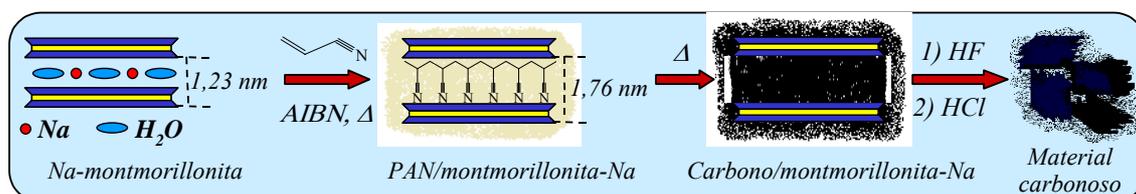


**Figura 3.12.** Imágenes de MET de: A) imogolita, B) PAN/imogolita, C) carbono/imogolita (NANO-C-IM-PN) y D) el derivado carbonoso procedente de carbono/imogolita formado a partir de PAN (C-IM-PN).

## 3.2 Materiales carbonosos derivados de nanocomposites PAN/montmorillonita-Na

### 3.2.1 Síntesis

La síntesis de los nanocomposites PAN/montmorillonita-Na (Fig. 3.13) se realiza por un método análogo al descrito para la obtención de los materiales PAN/imogolita (§ 3.1.2.1). En este caso, se prepara una suspensión de montmorillonita en acrilonitrilo en una relación aproximada [1:1,5] (0,7 g de montmorillonita-Na en 1,1 mL de AN) junto con el iniciador radicalar AIBN (0,7% en peso). Esta suspensión se mantiene bajo agitación durante 24 horas y a continuación se calienta a 60°C en un baño de silicona durante otras 24 horas. El sólido resultante presenta un aspecto heterogéneo con zonas amarillentas y blanquecinas; las primeras corresponden al nanocomposite PAN/montmorillonita-Na y las últimas corresponden al exceso de polímero que se ha segregado durante la reacción de polimerización. Debido al bajo punto de ebullición del acrilonitrilo (AN), no ha sido posible obtener el compuesto de intercalación intermedio AN/montmorillonita-Na, porque aunque el monómero entra en el espacio interlaminar de la arcilla, rápidamente se evapora y vuelve a salir del mineral al poco tiempo, en un proceso reversible incluso a temperatura ambiente. Debido a que en las condiciones de síntesis empleadas existe un exceso de polímero en el exterior del nanocomposite formado, el sólido obtenido se lavó con dimetilsulfóxido (DMSO) durante un período corto de tiempo (3 min) para eliminar dicho exceso.



**Figura 3.13.** Esquema de la síntesis del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na y los materiales carbonosos derivados.

Los nanocomposites carbono/montmorillonita-Na se han preparado a partir de los correspondientes nanocomposites PAN/montmorillonita-Na, sometiendo éstos a un tratamiento térmico similar al descrito anteriormente para la síntesis de los nanocomposites carbono/imogolita a partir de los correspondientes compuestos PAN/imogolita (§ 3.1.2.1).

### 3.2.2 Caracterización

La formación del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na se deduce de los difractogramas de Rayos X, comprobando la presencia de polímero intercalado. En el difractograma de la montmorillonita-Na de partida se observan los picos correspondientes a los órdenes racionales (00l) característicos de las esmectitas debido a su estructura laminar y de los cuales se deduce el espaciado interlaminar (Fig. 3.14.A). El difractograma del nanocomposite presenta un desplazamiento a bajos ángulos de estos picos de difracción, lo que implica que se ha producido un aumento del espaciado interlaminar de 1,23 nm a 1,76 nm (Fig. 3.14.B). Dado que el tamaño del monómero del PAN es de unos 0,4 nm de espesor, de acuerdo con modelos moleculares (*HyperChem*<sup>®</sup>) y considerando que ha podido tener lugar el reemplazamiento del agua interlaminar, puede postularse que la intercalación del PAN lleva a la organización del polímero intercalado formando una bicapa. En este mismo diagrama se observa la presencia de un pico a 0,52 nm característico del PAN, que corresponde a polímero en exceso. Cuando se intenta lavar el nanocomposite con DMSO durante un tiempo corto para eliminar el exceso de polímero en las partes externas del mineral, se observa que la distancia interlaminar del material disminuye (Fig. 3.14.C), lo que puede explicarse asumiendo que el disolvente también entra en el espacio interlaminar de la arcilla pudiendo arrastrar parte del polímero allí presente. Debido a este efecto aún para cortos períodos de tiempo de lavado, se ha descartado el emplear este método para la eliminación del exceso de polímero externo presente en el nanocomposite y el material PAN/montmorillonita-Na obtenido en la síntesis descrita es el que se ha seleccionado como precursor de los materiales carbonosos derivados.

El diagrama de ATD del nanocomposite PAN/montmorillonita (Fig. 3.15), presenta un perfil similar al del nanocomposite PAN/imogolita (Fig. 3.8). Así, a 320°C aparece un pico exotérmico muy intenso asociado a una pérdida de masa del 7,8% aproximadamente, que puede atribuirse a la reacción de ciclación del PAN másico correspondiente al polímero que recubre la superficie externa del nanocomposite (Avilés y col., 2002). A temperatura ligeramente superior (356°C), aparece otro mucho menos intenso que se relaciona con el proceso de ciclación del polímero incorporado entre las láminas del nanocomposite. De forma similar a lo ya descrito anteriormente

para el nanocomposite PAN/imogolita, esta diferencia en temperatura se asocia a la dificultad de difusión del oxígeno y al impedimento estérico que suponen las láminas de arcilla en dicho proceso de ciclación del PAN situado entre ellas. A 537°C aparece otro pico exotérmico muy ancho e intenso que se extiende en el rango de temperatura en que se produce una gran pérdida de masa (49,6%) y que corresponde al proceso de combustión del compuesto orgánico.

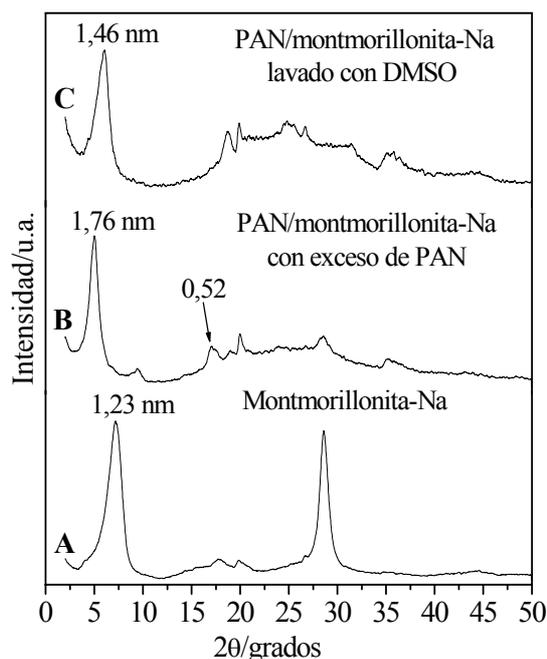


Figura 3.14. Diagramas DRX de: A) montmorillonita-Na, B) PAN/montmorillonita-Na y C) PAN/montmorillonita-Na después del tratamiento de lavado con DMSO y metanol.

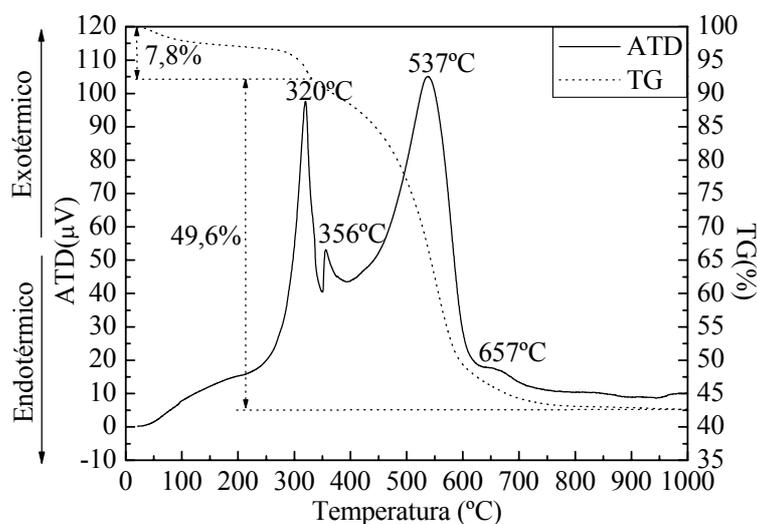
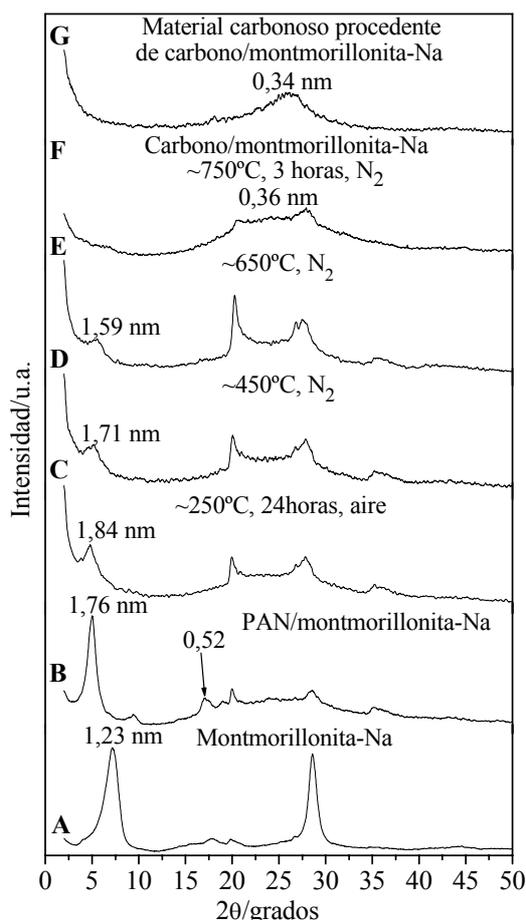


Figura 3.15. Curvas del análisis térmico del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na (5°C/minuto y atmósfera de aire estático): A) curva TG (-----) y B) curva ATD (—).

El seguimiento del proceso de transformación del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na en carbono/montmorillonita-Na mediante DRX indica que, conforme aumenta la temperatura, los picos asignables a la estructura de la arcilla van disminuyendo en intensidad (Fig. 3.16.B-E). A temperaturas superiores a 650°C desaparecen los mismos debido a que se inicia la destrucción de la estructura de la arcilla, tras producirse el proceso de deshidroxilación de los grupos OH unidos a los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en coordinación octaédrica (Fig. 3.16.F) (El-Barawy y col., 1986). Sólo a partir de 750°C es claramente observable la aparición de un nuevo máximo de difracción ancho, centrado hacia 0,36 nm (Fig. 3.16.F y G), cuyo espaciado corresponde a la reflexión (002) observada en estructuras tipo grafito existentes en materiales poco cristalinos, como son los materiales carbonosos procedentes de precursores orgánicos (Sandí y col., 1999).

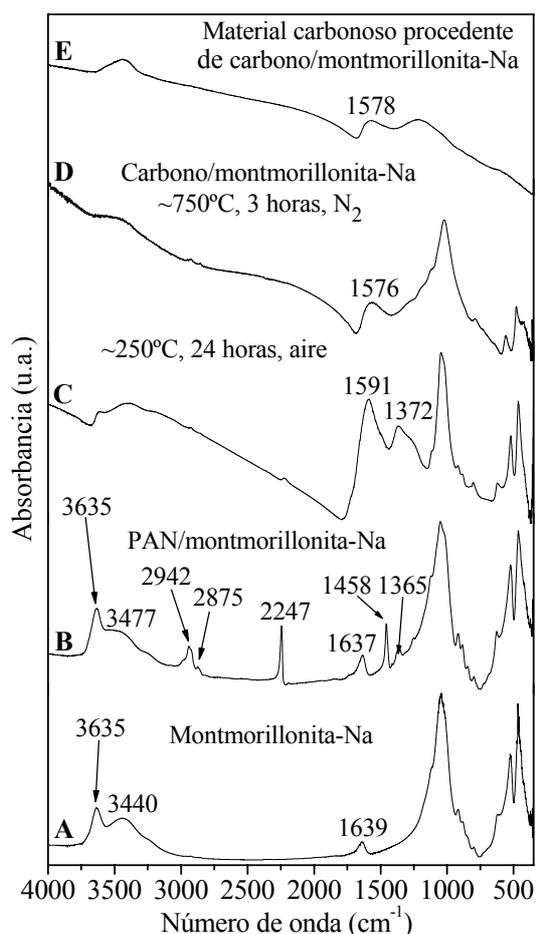


**Figura 3.16.** Diagramas de DRX de: A) montmorillonita-Na, B) PAN/montmorillonita-Na, C) PAN/montmorillonita-Na después del tratamiento de estabilización (~250°C, 24 horas, aire), PAN/montmorillonita-Na durante el proceso de carbonización bajo corriente de  $\text{N}_2$  a aproximadamente D) 450°C y E) 650°C, respectivamente y F) carbono/montmorillonita-Na formado a ~750°C (NANO-C-MT-PN) y G) el material carbonoso procedente de carbono/montmorillonita-Na tras la eliminación del silicato (C-MT-PN).

En estudios previos (Blumstein y col., 1974) se ha descrito que el acrilonitrilo es una molécula polar capaz de penetrar en el espacio interlaminar de las arcillas esmectíticas, formando enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua de hidratación de los cationes intercambiables (sodio en este caso) presentes en la misma, donde se estabiliza y es capaz de polimerizar. En nuestro caso, en el espectro de FTIR del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na se observa una disminución en la intensidad de la banda de vibración  $\nu_{OH}$  asociada a las moléculas de agua ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ), indicando al menos un desplazamiento parcial del agua interlaminar (Fig. 3.17.A y B). Por otro lado, se observa una banda a  $2247\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu_{C\equiv N}$  del grupo nitrilo y bandas a  $2942\text{ cm}^{-1}$  y  $2875\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{CH}$ ,  $\nu_{CH_2}$ ),  $1458\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{CH_2}$ ) y  $1365\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{CH}$ ), correspondientes a las vibraciones C-H de la parte alquílica del PAN. Estas últimas bandas son características del polímero, corroborando la formación del mismo a partir del acrilonitrilo (Boccaro y col., 1996). Conforme evoluciona la muestra al ser sometida al tratamiento térmico, las bandas correspondientes al PAN desaparecen y en su lugar aparecen otras nuevas centradas a  $1591\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=N}$ ) y  $1372\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ ) (Bailey y Clarke, 1971), que confirman la formación de una estructura de anillos condensados con dobles enlaces alternos debido al proceso de ciclación y conjugación del polímero (Fig. 3.17.C), como ya se indicó para los nanocomposites PAN/imogolita (§ 3.1.2.2). Cuando el proceso de carbonización ha finalizado, el material presenta una banda centrada a  $1576\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=N}$ ) característica de una estructura carbonosa generada a partir del PAN (Zhu y col., 1996; Saufi e Ismail, 2003), así como otras bandas correspondientes a la arcilla modificada tras el proceso de deshidroxilación de la misma (Fig. 3.17.D). En el espectro del derivado carbonoso que resulta tras la eliminación del silicato, también aparece la banda centrada a  $1578\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=N}$ ) y algunas bandas poco intensas correspondientes a restos de la matriz inorgánica (Fig 3.17.E).

Se ha aplicado la técnica de RMN de  $^{13}C$  al estudio del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na y los materiales formados al finalizar cada una de las etapas del proceso de carbonización. Las señales obtenidas coinciden para este sistema (Fig. 3.18.A y B) con las obtenidas para el nanocomposite PAN/imogolita de partida y para el derivado generado tras realizar la etapa de estabilización (Fig. 3.11.B y C). En

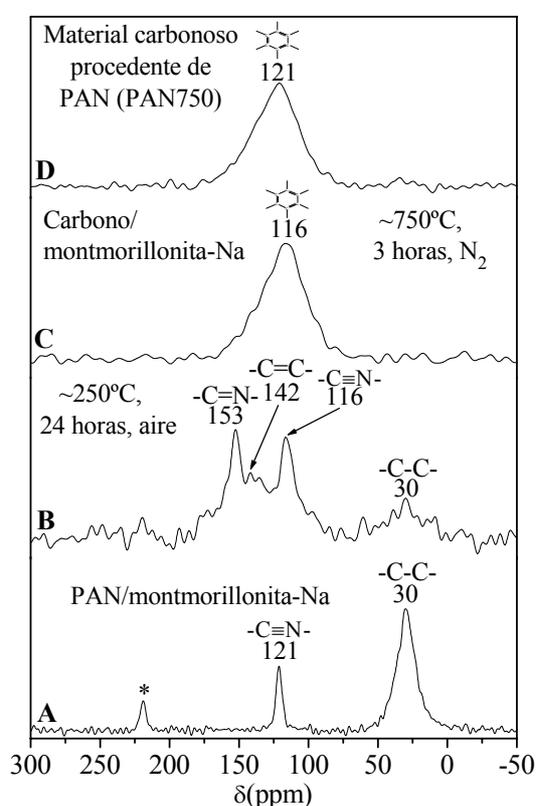
este caso, en el material calentado a 750°C (nanocomposite carbono/montmorillonita-Na), aparece una única señal ancha a 116 ppm, asimilable a la obtenida a 121 ppm en el espectro del derivado carbonoso procedente de PAN puro (PAN750) (Fig. 3.18 C y D) y que se asigna a las agrupaciones de átomos de carbono en una estructura tipo grafito (Jäger y col., 1999). En el caso de los nanocomposites carbono/montmorillonita-Na, esta señal estaría asociada principalmente al exceso de material carbonoso que recubre la superficie externa del nanocomposite.



**Figura 3.17.** Espectros de FTIR de: A) montmorillonita-Na, B) PAN/montmorillonita-Na, C) PAN/montmorillonita-Na después del tratamiento de estabilización (~250°C, 24 horas, aire), D) carbono/montmorillonita-Na formado a ~750°C (NANO-C-MT-PN) y E) el material carbonoso procedente de carbono/montmorillonita-Na tras la eliminación del silicato (C-MT-PN).

De los resultados obtenidos en el análisis químico elemental (CHN) se calcula que el nanocomposite PAN/montmorillonita-Na contiene un 56,6% de PAN que correspondería a un nanocomposite con un contenido en carbono de 38,4% (Tabla 3.6). Asimismo se confirma que en el proceso de carbonización se produce una disminución

en los porcentajes de nitrógeno e hidrógeno presente en el nanocomposite respecto al PAN/montmorillonita-Na. Durante el proceso de carbonización y transformación en carbono/montmorillonita-Na también se pierde algo de carbono y la fórmula final puede expresarse como (carbono)<sub>3,5</sub>/montmorillonita-Na. Tras eliminar la matriz aluminosilícica, se obtiene un derivado carbonoso con un porcentaje en carbono próximo al 70% y con alto contenido en nitrógeno (14,41%). Estos resultados son muy similares a los obtenidos para el material carbonoso fibroso formado a partir del nanocomposite carbono/imogolita e igualmente, de nuevo cabe pensar que en el mismo existe un contenido de oxígeno de 7,8% y que puede quedar también 8% de material asociado a restos del producto de deshidroxilación de la montmorillonita-Na.



**Figura 3.18.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de: A) PAN/montmorillonita-Na, B) PAN/montmorillonita-Na después del tratamiento de estabilización ( $\sim 250^\circ\text{C}$ , 24 horas, aire) y C) carbono/montmorillonita-Na formado a  $\sim 750^\circ\text{C}$  (NANO-C-MT-PN) y D) el material carbonoso procedente de PAN (PAN 750) (\*  $\delta = 219$  ppm, corresponde a los grupos  $-\text{C}^*\text{OOH}$  y  $-\text{C}^*\text{ONH}$  que se forman como productos secundarios en la hidrólisis del grupo  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ).

La disminución de la superficie específica del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na con respecto a la de la montmorillonita-Na original hasta presentar un valor inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tabla 3.7), nos indica que parte del polímero se

encuentra en el exterior de la arcilla, aglomerando sus partículas y taponando micro y mesoporos. El tratamiento de carbonización da origen sin embargo a un nanocomposite carbono/montmorillonita-Na de elevada superficie específica (110 m<sup>2</sup>/g), del que al eliminar la arcilla se obtiene un material carbonoso de superficie específica ligeramente inferior (94 m<sup>2</sup>/g). A partir del análisis de las imágenes de MET de estas dos muestras, puede postularse que esta disminución de superficie específica es debida a la aglomeración de partículas del derivado carbonoso que se produce al eliminar el esqueleto silícico que existía entre ellas (Fig. 3.19.C y D).

**Tabla 3.6.** Resultados del análisis químico elemental (CHN) de los nanocomposites PAN/montmorillonita-Na, carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN) y el material carbonoso obtenido tras la eliminación de la arcilla (C-MT-PN).

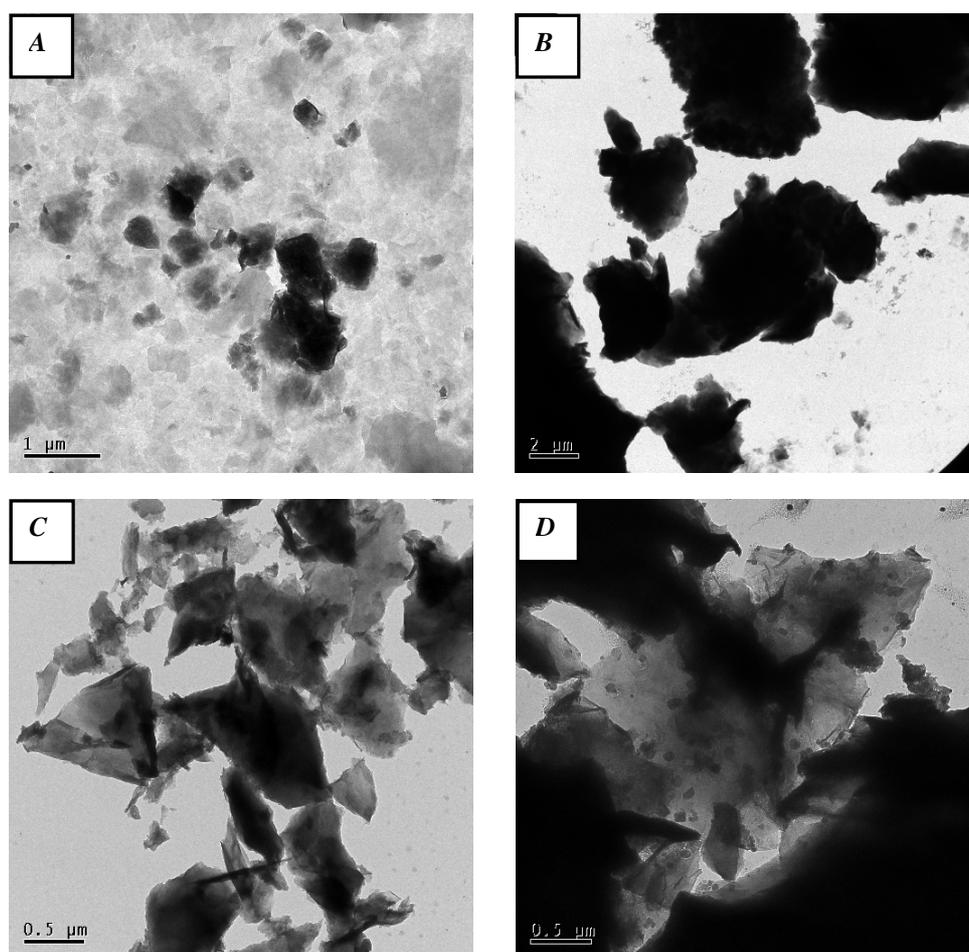
Muestra	C (%)	H (%)	N (%)
PAN/montmorillonita-Na	38,40	3,43	16,24
Carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN)	21,12	0,57	4,83
Material carbonoso procedente de carbono/montmorillonita-Na (C-MT-PN)	67,94	1,52	14,41

**Tabla 3.7.** Superficie específica de la montmorillonita de partida, los nanocomposites PAN/montmorillonita-Na y carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN) y el material carbonoso obtenido tras la eliminación de la arcilla (C-MT-PN).

Muestra	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)
Montmorillonita-Na	36
PAN/montmorillonita-Na	<1
Carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN)	110
Material carbonoso procedente de carbono/montmorillonita-Na (C-MT-PN)	94

En la imagen de MET del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na se observan aglomerados de diferente tamaño. Puede suponerse que estos aglomerados se forman por la acumulación de partículas del nanocomposite rodeado por el polímero en exceso que liga dichas partículas (< 2µm) (Fig 3.19.B). Esta agrupación puede explicar la pequeña superficie específica asociada a este material (Tabla 3.7). El tratamiento de carbonización produce un nanocomposite carbono/montmorillonita-Na que se presenta también aglomerado (Fig. 3.19.A), pero donde la eliminación de gases durante la transformación del PAN permite justificar que sea más poroso que el nanocomposite

precursor y por ello que la superficie específica determinada sea mayor ( $110 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Después de eliminar la arcilla, se observa que el material carbonoso obtenido presenta una morfología laminar de partículas aglomeradas, pero en mayor grado que en el caso del nanocomposite del carbono/montmorillonita-Na (Fig. 3.19.C y D), lo que a su vez podría explicar la disminución observada en la superficie específica ( $94 \text{ m}^2/\text{g}$ ), que pese a todo es aproximadamente el doble que la del derivado carbonoso formado a partir del PAN másico ( $53 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



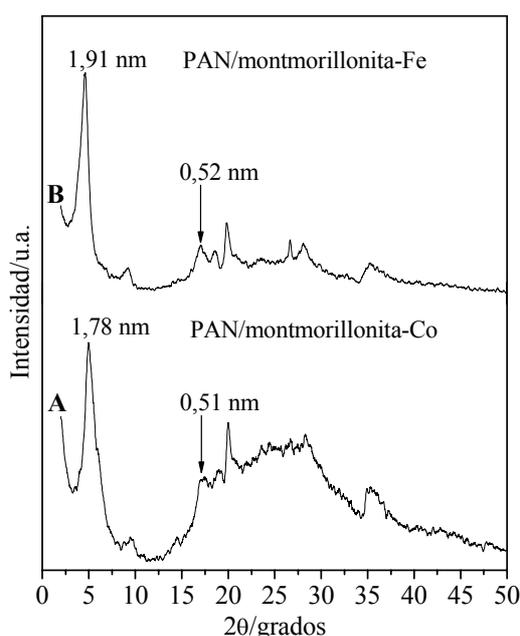
**Figura 3.19.** Imágenes de MET de: A) montmorillonita-Na y B) PAN/montmorillonita-Na, C) carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN) y D) el material carbonoso obtenido tras la eliminación de la arcilla (C-MT-PN).

### 3.3 Síntesis y caracterización de nanocomposites PAN/montmorillonita-Co y PAN/montmorillonita-Fe

Los nanocomposites PAN/montmorillonita-Co y PAN/montmorillonita-Fe han sido preparados siguiendo el mismo método ya descrito en la preparación de los

nanocomposites PAN/montmorillonita-Na (§ 3.2.1), salvo que en este caso, las arcillas de partida empleadas han sido montmorillonitas intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente.

En la figura 3.20 se muestran los difractogramas de Rayos X de los nanocomposites PAN/montmorillonita-Co y PAN/montmorillonita-Fe. Al igual que en el difractograma correspondiente al nanocomposite PAN/montmorillonita-Na (Fig. 3.14), también se observa el desplazamiento a bajos ángulos del pico de difracción asociado al orden racional (001) característico de las esmectitas y cuya distancia define el espaciado interlaminar. Este desplazamiento supone igualmente aquí la prueba indicativa de la intercalación del polímero entre las láminas del silicato. Asimismo, se observa que el espaciado interlaminar de los nanocomposites PAN/montmorillonita-Co y PAN/montmorillonita-Fe es comparable al obtenido en el caso del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na, por lo que teniendo en cuenta el tamaño de la molécula de acrilonitrilo (0,4 nm de espesor, de acuerdo con modelos moleculares, *HyperChem*<sup>®</sup>), puede postularse que la intercalación del PAN lleva a la organización del polímero intercalado formando una bicapa. De igual manera, en este mismo diagrama se observa la presencia de un pico a 0,51-0,52 nm característico de la estructura semicristalina del PAN, que corresponde al polímero en exceso cubriendo la superficie externa de los nanocomposites.

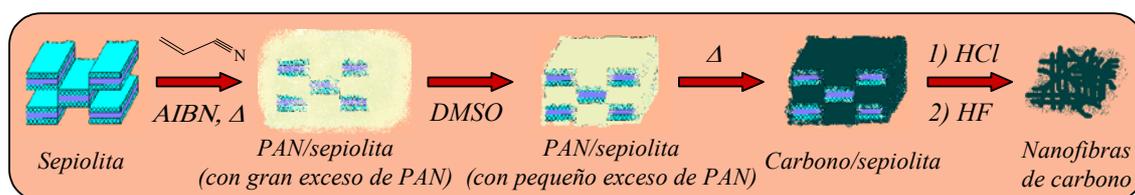


**Figura 3.20.** Diagramas de DRX de: A) PAN/montmorillonita-Co y B) PAN/montmorillonita-Fe.

### 3.4 Materiales carbonosos derivados de nanocomposites PAN/sepiolita

#### 3.4.1 Síntesis

La síntesis de los nanocomposites PAN/sepiolita (Fig. 3.21) se ha basado en el método descrito por Kurt y Davies (Kurt y Davies, 2001) para obtener composites PAN/sepiolita intermediarios en la preparación de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Dicha síntesis ha sido descrita con detalle para la síntesis de los nanocomposites PAN/imogolita (§ 3.1.2.1) y coincide con ligeras variaciones para los nanocomposites PAN/montmorillonita-Na. Para preparar los nanocomposites PAN/sepiolita se utiliza una relación [arcilla:acrilonitrilo] de [1:3] (1 g de sepiolita en 3 mL de AN). Esta relación es menor si se compara con la utilizada en la preparación de los nanocomposites PAN/arcilla descritos anteriormente (§ 3.1.2.1 y § 3.2.1) y es debido al gran volumen que ocupa la muestra de sepiolita PG (baja densidad), lo cual requiere mayor cantidad de acrilonitrilo para asegurar que todas las partículas de la misma estén inicialmente en contacto con el monómero. Tras completar la reacción se obtiene un sólido donde se distinguen dos fases, una ligeramente marrón que corresponde al nanocomposite PAN/sepiolita y otra blanquecina que corresponde al polímero que durante la síntesis queda segregado en el exterior del nanocomposite. Al igual que en la preparación de los nanocomposites PAN/arcilla descritos anteriormente, tampoco en este caso se consigue aislar el compuesto intermedio AN/sepiolita, debido a la inestabilidad del mismo causada por la volatilidad del AN.



**Figura 3.21.** Esquema de la síntesis del nanocomposite PAN/sepiolita y los materiales carbonosos derivados.

La elevada relación [sepiolita:acrilonitrilo] ([1:3]), determina que el nanocomposite PAN/sepiolita sintetizado presente polímero “en exceso”, en el sentido de que gran parte del mismo, además de permanecer incluido en los microporos del silicato, queda recubriendo su superficie. En consecuencia, el nanocomposite formado ha sido

sometido en algunos casos a un tratamiento de eliminación del polímero externo mediante lavados con dimetilsulfóxido (DMSO). Controlando las condiciones de tiempo y temperatura de dichos lavados, ha podido establecerse que las condiciones óptimas para la casi completa eliminación del polímero externo sin producir una gran desorción del polímero localizado en los microporos de la sepiolita, suponen un tratamiento a 80°C con DMSO durante 20 minutos, seguido de dos lavados con metanol para eliminar a su vez el DMSO residual.

Para transformar el nanocomposite PAN/sepiolita en carbono/sepiolita se ha realizado un tratamiento térmico en dos pasos idéntico al utilizado en el caso de los nanocomposites PAN/arcilla descritos previamente (§ 3.1.2.1 y § 3.2.1). De esta manera se ha aplicado un tratamiento térmico a 250°C durante 24 horas en atmósfera de aire, seguido de un proceso de pirólisis en atmósfera de N<sub>2</sub> hasta 750°C (velocidad de calentamiento de 1,6°C/minuto), manteniendo esa temperatura durante 3 horas más.

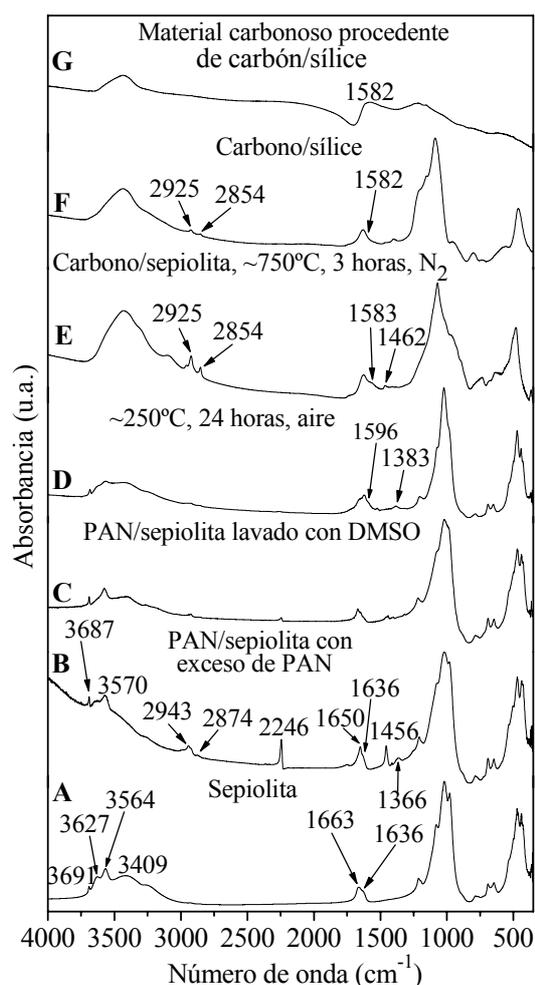
La eliminación de la matriz inorgánica de los nanocomposites formados se consigue mediante un tratamiento ácido, con el objetivo de asegurar la correcta eliminación del silicato. En el presente caso, este tratamiento implica dos etapas:

- En la **primera etapa** el nanocomposite carbono/sepiolita se trata con una disolución al 50% de HCl concentrado (37%) en isopropanol, a 80°C durante 48 horas. En esta etapa la disolución ácida extrae fundamentalmente iones magnesio de la capa octaédrica del silicato, dejando una sílice porosa y relativamente fácil de ser eliminada en la segunda etapa. El material resultante se lava con agua desionizada para eliminar las sales que pudieran haberse formado y que permanecerían asociadas al sólido resultante.
- En la **segunda etapa** el material obtenido en la etapa anterior se trata con HF concentrado (40%) y posteriormente el material resultante se lava con agua desionizada hasta ausencia de acidez. Este tratamiento garantiza la disolución de la sílice presente.

### 3.4.2 Caracterización

Como ya se ha señalado anteriormente (§ 3.1.2.2 y 3.2.2), el acrilonitrilo es una molécula polar lineal con unas dimensiones de unos 0,4 nm de espesor (modelos moleculares, *HyperChem*<sup>®</sup>). Por sus dimensiones, esta molécula es por tanto susceptible de introducirse en los túneles de la sepiolita (1 x 0,4 nm), sustituyendo parte del agua zeolítica y formando enlaces de hidrógeno con el agua de coordinación unida a los cationes  $Mg^{2+}$  situados en los bordes de las capas octaédricas. Del análisis comparativo de los espectros de FTIR de la sepiolita y del nanocomposite PAN/sepiolita con exceso de PAN (Fig. 3.22.A y B), se comprueba una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos OH del agua zeolítica ( $\nu_{OH}$ ) que aparecen entre 3420 y 2500  $cm^{-1}$ , así como el desplazamiento de la banda asignada a la vibración de deformación del agua de coordinación ( $\delta_{HOH}$ ) desde 1663 a 1650  $cm^{-1}$ . De acuerdo con Frost y colaboradores (Frost y col., 2001), este hecho apunta a una incorporación de esta especie en los túneles estructurales, tal y como se había postulado. En el espectro del nanocomposite sin lavar, también se observa la aparición de las bandas correspondientes al PAN; en concreto a 2246  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$ ), 2943  $cm^{-1}$  y 2874  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CH}$ ,  $\nu_{CH_2}$ ), 1456  $cm^{-1}$  ( $\delta_{CH_2}$ ) y 1366  $cm^{-1}$  ( $\delta_{CH}$ ) (Boccaro y col., 1996). Cuando este nanocomposite se lava con DMSO se aprecia una disminución de la intensidad de estas bandas asociadas al polímero (Fig. 3.22.C). Además, en el espectro del nanocomposite sometido a tratamiento térmico hasta la etapa de estabilización se observa, como era de esperar, la desaparición de bandas relacionadas con el PAN y la aparición de bandas centradas a 1596  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=N}$ ) y 1383  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ ), características de una estructura de anillos conjugados con dobles enlaces alternos (Fig. 3.22.D), atribuida a la ciclación y conjugación del PAN ya descritas (§ 1.3.2.2) (Bailey y Clarke, 1971). Al haber eliminado la mayoría del polímero que recubre la parte externa del nanocomposite, estas bandas son poco intensas. Tras realizar el proceso de carbonización del nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO, se observa la aparición de una banda centrada a 1583  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=N}$ ), atribuida a la formación de una estructura carbonosa derivada del PAN (Zhu y col., 1996; Saufi e Ismail, 2003) (Fig. 3.22.E). También se observan bandas muy poco intensas asignadas a restos alquílicos (2925  $cm^{-1}$  y 2854  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CH}$ ,  $\nu_{CH_2}$ ) y 1462  $cm^{-1}$  ( $\delta_{CH_2}$ ). Tras lixiviar el

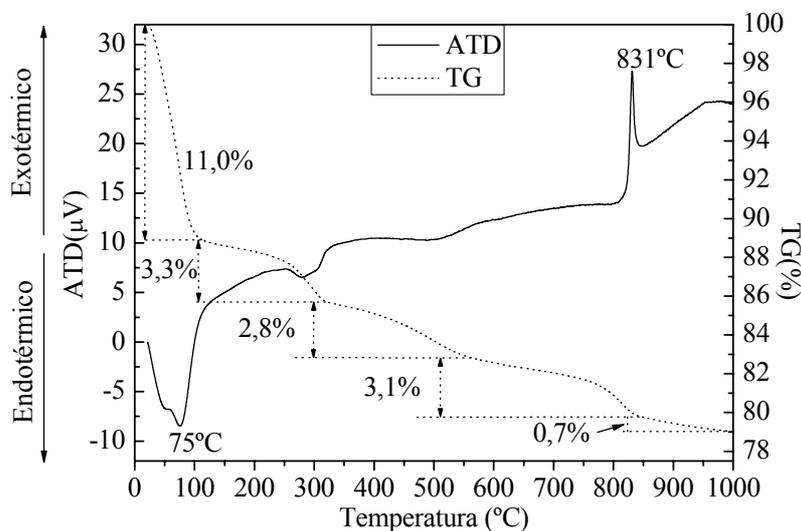
magnesio de la sepiolita, se forma un material (carbono/sílice) cuyo espectro de IR muestra bandas asignadas a los grupos Si-O-Si del silicato ( $\nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 3.22.F). Al eliminar la sílice mediante el segundo tratamiento ácido, se obtiene un material en el que se sigue observando la banda a  $1582 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$ ) y en el que prácticamente las bandas a números de onda inferiores a  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , asignadas a restos de la matriz silícica, no se aprecian en los espectros correspondientes (Fig. 3.22.G).



**Figura 3.22.** Espectros FTIR de: A) sepiolita, B) PAN/sepiolita con exceso de PAN, C) PAN/sepiolita lavado con DMSO, D) PAN/sepiolita lavado después del tratamiento de estabilización ( $\sim 250^\circ\text{C}$ , 24 horas, aire), E) carbono/sepiolita formado a  $\sim 750^\circ\text{C}$  (NANO-C-SP-PN), F) carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN) (primera etapa de tratamiento ácido) y G) el material carbonoso procedente de carbono/sílice (C-SP-PN) (segunda etapa de tratamiento ácido).

En las curvas del análisis termogravimétrico de la sepiolita de partida (Fig. 3.23) se observa una pérdida de masa del 11% a temperatura inferior a  $140^\circ\text{C}$ , mientras que para el nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO es del 2,8% (Fig. 3.24). Aún considerando el menor contenido de sepiolita en este último, esta diferencia en

contenido de agua apoya la hipótesis de que el PAN se incorpora en los túneles del nanocomposite sustituyendo al agua zeolítica, ya que este valor corresponde aproximadamente al del agua absorbida físicamente más una parte del agua zeolítica.

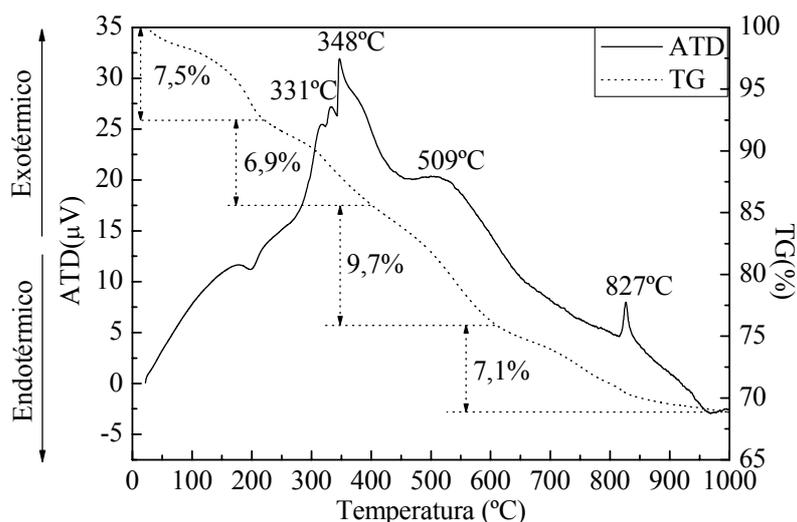


**Figura 3.23.** Curvas de análisis térmico de la sepiolita (5°C/minuto y atmósfera de aire estático): A) curva TG (-----) y B) curva ATD (—).

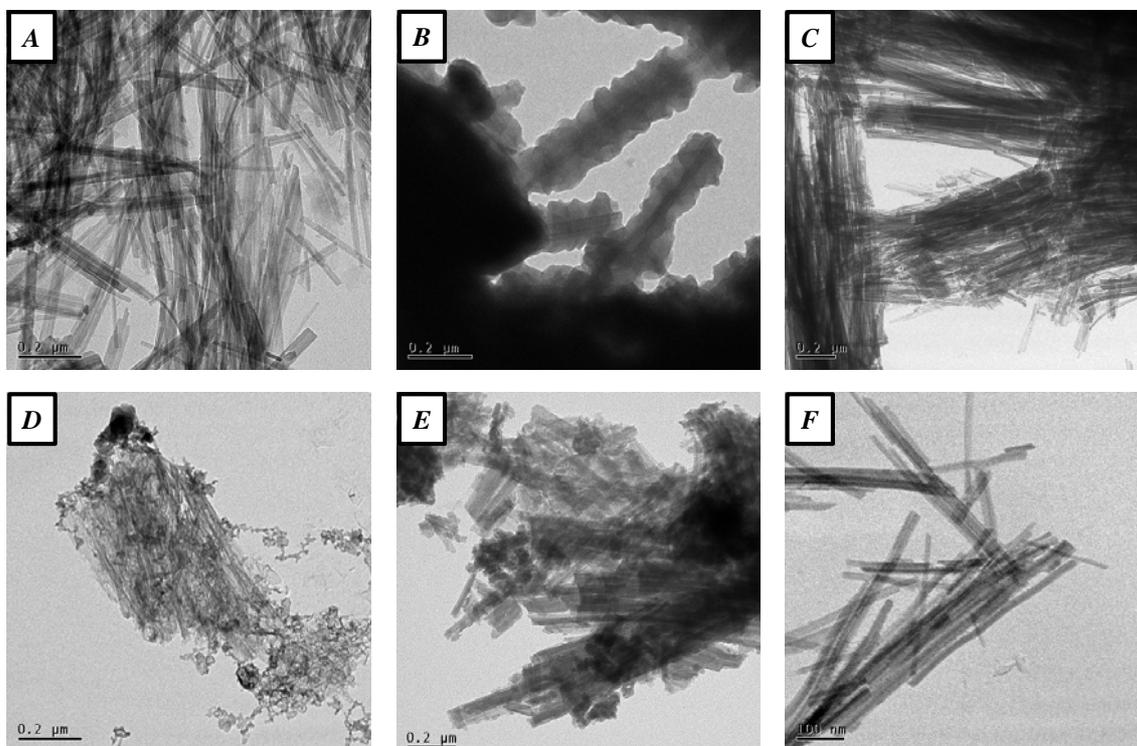
En la curva ATD del nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO (Fig. 3.24) se observan efectos exotérmicos con máximos a 331 y 348°C. Al igual que para los nanocomposites PAN/imogolita y PAN/montmorillonita-Na descritos anteriormente (Fig. 3.8 y 3.15), el primero de ellos puede asignarse al proceso exotérmico de ciclación del polímero externo que rodea al nanocomposite, mientras que el de 348°C estaría relacionado con la ciclación del PAN presente en los túneles de la sepiolita. El pico a 509°C corresponde a la combustión del PAN y está asociado a una importante pérdida de masa (16,8%). Además aparece un pico a 826°C que ha sido atribuido a la transformación de la sepiolita para dar lugar a fases tipo enstatita y clinoenstatita (Fernández-Álvarez, 1970).

Las imágenes de MET son una prueba definitiva de la formación de nanofibras de carbono a partir del nanocomposite PAN/sepiolita tras ser tratado térmicamente y posteriormente con ácidos para eliminar la matriz silícica (Fig. 3.25.F). En la figura 3.25.B se observa claramente como en el caso del nanocomposite PAN/sepiolita con exceso de PAN el polímero rodea y aglomera fibras de material, mientras que en la imagen correspondiente al PAN/sepiolita después del tratamiento de lavado para

eliminar el exceso de polímero (Fig. 3.25.C) se observan fibras de sepiolita aglomeradas por la presencia de PAN, pero no se aprecia exceso del mismo. Una vez llevados a cabo los procesos de carbonización y eliminación de la matriz de sílice (Fig. 3.25.D y E), se observa la presencia de nanofibras de carbono de unos 20 nm de ancho y 1 μm de largo aproximadamente (Fig. 3.25.F).



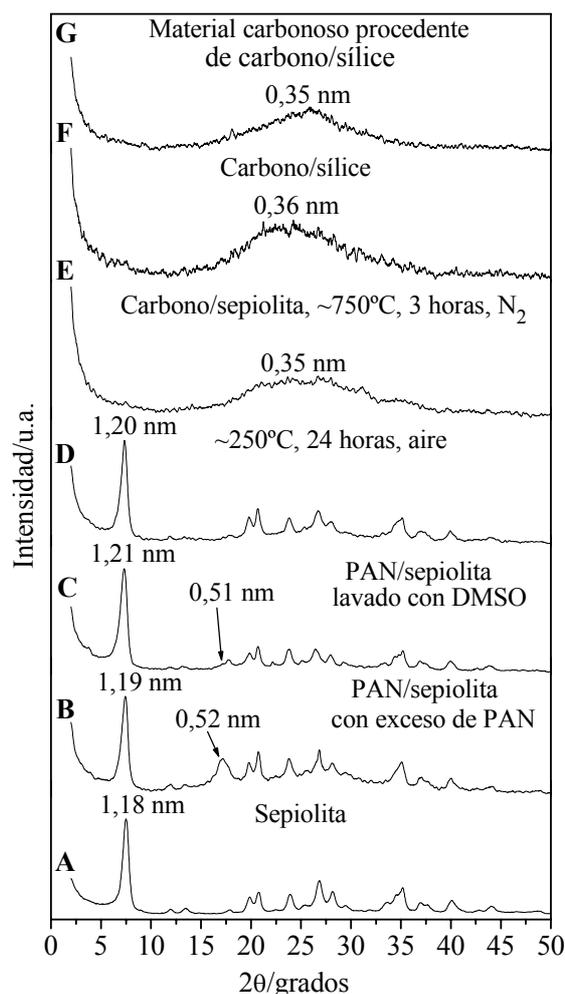
**Figura 3.24.** Curvas de análisis térmico del nanocompuesto PAN/sepiolita lavado con DMSO (5°C/minuto y atmósfera de aire estático): A) curva TG (-----) y B) curva ATD (—).



**Figura 3.25.** Imágenes de MET de: A) sepiolita, B) PAN/sepiolita con exceso de PAN, C) PAN/sepiolita lavada con DMSO y metanol, nanocomposites D) carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN), E) carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN) y F) las nanofibras de carbono procedentes del nanocompuesto carbono/sílice (C-SP-PN).

En el caso del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na la técnica de DRX es especialmente útil, ya que permite establecer la incorporación del polímero al espacio interlaminar, determinada por el desplazamiento del pico correspondiente a la reflexión (001) de la arcilla. Sin embargo, esta técnica no es tan útil para el estudio de los nanocomposites PAN/sepiolita, ya que el silicato tiene una estructura tridimensional y no pueden observarse cambios apreciables en el difractograma de la sepiolita de partida frente al del nanocomposite. En cualquier caso, se ha hecho uso de ella para hacer un seguimiento del proceso de síntesis del nanocomposite carbono/sepiolita, ya que proporciona información complementaria. Así, para los nanocomposites con exceso de polímero aparece un pico a 0,52 nm, asignado al PAN másico (Fig. 3.26.B), cuya intensidad disminuye hasta casi desaparecer tras lavar el material con DMSO (Fig. 3.26.C), hecho que ocurre completamente tras la etapa de estabilización (Fig. 3.26.D). El material resultante presenta a la temperatura final de calentamiento una banda ancha centrada hacia 0,35 nm, correspondiente a la separación de láminas de grafeno en estructuras gráficas poco cristalinas y ya no se aprecian picos asignados a la arcilla (Fig. 3.26.E). Los difractogramas del material carbono/sílice y del derivado carbonoso resultante tras la eliminación de la sílice presentan únicamente el pico ancho a 0,35-0,36 nm característico de estructuras carbonosas amorfas (Fig. 3.26.F y G).

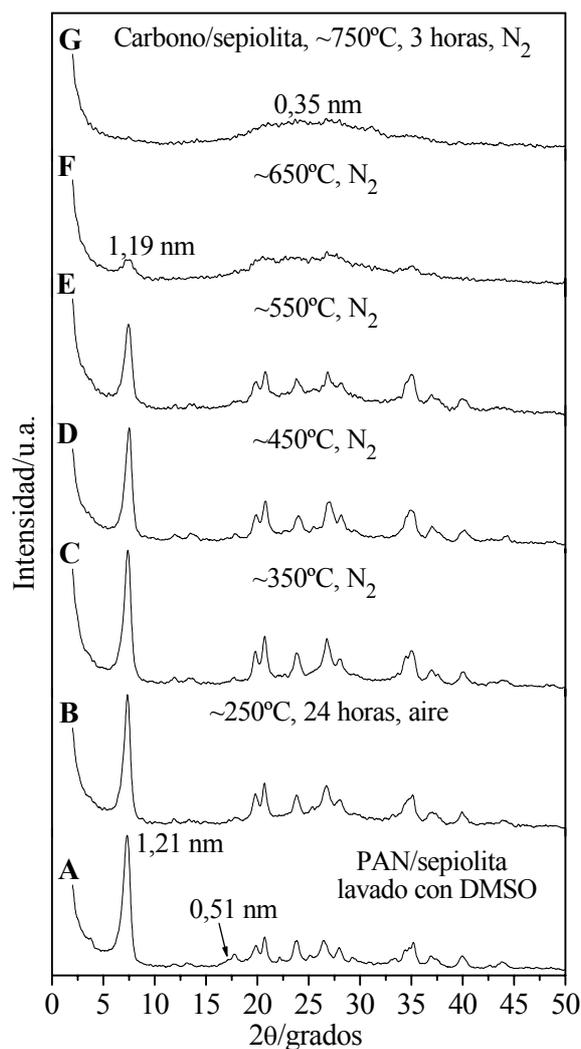
Por otro lado, debe destacarse que si se analizan los DRX del nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO para distintos estados del tratamiento de ciclación y estabilización del polímero, se observa que la intensidad de los picos asignados a la sepiolita va disminuyendo (Fig. 3.27.A-G). Este hecho se asocia al colapso de la estructura en túneles que se produce a unos 400°C aproximadamente, cuando se trata térmicamente la sepiolita pura (Fernández-Álvarez, 1970; Serna y col., 1975). En el caso del nanocomposite PAN/sepiolita formado, el colapso no se produce hasta temperaturas superiores a 550°C, lo que puede ser explicado por la presencia del polímero en el interior de los túneles de la arcilla. Esta interpretación está apoyada por el hecho de que especies moleculares como el índigo, el azul de metileno o la piridina, con estructuras aromáticas asimilables en tamaño a la del PAN después de la ciclación y la conjugación de anillos (Fig. 1.18), son capaces de acceder a los túneles de la sepiolita retardando el colapso estructural del silicato (Ruiz-Hitzky, 2001).



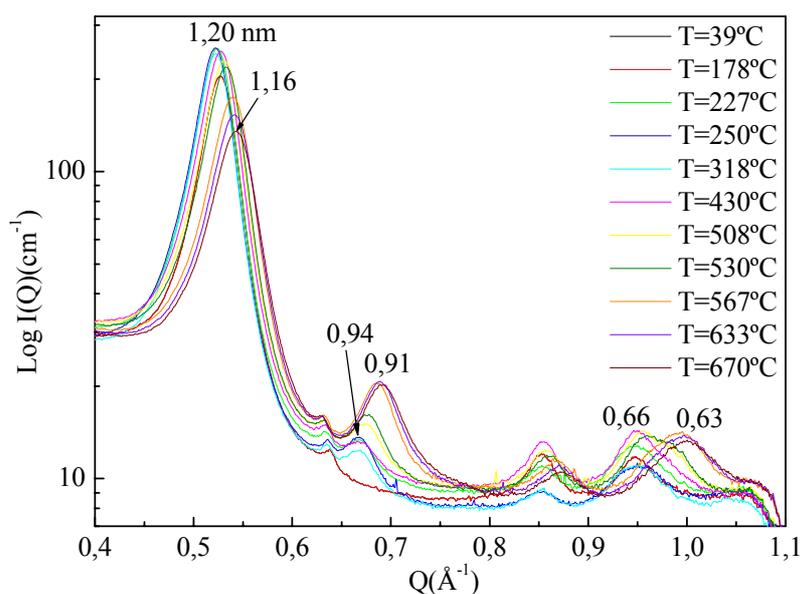
**Figura 3.26.** Diagramas DRX de la transformación de sepiolita a material carbonoso: A) sepiolita, B) PAN/sepiolita con exceso de PAN, C) PAN/sepiolita lavada con DMSO, D) PAN/sepiolita lavada con DMSO, después del tratamiento de estabilización ( $\sim 250^{\circ}\text{C}$ , 24 horas, aire), E) carbono/sepiolita formado a  $\sim 750^{\circ}\text{C}$  (NANO-C-SP-PN), F) carbono/silice (NANO-C-SIL-PN) (primera etapa de tratamiento ácido) y G) el material carbonoso procedentes de carbono/silice (C-SP-PN) (segunda etapa de tratamiento ácido).

Para comprobar este comportamiento y establecer la temperatura de colapso de la estructura de la sepiolita en el nanocomposite, se ha realizado un seguimiento de la evolución térmica del sistema aplicando la técnica SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*). En la bibliografía se han recogido estudios de SAXS realizados sobre una sepiolita calentada en atmósfera de nitrógeno ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) desde temperatura ambiente hasta  $700^{\circ}\text{C}$  (Sandí y col., 2002). En dichos experimentos se determinó que la temperatura a la que se produce el colapso (*folding*) de la sepiolita pura es de  $487^{\circ}\text{C}$ , asociada al desplazamiento de la reflexión (110) desde 1,20 nm en la sepiolita original, hasta 1,16 nm en la denominada “sepiolita anhidra”. En la figura 3.28 se representan los datos más significativos obtenidos al realizar un experimento similar con el

nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO. Lo más destacable de este estudio es la disminución de la intensidad del pico correspondiente a la reflexión (110) de la arcilla a temperaturas superiores a 530°C. Sin embargo, este pico no llega a desaparecer, lo que corrobora la hipótesis de la presencia de polímero o sus compuestos de transformación en los túneles de la sepiolita, dificultando el colapso estructural del silicato.



**Figura 3.27.** Diagramas DRX del tratamiento térmico de transformación de PAN/sepiolita lavado con DMSO a carbono/sepiolita: A) PAN/sepiolita lavada con DMSO, B) PAN/sepiolita lavada con DMSO, después del tratamiento de estabilización (~250°C, 24 horas, aire), PAN/sepiolita durante el proceso de carbonización bajo corriente de N<sub>2</sub> a aproximadamente C) 350°C, D) 450°C, E) 550°C y F) 650°C, respectivamente y G) carbono/sepiolita formado a ~750°C (NANO-C-SP-PN).

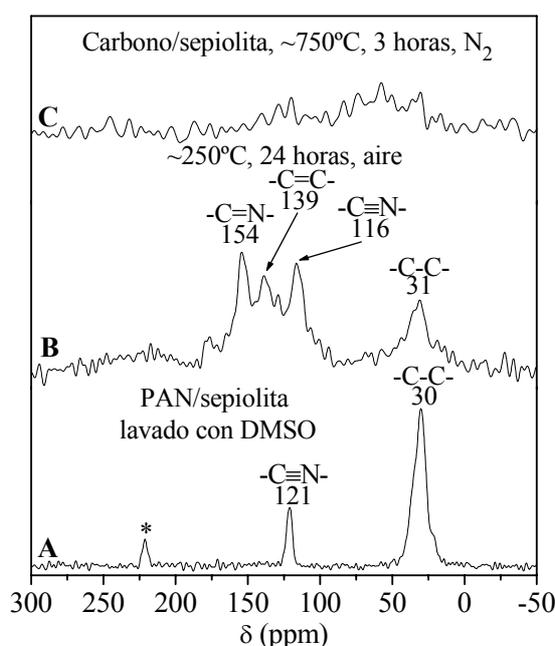


**Figura 3.28.** Diagramas de SAXS obtenidos *in situ* correspondientes al nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO y sometido a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700°C en N<sub>2</sub> (velocidad de calentamiento 5°C/min).

Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C del nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO, así como de los compuestos resultantes en las etapas de estabilización y carbonización, presentan señales con desplazamientos químicos muy similares a los encontrados en el caso del nanocomposite PAN/imogolita (Fig. 3.11). En el espectro correspondiente al nanocomposite carbono/sepiolita final es importante destacar que en el presente caso tampoco se observan señales asignables al material carbonoso (Fig. 3.29.C). Este hecho podría explicarse considerando el bajo contenido en carbono de este nanocomposite, lo cual se traduce en una baja relación señal/ruido. Asimismo, el carbono se presenta más disperso debido a que ha sido sintetizado en los poros de la sepiolita (túneles, canales y poros interfibrilares), lo que dificulta la formación de estructuras gráficas.

Del análisis químico elemental (CHN) se deduce que el nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO contiene un 16,5% de PAN, cantidad sensiblemente menor que la de los nanocomposites con exceso de PAN que puede ser de hasta 56,6% (Tabla 3.8). Al igual que en los nanocomposites basados en imogolita y montmorillonita, se confirma que el tratamiento térmico supone el desarrollo de un proceso de carbonización debido a la disminución que se observa en los contenidos en nitrógeno e hidrógeno. Durante el proceso de carbonización también se pierde algo de carbono y la fórmula pasa de ser (PAN)<sub>3,6</sub>/sepiolita en el nanocomposite lavado con DMSO de partida a

(carbono)<sub>1,3</sub>/sepiolita. El material carbonoso recuperado tras los tratamiento ácidos presenta también un contenido total de carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno menor del 100% (84,4%), por lo que el 15,6% restante debe de estar asociado a restos de la matriz inorgánica no arrastrados en dicho tratamiento.



**Figura 3.29.** Espectros de RMN de <sup>13</sup>C de: A) PAN/sepiolita lavado con DMSO, B) PAN sepiolita lavado con DMSO después del tratamiento de estabilización (~250°C, 24 horas, aire) y C) carbono/sepiolita formado a ~750°C (NANO-C-SP-PN) (\* δ = 219 ppm, corresponde a los grupos -C\*OOH y -C\*ONH que se forman como productos secundarios en la hidrólisis del grupo -C≡N).

**Tabla 3.8.** Resultados del análisis químico elemental (CHN) de los nanocomposites PAN/sepiolita con exceso de PAN, PAN/sepiolita lavado con DMSO, carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN), carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN) y las nanofibras de carbono obtenidas tras la eliminación de la arcilla (C-SP-PN).

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)
PAN/sepiolita con exceso de PAN	43,80	3,78	18,52
PAN/sepiolita lavado con DMSO	11,28	1,05	3,42
Carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN)	6,37	0,23	1,54
Carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN)	8,73	0,40	1,91
Nanofibras de carbono (C-SP-PN)	61,88	2,09	13,18

Se ha empleado la técnica de adsorción (desorción de N<sub>2</sub>) para determinar la superficie específica BET de los diferentes materiales de partida, etapas intermedias de transformación, los nanocomposites carbono/sepiolita y carbono/sílice resultante del

tratamiento con HCl, así como el derivado carbonoso que queda tras eliminar la sílice con HF (nanofibras de carbono) (Tabla 3.9). Así, en el caso de los nanocomposites PAN/sepiolita, este estudio puede servir para conocer de qué manera el polímero se encuentra recubriendo la superficie externa del sólido, dependiendo de la cantidad de PAN en el mismo. De esta forma se observa que existe una diferencia entre la superficie específica de un nanocomposite sin lavar que presenta un exceso de polímero ( $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y un nanocomposite lavado ( $73 \text{ m}^2/\text{g}$ ). En este último, es posible que una fina capa de PAN recubra la superficie externa del sólido inorgánico, así como que se aglomere en algunas zonas ligando fibras del material (Fig. 3.25.B). El bajo valor de superficie específica del nanocomposite PAN/sepiolita indica la presencia de polímero en el interior de los túneles del silicato, aunque también pudiera ocurrir que simplemente se encontrara taponando dichos túneles, sin llegar a acceder a su interior.

**Tabla 3.9.** Superficie específica de la sepiolita de partida, de los nanocomposites PAN/sepiolita con exceso de PAN, PAN/sepiolita lavado con DMSO, carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN), carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN) y las nanofibras de carbono obtenidas tras la eliminación de la arcilla (C-SP-PN).

Muestra	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Sepiolita	290
PAN/sepiolita (con exceso de PAN)	9
PAN/sepiolita lavado con DMSO	73
Carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN)	76
Carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN)	240
Nanofibras de carbono (C-SP-PN)	33

El nanocomposite carbono/sepiolita tiene una superficie específica muy próxima a la del nanocomposite precursor, confirmando de algún modo que se trata de un material carbonoso formado mayoritariamente en el interior de los túneles. La superficie específica aumenta sensiblemente para el nanocomposite carbono/sepiolita sometido a la primera etapa del tratamiento de eliminación de la matriz de sílice (lixiviación de cationes  $\text{Mg}^{2+}$ ), llegando a estar próximo al de la sepiolita de partida ( $240 \text{ m}^2/\text{g}$  frente a  $290 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Es más, el material carbono/sílice obtenido posee una alta porosidad (volumen de poro total =  $0,293 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) que puede resultar ventajosa para su empleo como electrodo de inserción de litio. Al completar el proceso de eliminación de la arcilla y obtener el material carbonoso resultante (nanofibras de carbono), debe de

producirse una aglomeración de partículas ya que el valor de la superficie específica disminuye a un valor de 33 m<sup>2</sup>/g. Este hecho está de acuerdo con las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET) que muestran la formación de fibras.

La sepiolita original posee un volumen total de poro de 77 mm<sup>3</sup>/g que corresponde mayoritariamente al volumen de los túneles (Kuang y col., 2003). A su vez, se estima que la molécula de acrilonitrilo ocupa un volumen de 0,04 nm<sup>3</sup> (según modelos moleculares, ej. *HyperChem*<sup>®</sup>). Considerando estos datos, para un nanocomposite PAN/sepiolita lavado con DMSO con un 16,5% de PAN, se calcula que el volumen ocupado por este polímero sería de 90 mm<sup>3</sup>/g de sepiolita, valor que se aproxima razonablemente bien a la hipótesis de que este polímero llena las cavidades estructurales del silicato (túneles), existiendo a su vez un exceso del mismo que estaría recubriendo la superficie externa de la sepiolita (canales y poros interfibrilares).

Existen numerosas evidencias que prueban la entrada del polímero en los túneles de la sepiolita, aunque no es posible afirmar que las nanofibras formadas resulten ser nanohilos generados a partir del material carbonoso formado en cada uno de los túneles del mineral. Más bien podría suponerse que dichas nanofibras están constituidas por haces de los mencionados nanohilos formados en los túneles estructurales. Por otro lado, se sabe que la sepiolita presenta numerosos defectos estructurales relacionados con el crecimiento cristalino (Rautureau y Tchoubar, 1972), por lo que puede también suponerse que las nanofibras de carbono obtenidas hayan sido asimismo conformadas en los poros definidos por dichos defectos estructurales de la arcilla.

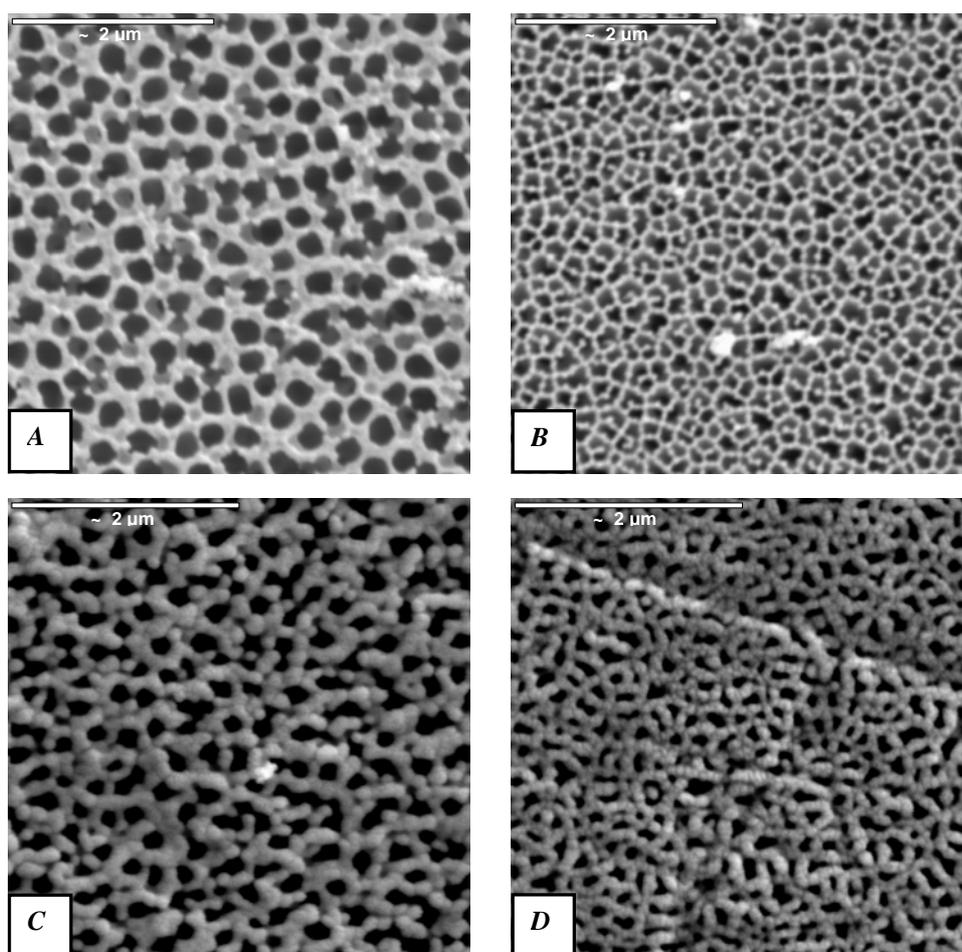
### **3.5 Nanotubos de carbono crecidos en membranas nanoporosas de alúmina**

#### **3.5.1 Síntesis**

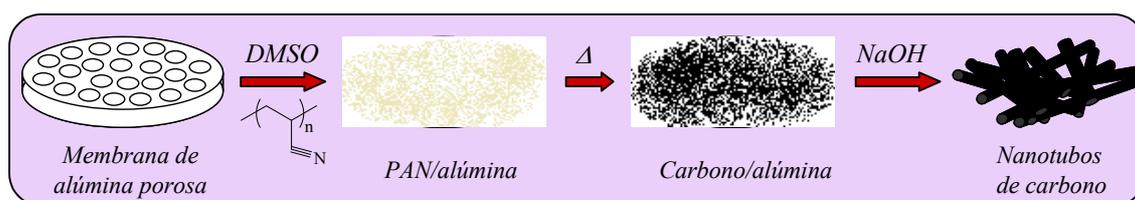
Una estrategia alternativa para lograr la síntesis de un material carbonoso nanoestructurado en forma de nanofibras o nanotubos se basa en el uso de membranas de alúmina nanoporosa de diámetro de poro variable (100 y 200 nm de diámetro de poro

en este estudio). Hay que señalar que dichas membranas son asimétricas, es decir, que el tamaño de poro medido en una de sus caras no coincide con el tamaño de poro medido en su otra cara. Por tanto, se debe distinguir entre: i) *cara rugosa* (la que menos refleja la luz), que es la que posee el tamaño de poro mayor y ii) *cara lisa* (la que más refleja la luz), que es la que posee el tamaño de poro menor (Fig. 3.30 A y B). Esta característica debe de ser tenida en cuenta a la hora de establecer las condiciones de preparación de nanomateriales en sus poros.

En un principio se abordó la incorporación de PAN en los poros de las membranas siguiendo un método similar al utilizado por el grupo de C.R. Martin (Cepak y Martin, 1999). Dicho método implica filtrar una disolución de PAN en DMSO (5% en peso) a través de la membrana de alúmina. Los resultados obtenidos son satisfactorios, aunque para que se realice bien el filtrado es imprescindible que la membrana no tenga defectos y que no se produzcan microfracturas, lo cual es en la práctica muy complicado dada la fragilidad de estas membranas. Por este motivo se ha desarrollado un método alternativo de preparación (Fig. 3.31) que consiste en introducir el polímero en los poros de la membrana, sumergiendo ésta durante 15 horas a temperatura ambiente en una disolución de PAN en DMSO al 2,5% en peso. Al extraer la membrana de la disolución, se elimina el exceso de polímero presente en su superficie, limpiándola suavemente con un papel impregnado con DMSO y posteriormente con acetona. El llenado de los poros de esta membrana de alúmina con PAN que luego es transformado en un material carbonoso puede seguirse mediante MEB (Fig. 3.30). Con estas condiciones se consigue ulteriormente, tras los procesos de tratamiento térmico, formar nanotubos en los poros de la membrana (Fig. 3.31). Se ensayó esta síntesis aumentando la concentración de la disolución de PAN en DMSO hasta un 10%, tomando como hipótesis que así se podrían sintetizar nanotubos de mayor espesor de pared o incluso alcanzar un taponamiento total de los poros de la membrana para lograr obtener nanofibras, pero tras analizar las imágenes de MEB, no se apreciaron variaciones significativas en la textura del material final con este método de variación de la concentración de polímero precursor.



**Fig. 3.30.** Imágenes de MEB de membrana de alúmina de 200 nm de poro: A) cara rugosa y B) cara lisa y sistema PAN/alúmina: C) cara rugosa y D) cara lisa .



**Figura 3.31.** Esquema de la síntesis de nanotubos de carbono a partir de membranas nanoporosas de alúmina.

Para transformar en un material carbonoso el PAN insertado en el interior de las membranas, éstas se han sometido a un proceso similar al utilizado en la preparación de nanocomposites carbono/arcilla realizados a partir de nanocomposites PAN/arcilla. Para ello se ha aplicado un tratamiento térmico a 250°C durante 4 horas en atmósfera de aire (etapa de estabilización), seguido de un calentamiento en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 650°C, manteniendo esta temperatura durante 1 hora (etapa de carbonización) y dejando posteriormente enfriar lentamente hasta temperatura

ambiente el material resultante. Ensayos para llevar a cabo la carbonización a temperaturas superiores a 650°C, como por ejemplo 700°C y 750°C, anteriormente aplicadas a los nanocomposites PAN/arcilla, produjeron la combustión prácticamente total del polímero, obteniéndose membranas con el color blanco que originalmente presentaban.

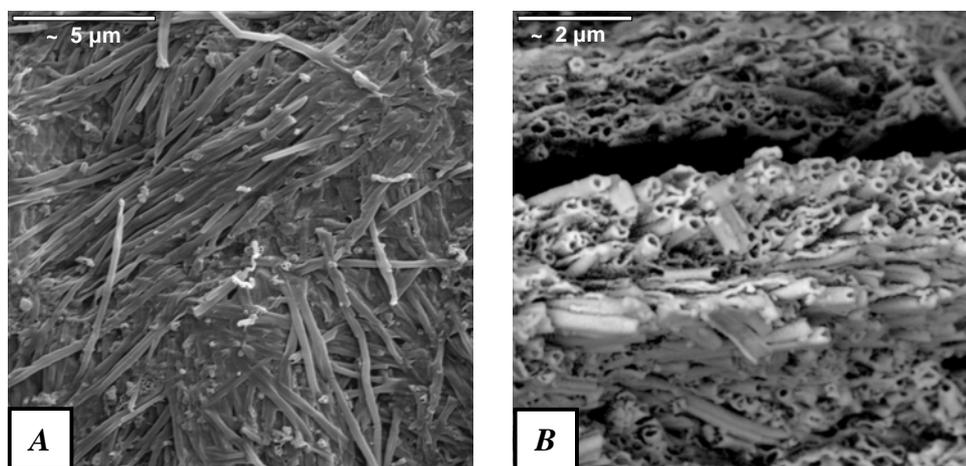
En una primera serie de experimentos se estudió la viabilidad de recuperar el material carbonoso generado en los poros en forma de nanotubos/nanohilos alineados entre sí de forma paralela y perpendiculares a la superficie de la membrana (como las púas de un cepillo). Para ello se usaron varias estrategias encaminadas a conseguir el anclaje de los nanotubos/nanohilos a una superficie plana que actuara de base y a ser posible fuese conductora electrónica. Así, se ensayó el depositar una capa (*sputtering*) de oro sobre la membrana, el adherir ésta a una lámina de cobre adhesiva y el incorporarla sobre una base no conductora de pegamentos (ARALDIT<sup>®</sup>, IMEDIO<sup>®</sup>, VINILCEYS<sup>®</sup>). A continuación se hizo un tratamiento con NaOH 6 M para eliminar por disolución la membrana de alúmina, procurando lijar la parte superior de las muestras y así eliminar un posible exceso de material carbonoso en su superficie. Se ensayaron varios tiempos de inmersión estática (30, 60 y 120 min.) o bajo irradiación con ultrasonidos (5, 10 y 15 min.), pero en ningún caso se llegó a obtener la ordenación buscada según se comprobó mediante MEB.

Ante estos resultados se optó finalmente por eliminar totalmente la membrana de alúmina para recuperar el material carbonoso formado en sus poros, mediante un tratamiento del sistema sometido a los procesos de estabilización y carbonización con una disolución de NaOH 6 M durante un tiempo mínimo de 48 horas, sometiéndolo finalmente a 10 minutos de irradiación ultrasónica. La mezcla resultante se filtró sobre un dispositivo de filtrado de la marca MILLIPORE, utilizando un filtro DURAPORE<sup>®</sup> de 0,45 µm de diámetro de poro y se lavó con agua ultrapura hasta que el agua de lavado alcanzó un pH próximo a 7. Finalmente se dejó secar el filtro con el sólido, recuperándose un *film* del material carbonoso (Fig. 3.32), el cual consiste en una aglomeración de nanotubos de carbono más o menos alineados, de acuerdo con las imágenes de MEB (Fig. 3.33). Tras la eliminación de la membrana, se observa

claramente como se llega a la formación de nanotubos de carbono que presentan distinto diámetro externo dependiendo del tamaño de poro de la membrana de partida.



**Figura 3.32.** Film de nanotubos de carbono recuperados tras disolver la membrana de alúmina (poros de 100 nm de diámetro).

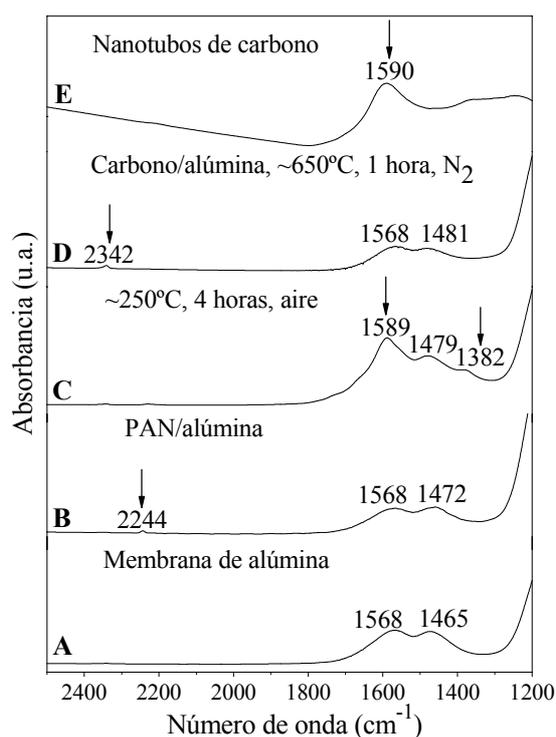


**Figura 3.33.** Imágenes de MEB de films de nanotubos de carbono preparados a partir de membranas de alúmina tras la eliminación de la misma: A) cara (membrana de alúmina de poros de 200 nm de diámetro) y B) corte transversal (membrana de alúmina de poros de 100 nm de diámetro).

### 3.5.2 Caracterización

Para comprobar la transformación del PAN incluido en los poros de las membranas de alúmina en material carbonoso, se ha seguido el proceso mediante FTIR de modo similar al estudio realizado en los nanocomposites PAN/arcilla. Los resultados del estudio son comparables para los nanotubos crecidos en membranas de 100 y 200 nm de diámetro de poro, por lo que aquí sólo se muestran los resultados para el caso de la membrana de 100 nm de diámetro de poro (Fig 3.34). En los espectros de infrarrojo del sistema de partida se observa una banda poco intensa a  $2244\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las

vibraciones de tensión del enlace  $C\equiv N$  de la molécula de PAN (Fig. 3.34.B). Tras el tratamiento térmico de estabilización se observa como dicha banda desaparece y se desarrollan nuevas bandas a  $1589\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=N}$ ) y  $1382\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ ), características de una estructura de anillos conjugados con dobles enlaces alternos formada debido a la ciclación y conjugación del PAN (Fig. 3.34.C) (Bailey y Clarke, 1971). Tras el tratamiento de carbonización, aparte de las bandas correspondientes a la alúmina no alteradas en todo el proceso, aparece una banda a  $2342\text{ cm}^{-1}$  asociada al enlace  $C=O$  que se produce al incorporar oxígeno combinado con átomos de carbono en algunos de los enlaces  $C=C$  de los nanotubos (Lai y col., 2003). En el espectro del material resultante tras la eliminación de la membrana de alúmina, se observa una banda intensa a  $1590\text{ cm}^{-1}$  que se puede asignar a vibraciones  $\nu_{C=C}$  y  $\nu_{C=N}$ , características de estructuras carbonosas derivadas del PAN (Zhu y col., 1996; Saufi e Ismail, 2003) (Fig. 3.34.E).



**Figura 3.34.** Espectros de FTIR de: A) membrana de alúmina con poros de 100 nm de diámetro, B) sistema PAN/alúmina, C) sistema PAN/alúmina después del tratamiento de estabilización (250°C, 4 horas, aire), D) sistema carbono/alúmina y E) los nanotubos de carbono de diámetro externo próximo a 100 nm (C-AL-PN-100).

Debido a la baja relación ponderal de PAN incorporado en estos sistemas y al carácter amorfo de la membrana de alúmina, no ha sido posible caracterizar estructuralmente las muestras por DRX.

El análisis químico elemental (CHN) de los nanotubos de carbono recuperados de las membranas de alúmina de 100 y 200 nm de diámetro de poro, muestra que los mismos están constituidos por un porcentaje de carbono próximo al 50%, conteniendo atrapado un 6% de nitrógeno (Tabla 3.10). Aunque en este caso también se ha utilizado PAN como precursor del material carbonoso, estos datos difieren mucho de los otros materiales carbonosos preparados utilizando arcillas como sólido plantilla. La razón para esta discrepancia debe estar relacionada con el hecho de que parte de la alúmina utilizada como plantilla queda adherida a las paredes de los nanotubos de carbono, lo cual queda reflejado en las bandas observadas en el espectro de FTIR a frecuencias inferiores a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , asignables a la alúmina (Fig. 3.34.E)..

**Tabla 3.10.** Resultados del análisis químico elemental (CHN) de los nanotubos de carbono preparados en membranas de 100 y 200 nm de diámetro de poro (muestras C-AL-PN-100 y C-AL-PN-200, respectivamente) y el material carbonoso procedente de someter PAN a un tratamiento térmico similar (PAN650).

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)
Nanotubos de carbono (C-AL-PN -100) Membrana de alúmina de $\Phi_{\text{poro}}=100\text{nm}$	51,44	2,20	5,22
Nanotubos de carbono (C-AL-PN -200) Membrana de alúmina de $\Phi_{\text{poro}}=200\text{nm}$	46,75	2,29	5,91
Material carbonoso procedente de PAN (PAN650)	69,19	1,89	16,76

Dado que las membranas de alúmina usadas son asimétricas, es decir, su tamaño de poro varía ligeramente de una cara a otra, el tamaño de los nanotubos puede igualmente variar. A partir de las imágenes de MEB y utilizando el software *Motic Images Plus*<sup>®</sup> (versión 2.0), se han determinado los tamaños de los nanotubos para los materiales preparados en cada una de las membranas empleadas como plantilla:

- En las **membranas con poros de 100 nm** se forman nanotubos con valores entre 180 y 245 nm de diámetro externo y entre 80 y 105 nm de diámetro interno.
- En las **membranas con poros de 200 nm** se forman nanotubos con valores entre 250 y 285 nm de diámetro externo y entre 155 y 175 nm de diámetro interno.

Tras analizar estos datos se observa que, si bien los valores correspondientes a los diámetros internos están próximos a las dimensiones nominales de los poros de las membranas, los valores de los diámetros externos son notablemente superiores, lo cual se atribuye a restos de alúmina que pudieron quedar adheridos a la superficie externa de los nanotubos de carbono preparados, incluso después del tratamiento con NaOH.

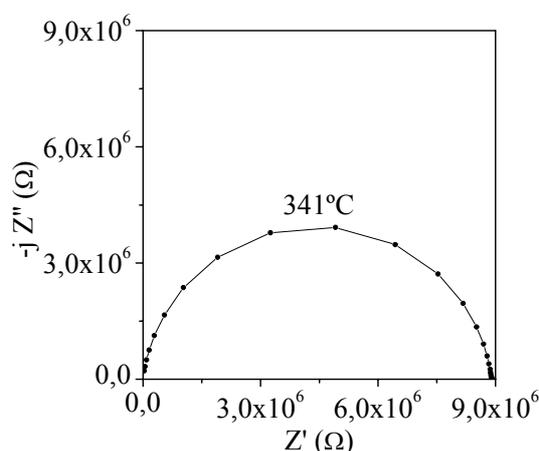
Finalmente, debe señalarse que no ha sido posible llevar a cabo una caracterización de las propiedades texturales (superficie específica y porosidad) de los materiales carbonosos obtenidos. Esto se debe a que la técnica de determinación de superficie específica y porosidad mediante adsorción de N<sub>2</sub> necesita al menos 100 mg de muestra y esta cantidad está lejos de alcanzarse, aun realizando síntesis empleando gran número de membranas.

**CAPÍTULO 4**  
**PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS**



#### 4.1 Conductividad eléctrica de los materiales preparados

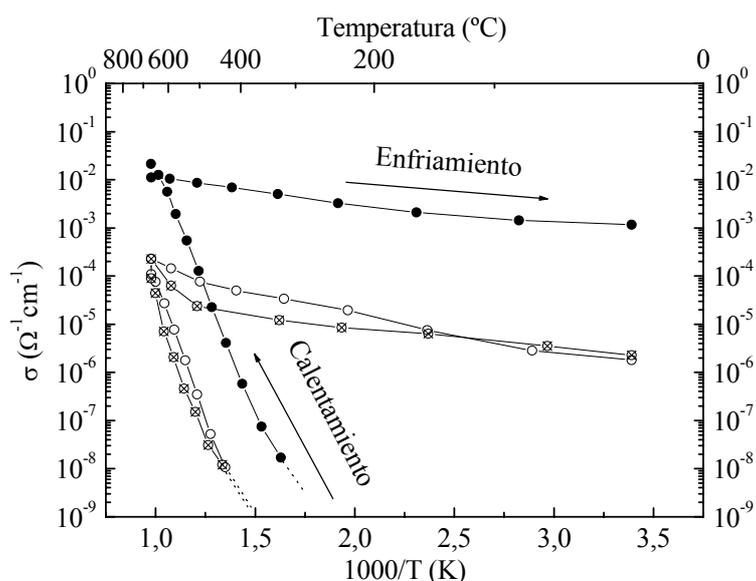
Se ha procedido a la caracterización eléctrica de los nanocomposites PAN/arcilla y sus derivados carbono/arcilla mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El dispositivo experimental empleado (§ 2.2.2) permite efectuar medidas de conductividad eléctrica *in situ*, es decir durante el proceso de transformación de los materiales PAN/arcilla en carbono/arcilla. Para ello se ha aplicado a los nanocomposites PAN/arcilla un tratamiento térmico utilizando condiciones experimentales equivalentes a las ya empleadas para la preparación de los materiales carbonosos derivados. De esta forma, a partir de los diagramas de impedancia (diagramas de Nyquist) obtenidos a diferentes temperaturas durante el tratamiento térmico (Fig. 4.1), se han calculado los valores de conductividad específica de los nanocomposites, aplicando la fórmula descrita en el capítulo de técnicas experimentales (Ec. 2.16). Las medidas se han realizado sobre los materiales PAN/arcilla conformados como pastillas sin ningún tipo de aditivo, es decir, sin la incorporación de aglomerante ni material carbonoso conductor. Dichas pastillas se consideran geoméricamente equivalentes, ya que todas ellas presentan aproximadamente los mismos valores de diámetro y espesor.



**Figura 4.1.** Ejemplo de diagrama de Nyquist obtenido durante el proceso de transformación del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na en carbono/montmorillonita-Na (etapa de calentamiento).

Para todas las muestras PAN/arcilla estudiadas a temperaturas por debajo de la de estabilización (250°C durante 24 horas en aire), es imposible medir la impedancia debido a que su valor se encuentra por encima de los límites de detección del aparato. Este resultado es lógico dado el carácter aislante tanto de la arcilla como del PAN a

temperatura ambiente. Durante el intervalo de temperaturas correspondiente al tratamiento de carbonización (250-750°C) se observa un aumento continuo y creciente de la conductividad, hasta alcanzar valores máximos para todos los materiales a la temperatura máxima de tratamiento (750°C) (Fig. 4.2). Este aumento de conductividad se atribuye a los procesos de ciclación y conjugación del polímero, que dan lugar a la formación de dobles enlaces alternos capaces de deslocalizar la carga en el sistema y por lo tanto, confiriendo conductividad electrónica al mismo. Aunque la conductividad se mantiene prácticamente constante durante el proceso de enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente, se observa un ligero descenso de la misma obteniéndose valores finales de aproximadamente  $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  en el caso de los nanocomposites carbono/montmorillonita-Na y en torno a  $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  para los de carbono/sepiolita y carbono/imogolita (Fig. 4.2). La mayor conductividad determinada para los nanocomposites carbono/montmorillonita-Na debe de estar relacionada con la presencia de material carbonoso en exceso que queda recubriendo al nanocomposite, debido al alto contenido en PAN de los mismos. Por otro lado, para los nanocomposites carbono/sepiolita y carbono/imogolita, la mayor parte del polímero y por tanto, el material carbonoso derivado del mismo, se encuentra incluido dentro de los poros del mineral arcilloso, por lo que puede suponerse que éste actúe como aislante, disminuyendo la conectividad entre las partículas del material carbonoso formado.



**Figura 4.2.** Evolución de la conductividad específica con la temperatura durante el proceso de transformación de los nanocomposites PAN/montmorillonita-Na (—●—), PAN/imogolita (—⊗—) y PAN/sepiolita lavado con DMSO (—○—) en los correspondientes nanocomposites carbono/arcilla (etapa de calentamiento) y para estos últimos una vez formados durante la etapa de enfriamiento.

A partir de los datos que se obtienen al representar la evolución de la conductividad específica en función de la temperatura durante la transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla (Fig. 4.2), se pueden deducir los valores de la energía de activación ( $E_a$ ) durante las etapas de calentamiento y enfriamiento. Así, aplicando la ley de Arrhenius (Ec. 4.1), se observa que la energía de activación ( $E_a$ ) es directamente proporcional a la pendiente ( $B$ ) de cada una de las curvas representadas en la figura 4.2 (Ec. 4.2 y 4.3).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{K \cdot T}} \Rightarrow \ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K \cdot T} \quad \text{Ec. 4.1}$$

$$2,3 \cdot 1000 \cdot \text{Log } \sigma = 2,3 \cdot 1000 \cdot \text{Log } \sigma_0 - \frac{E_a}{K} \cdot \frac{1000}{T} \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$\text{Log } \sigma = \text{Log } \sigma_0 - B \cdot \frac{1000}{T} \Rightarrow E_a = -2300 \cdot K \cdot B \quad \text{Ec. 4.3}$$

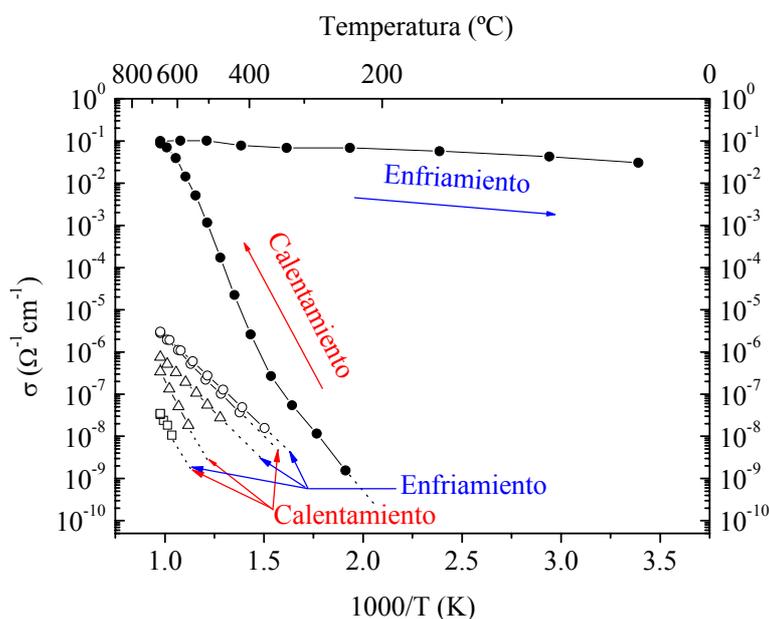
$\sigma$	conductividad ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$\sigma_0$	conductividad a $T = 0 \text{ K}$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
$T$	temperatura (K)
$K$	constante de Boltzmann ( $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ )
$B$	pendiente de la curva de $\text{Log } \sigma$ vs. $\frac{1000}{T}$

Para cada uno de los sistemas estudiados se distinguen dos valores de energías de activación: una asociada al proceso de calentamiento y la otra al de enfriamiento. Los valores de las energías de activación durante la etapa de calentamiento son notablemente superiores a los valores de las energías de activación durante la de enfriamiento (tabla 4.1). Esto puede atribuirse a que durante la primera etapa tiene lugar la transformación del polímero (PAN) en un material carbonoso, proceso que requiere gran aporte energético dada la sucesión de cambios estructurales que conlleva (ciclación del polímero, deshidrogenación y formación de dobles enlaces). Durante la etapa de enfriamiento no se produce ninguna transformación estructural en los sistemas y la energía de activación está asociada prácticamente de manera exclusiva al proceso de transporte de electrones en un conductor electrónico, como es el derivado carbonoso formado y por eso se aproximan a 0 V los valores de las energías de activación determinadas.

**Tabla 4.1.** Energías de activación correspondientes a los procesos de calentamiento y enfriamiento durante la transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla estudiados.

Nanocomposite	Energía de activación (eV)	
	Proceso de calentamiento	Proceso de enfriamiento
PAN/montmorillonita-Na	1,95	0,09
PAN/imogolita	2,37	0,11
PAN/sepiolita lavado con DMSO	2,20	0,17

Para entender mejor la evolución de la conductividad de estos sistemas durante el proceso de obtención de los derivados carbonosos, se ha estudiado también la evolución con la temperatura de cada uno de sus componentes por separado, es decir, las arcillas (montmorillonita-Na, sepiolita e imogolita) y el polímero precursor (PAN). Lógicamente, en estos casos también se han aplicado las mismas condiciones experimentales utilizadas para la transformación de nanocomposites PAN/arcilla en sus derivados carbono/arcilla.



**Figura 4.3.** Evolución de la conductividad específica con la temperatura de los componentes de los nanocomposites de forma aislada: poliacrilonitrilo puro (—●—) y minerales de la arcilla: montmorillonita-Na (—○—), imogolita (—□—) y sepiolita (—Δ—), bajo las mismas condiciones experimentales a las aplicadas en el proceso de transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en sus correspondientes derivados carbonosos (etapa de calentamiento) y de éstos últimos una vez formados durante la etapa de enfriamiento.

En la figura 4.3 se observa como los valores de conductividad medidos en las arcillas de partida son muy bajos (inferiores a  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) y en general solamente superan el

límite de detección del aparato durante las medidas a temperaturas superiores a 450°C. En este caso, la conducción de la señal eléctrica se atribuye a un proceso de conductividad iónica asociada a los cationes de cambio de la arcilla (Slade y col., 1987; Aranda y Ruiz-Hitzky, 1992; Aranda y col., 1992; Galván y col., 1998; González-Román y col., 1993; Fan y Wu, 1997). En el caso del PAN, se observa una evolución comparable a la observada con los nanocomposites. Así, la conductividad eléctrica aumenta notablemente durante la etapa de calentamiento y disminuye ligeramente durante la etapa de enfriamiento hasta alcanzar valores en torno a  $10^{-1}$ - $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

En el estudio *in situ* durante la transformación de los sistemas PAN/arcilla en carbono/arcilla, se obtienen diagramas de Nyquist cuya interpretación basada en circuitos equivalentes permite dar un significado físico a dichos diagramas y por tanto a los procesos electroquímicos asociados al sistema. Al comienzo del tratamiento térmico de carbonización, los diagramas de Nyquist vienen representados por un semicírculo cuyo circuito equivalente corresponde a una resistencia ( $R_e$ ) conectada en serie con un condensador ( $C$ ), conectado a su vez en paralelo con otra resistencia ( $R_i$ ) (Fig. 4.4 y 4.5);  $R_e$  se asocia al valor de la resistencia electrónica del sistema y corresponde al punto donde el semicírculo corta con el eje x a bajas frecuencias, mientras que  $R_i$  nos informa de la resistencia iónica del sistema y su valor viene dado por el diámetro de dicho semicírculo. El elemento capacitivo ( $C$ ) viene asociado a la naturaleza intrínseca de la arcilla, esencialmente a su carácter aislante. Respecto a este punto, cabe señalar que en todos los casos el semicírculo presenta una forma ligeramente achatada, lo cual requiere en la simulación de la sustitución del elemento capacitivo ( $C$ ) por un elemento de distribución de los tiempos de relajación o también llamado elemento de fase constante (*constant phase element*, CPE). La introducción del CPE en el circuito equivalente permite un ajuste más adecuado de dichos semicírculos, aún cuando su sentido físico no está claro para muchos autores (Macdonald y Franceschetti, 1987; Jiménez-Morales y col., 2000). Así, para una señal de frecuencia ( $\omega$ ), la impedancia del CPE viene dada por la ecuación 4.4. El factor de potencia ( $n$ ) es un parámetro ajustable y cuando equivale a la unidad, el CPE se comporta como un condensador ideal ( $C$ ). Este

circuito equivalente es característico del transporte de la señal eléctrica a través de iones en un material aislante (Galván y col., 1998).

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y_0} \cdot (j\omega)^n \tag{Ec. 4.4}$$

$Y_0$  constante de CPE  
 $n = \frac{2 \cdot \alpha}{\pi}$  factor de potencia del CPE,  $0,5 < n < 1$   
 $j = \sqrt{-1}$  número imaginario



Figura 4.4. Circuitos equivalentes correspondientes a los diagramas de Nyquist obtenidos durante el tratamiento térmico de transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla.

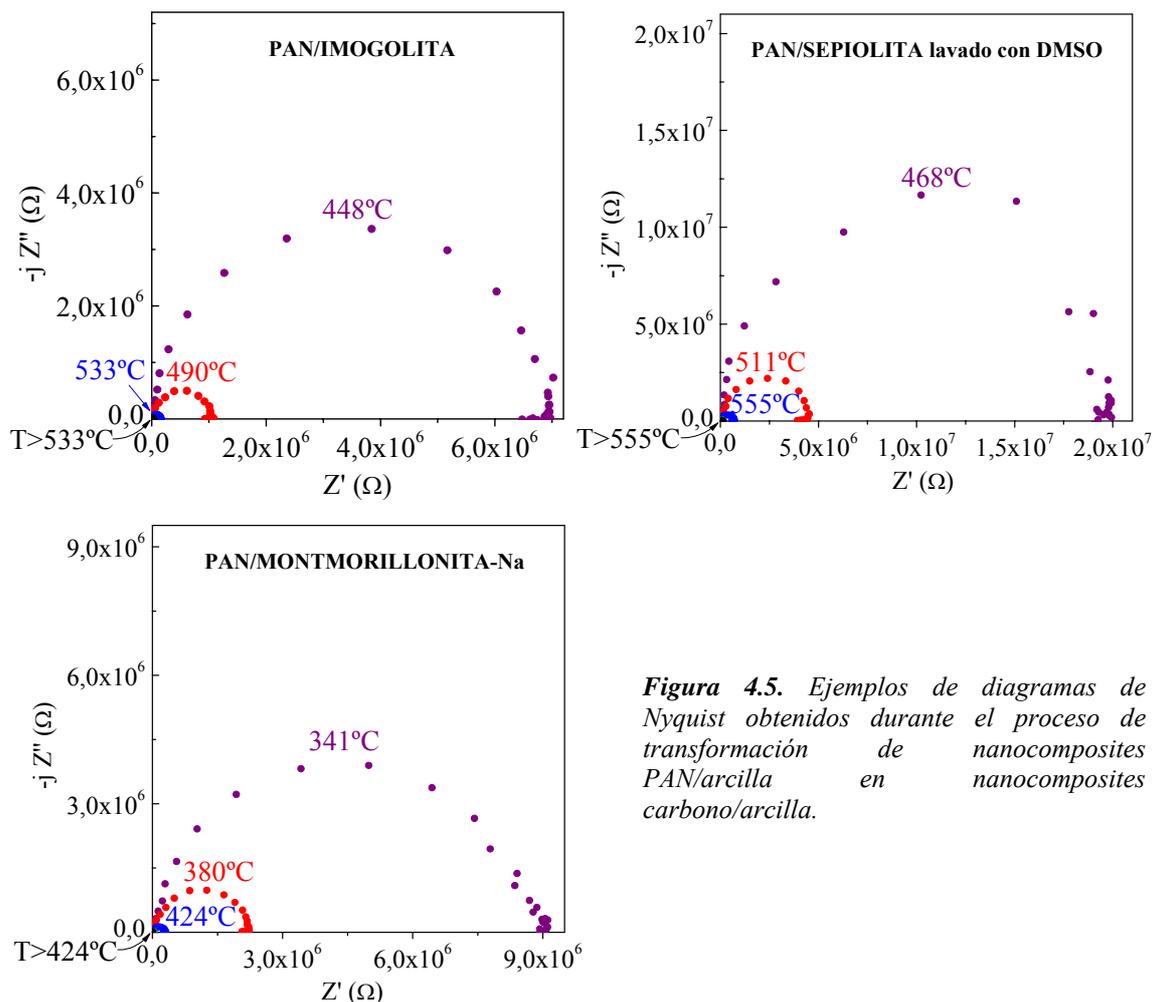
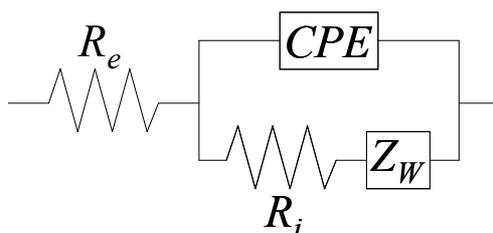


Figura 4.5. Ejemplos de diagramas de Nyquist obtenidos durante el proceso de transformación de nanocomposites PAN/arcilla en nanocomposites carbono/arcilla.

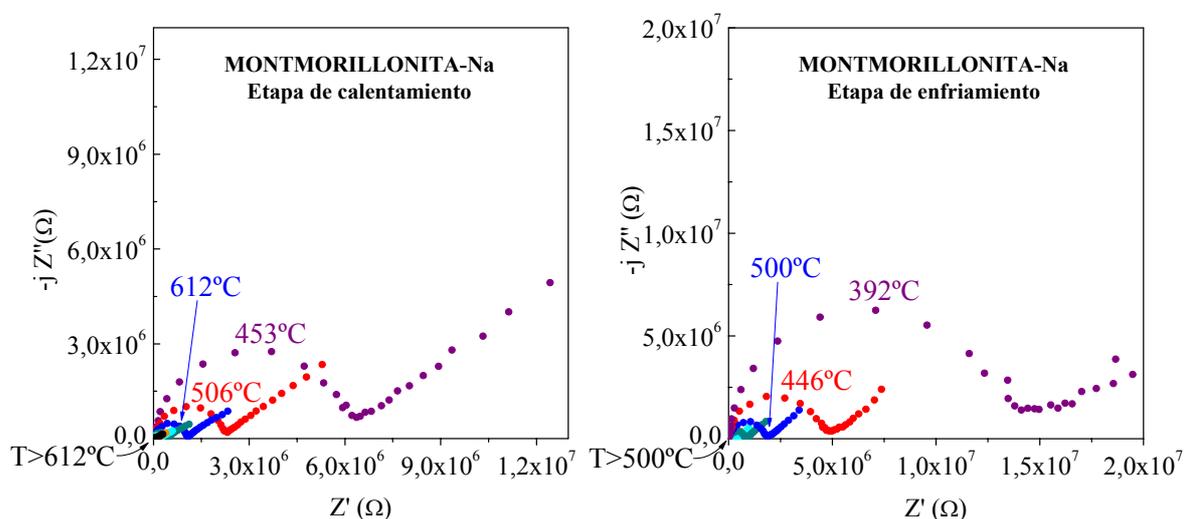
Conforme aumenta la temperatura y comienzan a producirse los fenómenos de ciclación del PAN con la formación de dobles enlaces alternos, la resistencia iónica del sistema va disminuyendo de acuerdo con la progresiva reducción del diámetro de los semicírculos, hasta que a una temperatura característica para cada sistema estudiado se observa que el diagrama de Nyquist, en lugar de mostrar un semicírculo, se presenta con todos los valores acumulados alrededor de un punto situado sobre el eje que representa la parte real de la impedancia (Fig 4.5). En esta situación el circuito equivalente se asocia a una resistencia electrónica pura ( $R_e$ ) que se mantiene hasta alcanzar la temperatura final de tratamiento térmico, así como durante la etapa de enfriamiento.

Los diagramas de Nyquist obtenidos durante el proceso de transformación de PAN másico en un material carbonoso siguen una evolución similar a los obtenidos para los sistemas PAN/arcilla (Fig. 4.5). Sin embargo, en el caso de las arcillas, dichos diagramas son ligeramente diferentes. De esta manera, en todos los diagramas obtenidos a lo largo de todo el proceso (Fig. 4.7-4.9), a altas frecuencias se aprecia igualmente un semicírculo al que se conecta a bajas frecuencias una línea recta con una pendiente variable, que se conoce como cola de difusión o impedancia de Warburg ( $Z_W$ ). Su representación en el circuito equivalente corresponde a un elemento que aparece conectado en serie con  $R_i$  (Fig. 4.6) (Macdonald y Franceschetti, 1987). La aparición de la cola de difusión implica el movimiento de iones en el sistema, que en el caso de las arcillas debe relacionarse con los cationes de cambio presentes en sus respectivas estructuras (cationes de cambio localizados en el espacio interlamilar de la montmorillonita o en los canales y túneles de la sepiolita e imogolita) (Aranda y Ruiz-Hitzky, 1992). Esta cola de difusión aparece más claramente definida en el caso de la montmorillonita, debido a su mayor capacidad de cambio iónico comparada con la de las otras dos arcillas.

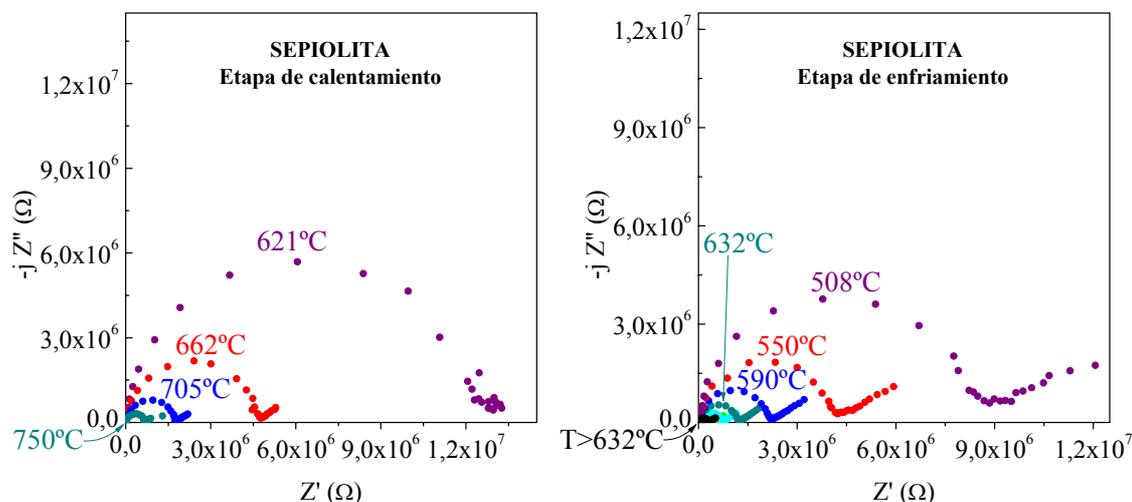


**Fig. 4.6.** Circuito equivalente correspondiente a los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de las arcillas sometidas al mismo tratamiento térmico utilizado en la transformación de nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla.

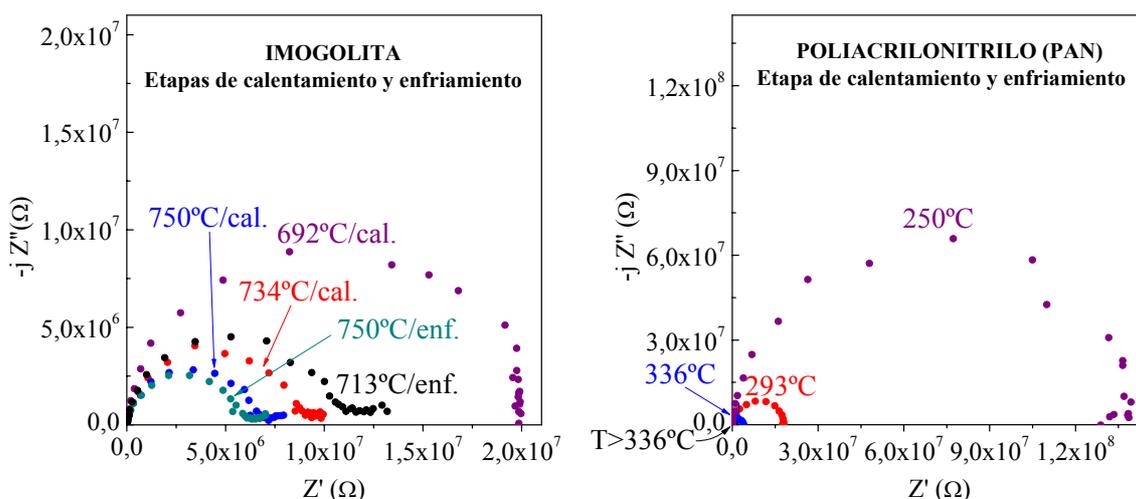
A partir de los diagramas de Nyquist obtenidos, se han calculado los valores de cada uno de los componentes que constituyen los circuitos equivalentes, aplicando el software *Zplot*<sup>®</sup> para la simulación de dichos diagramas. Los valores de los distintos elementos que integran los circuitos equivalentes de todos estos sistemas muestran que la capacidad varía entre  $1,4 \cdot 10^{-11}$  y  $2,5 \cdot 10^{-11}$  F. La resistencia iónica siempre disminuye al aumentar la temperatura, tanto en el transcurso de la etapa de calentamiento como en la de enfriamiento y sus valores oscilan entre  $1,4 \cdot 10^8$  y  $2,0 \cdot 10^5 \Omega$ . A su vez, en el caso de que sólo exista conductividad electrónica y el circuito equivalente esté exclusivamente constituido por una resistencia eléctrica asociada a la formación del material carbonoso, su valor disminuye en todos los casos al aumentar la temperatura.



**Figura 4.7.** Diagramas de impedancia correspondientes a la montmorillonita-Na, al aplicar el mismo tratamiento térmico utilizado en la transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla.



**Figura 4.8.** Diagramas de impedancia correspondientes a la sepiolita, al aplicar el mismo tratamiento térmico utilizado en la transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla.



**Figura 4.9.** Diagramas de impedancia correspondientes a la imogolita y al PAN, al aplicar el mismo tratamiento térmico utilizado en la transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla.

Las curvas correspondientes a la evolución de la conductividad con la temperatura durante el proceso de transformación de los nanocomposites PAN/arcilla en carbono/arcilla (Fig. 4.2), son muy similares a las obtenidas para el polímero puro (PAN másico) (Fig. 4.3). De esto se deduce que la conductividad medida en los nanocomposites PAN/arcilla es principalmente atribuida a la presencia del polímero y en consecuencia la aportación de las arcillas consiste fundamentalmente en un efecto aislante electrónico dentro del conjunto del material nanocomposite.

Existe una diferencia en la temperatura (aproximadamente 150°C) desde que el sistema PAN/montmorillonita-Na comienza a presentar conductividad exclusivamente electrónica, hasta que la presentan los sistemas PAN/sepiolita lavado con DMSO y PAN/imogolita. Esto es atribuible a la diferente relación ponderal PAN/arcilla en cada sistema. El sistema PAN/montmorillonita-Na presenta mayor contenido relativo en PAN debido al exceso que se encuentra recubriendo la parte exterior del nanocomposite. Sin embargo, en el caso de los sistemas PAN/sepiolita lavado con DMSO y PAN/imogolita, la relación es mucho menor y en consecuencia, para estos sistemas, el porcentaje de material aislante electrónico es mayor y el efecto de conductividad iónica aportada por la arcilla a la conductividad total prevalece hasta temperaturas más altas.

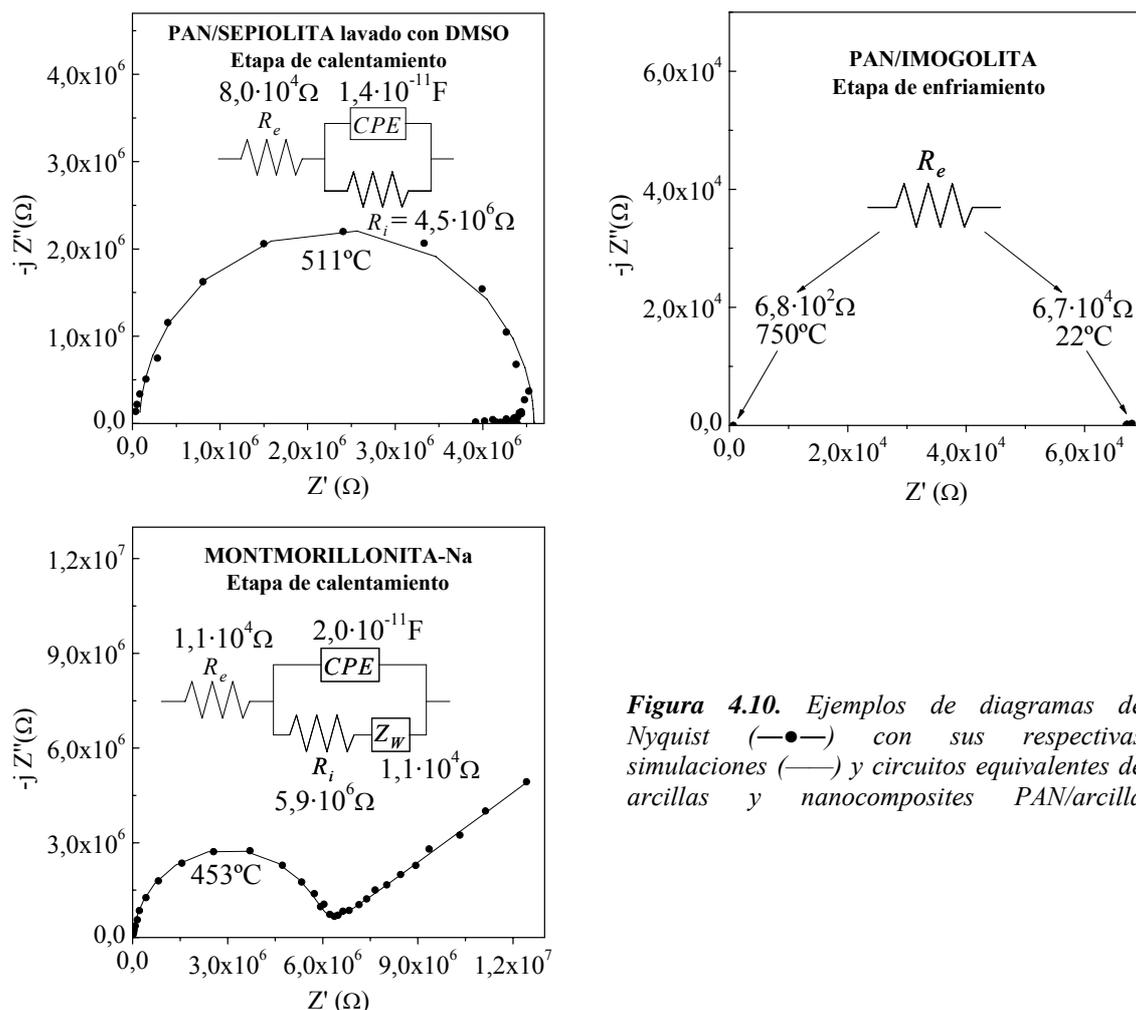
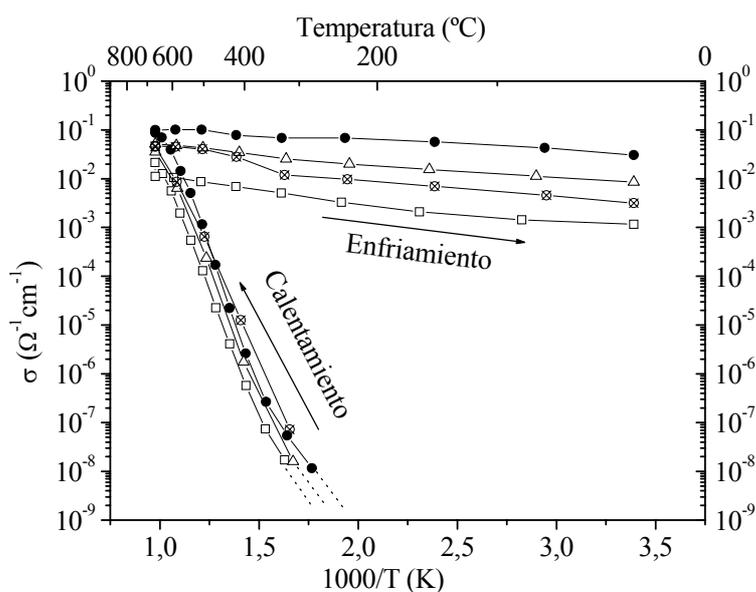


Figura 4.10. Ejemplos de diagramas de Nyquist (—●—) con sus respectivas simulaciones (—) y circuitos equivalentes de arcillas y nanocomposites PAN/arcilla

La cantidad de “PAN externo” en el material final varía dependiendo de la relación arcilla/monómero (AN) utilizada en la síntesis de los nanocomposites. Así, a menor relación [arcilla:AN], existe mayor cantidad de polímero recubriendo la superficie externa del nanocomposite. Como esto se considera un factor fundamental que afecta al valor de la conductividad, se ha estudiado el efecto que ejerce esta cantidad de “PAN externo” en el valor de la conductividad medida *in situ* durante la transformación de nanocomposites polímero/arcilla en nanocomposites carbono/arcilla. A modo de ejemplo, se ha elegido el sistema PAN/montmorillonita-Na para su descripción en este trabajo.

Debido al carácter aislante que presentan las arcillas, es de suponer que a mayor cantidad de polímero rodeando la superficie externa de los nanocomposites, mayor será el valor de la conductividad en los materiales resultantes. De este modo, en la figura 4.11 se observa como para distintos nanocomposites carbono/montmorillonita-Na la

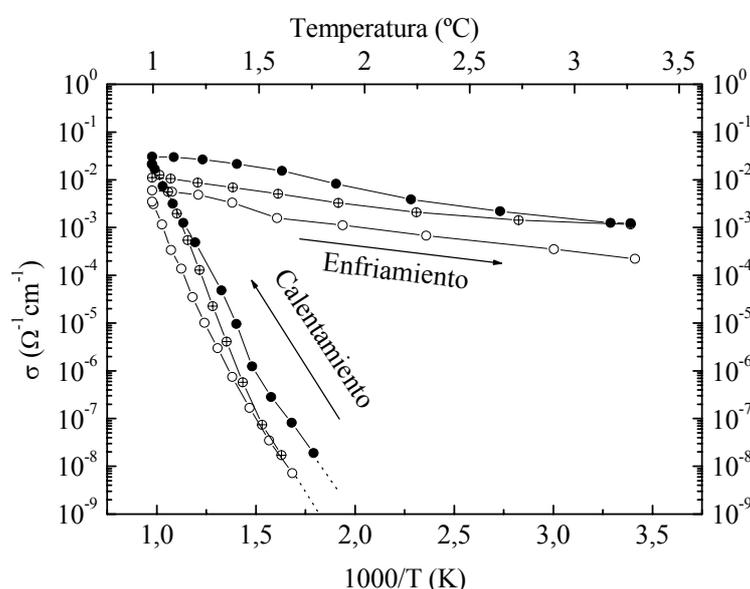
conductividad aumenta hasta  $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  para el sintetizado a partir de una relación montmorillonita-Na/acrilonitrilo [1:1,5], mientras que lo hace hasta valores de  $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  para el nanocomposite con una relación ponderal inicial [1:6]. Además, también se ha medido el valor de la conductividad en una pastilla de PAN puro durante su transformación en un material carbonoso, observando que el valor de conductividad al final del proceso es del orden de  $3 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Este último valor está dentro del rango esperado, teniendo en cuenta que la muestra no contiene arcilla y que por lo tanto no existe en este caso influencia del carácter aislante de la misma. A partir de estos resultados se llega a la conclusión de que la cantidad de polímero que rodea externamente a los nanocomposites polímero/arcilla es el factor principal que contribuye en el valor determinado en la conductividad del nanocomposite carbono/arcilla.



**Figura 4.11.** Evolución de la conductividad específica con la temperatura durante el proceso de transformación de nanocomposites PAN/montmorillonita-Na en los correspondientes nanocomposites carbono/arcilla preparados con una relación [arcilla:AN]: [1:1,5] (—□—), [1:4] (—⊗—) y [1:6] (—Δ—), junto con el de PAN puro en un material carbonoso (—●—). Se representan los valores medidos durante la transformación de los materiales (etapa de calentamiento) y de estos últimos una vez formados durante la etapa de enfriamiento.

Por otro lado, en los sistemas basados en montmorillonita se ha estudiado la relación entre la naturaleza de los cationes de cambio y los valores de conductividad, incluida su evolución con la temperatura. Así, se han preparado nanocomposites PAN/montmorillonita utilizando montmorillonitas intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , obteniéndose los correspondientes materiales PAN/montmorillonita-Co y

PAN/montmorillonita-Fe, a partir de la misma relación estándar que se ha empleado para la preparación de nanocomposites PAN/montmorillonita-Na, es decir, una relación [montmorillonita/PAN] de [1:1,5]. De los datos experimentales recogidos en la figura 4.12, se corrobora que la naturaleza de los cationes de cambio afecta muy poco a la conductividad de los nanocomposites carbono/montmorillonita resultantes, aunque inicialmente se pensó que los iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  podrían actuar como centros de catálisis oxidativa favoreciendo el proceso de carbonización del PAN y consecuentemente incrementando el valor de conductividad de los nanocomposites carbono/montmorillonita finales.



**Figura 4.12.** Evolución de la conductividad específica con la temperatura durante el proceso de transformación de los nanocomposite PAN/montmorillonita-Co (—●—), PAN/montmorillonita-Na (—⊗—) y PAN/montmorillonita-Fe (—○—) en los correspondientes nanocomposites carbono/arcilla (etapa de calentamiento) y de estos últimos una vez formados durante la etapa de enfriamiento.

Para completar este estudio, se ha medido la conductividad eléctrica de todos los materiales carbonosos sintetizados y caracterizados en este trabajo. La técnica experimental utilizada para obtener los valores de conductividad eléctrica y discriminar su carácter electrónico y/o iónico es la espectroscopía de impedancia electroquímica. La preparación de las muestras para realizar la medida de impedancia se ha efectuado de distinta forma dependiendo de la textura de las mismas (§ 2.2.2). Así, los nanocomposites carbono/arcilla, carbono/sílice, los derivados carbonosos obtenidos por eliminación de la matriz silícica y el material carbonoso procedente del PAN se han conformado en pastillas con un 5% en peso de EPDM como aglomerante, mientras que

los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina se han conformado en *films*, no requiriendo la presencia de ningún aditivo aglomerante.

Los diagramas de Nyquist vienen representados por una acumulación de puntos situados sobre el eje que representa la parte real de la impedancia. Dicho valor se asocia a una resistencia electrónica pura ( $R_e$ ), de acuerdo con el hecho de que estos materiales poseen conductividad de tipo electrónico. En la tabla 4.2 se presentan los valores de conductividad medidos para los nanocomposites carbono/arcilla, carbono/sílice y los correspondientes derivados carbonosos obtenidos por eliminación de la matriz silícica, así como los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina y el material carbonoso procedente de PAN puro.

**Tabla 4.2.** Valores de conductividad de los siguientes materiales: nanocomposites carbono/arcilla y carbono/sílice; derivados carbonosos tras la eliminación de la matriz silícica; nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina y el material carbonosos procedente de PAN puro, determinadas a 20°C a partir de medidas de impedancia electroquímica (EIS).

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Tipo de muestra	Nombre de muestra	Conductividad ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
Propileno	Imogolita	Nanocomposite	NANO-C-IM-1	$4,73 \cdot 10^{-5}$
			NANO-C-IM-2	$2,43 \cdot 10^{-5}$
			NANO-C-IM-3	$2,67 \cdot 10^{-6}$
			NANO-C-IM-4	$1,15 \cdot 10^{-7}$
		Material carbonoso	C-IM-1	$3,24 \cdot 10^{-3}$
			C-IM-2	$1,19 \cdot 10^{-3}$
			C-IM-3	$1,02 \cdot 10^{-3}$
			C-IM-4	$6,33 \cdot 10^{-4}$
PAN	-	Material carbonoso	PAN750	$2,42 \cdot 10^{-4}$
	Imogolita	Nanocomposite	NANO-C-IM-PN	$6,59 \cdot 10^{-6}$
		Material carbonoso	C-IM-PN	$5,43 \cdot 10^{-2}$
	Montmorillonita-Na	Nanocomposite	NANO-C-MT-PN	$1,65 \cdot 10^{-8}$
		Material carbonoso	C-MT-PN	$2,18 \cdot 10^{-5}$
	Sepiolita	Nanocomposite	NANO-C-SP-PN con exceso de PAN	$3,50 \cdot 10^{-5}$
			NANO-C-SP-PN lavado con DMSO	$1,46 \cdot 10^{-10}$
			NANO-C-SIL-PN	$1,45 \cdot 10^{-10}$
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=100\text{nm}$ Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=200\text{nm}$	Material carbonoso	C-SP-PN	$4,11 \cdot 10^{-8}$
			C-AL-PN-100	$1,65 \cdot 10^{-7}$
C-AL-PN-200			$1,80 \cdot 10^{-6}$	

Lo más destacable de estos resultados es el mayor valor de conductividad que, por lo general, presentan los materiales carbonosos obtenidos a partir de propileno utilizado como precursor frente a los obtenidos a partir de PAN, hecho que posiblemente está directamente relacionado con el mayor contenido en carbono de los primeros. Asimismo, los materiales exentos de la matriz (materiales carbonosos) presentan valores de conductividad más elevados que los nanocomposites carbono/arcilla de los que derivan, resultado lógico teniendo en cuenta el efecto aislante de la matriz arcillosa. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que las medidas de impedancia electroquímica de las muestras estudiadas se han realizado empleando pastillas conformadas con EPDM, por lo que los valores de conductividad eléctrica determinados sólo dan una idea estimada de su valor absoluto. En el caso de los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina, los valores obtenidos deben ser considerados como absolutos al no incluir ningún aditivo. No obstante, debe tenerse en cuenta que en estos últimos materiales el error de la medida puede ser más elevado que en el caso de las pastillas, debido a la determinación del espesor (micrométrico) de los *films* de nanotubos de carbono.

#### **4.2 Difusión de los iones litio en nanotubos de carbono preparados en membranas nanoporosas de alúmina**

Para calcular con exactitud el coeficiente de difusión de una especie en el interior de un material, lo ideal es obtener dicho material en forma de película delgada con la menor masa posible y sin presencia de aditivos (Levi y Aurbach, 1999). En el presente trabajo, se ha tenido en cuenta que entre todos los materiales carbonosos obtenidos, los que mejor se adaptan a estos requisitos son los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina de 100 y 200 nm de diámetro de poro usadas como plantilla. Para abreviar a la hora de referirse a estos materiales se va a utilizar la siguiente nomenclatura:

- **C-AL-PN-100** es el material constituido por nanotubos de carbono (procedente de PAN) generados en los poros de membranas de alúmina de diámetro nominal de 100 nm.

- **C-AL-PN-200** es el material constituido por nanotubos de carbono (procedente de PAN) generados en los poros de membranas de alúmina de diámetro nominal de 200 nm.

El cálculo del coeficiente de difusión del ión litio en estos materiales se efectúa en la célula electroquímica: Li/LiPF<sub>6</sub> (DMC/EC)/nanotubos de carbono. Es necesario emplear experimentalmente un dispositivo similar al de una batería de litio, es decir, enfrentando un *film* de C-AL-PN-100 o C-AL-PN-200 (electrodo positivo) a una lámina de litio (electrodo negativo), los cuales se separan entre sí mediante el electrolito LiPF<sub>6</sub> 1M, disuelto en carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etileno (EC) al 50% (§ 5.1.3). En este sistema se ha determinado el coeficiente de difusión de los iones litio aplicando dos técnicas electroquímicas diferentes: la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la técnica de pulso-relajación en modo galvanostático (GITT) (véase Anexo II, § AII.2). Se ha descartado utilizar la técnica de pulso-relajación en modo potencioestático (PITT), porque proporciona una peor aproximación del valor del coeficiente de difusión, ya que resulta más complicado eliminar la caída óhmica en comparación con la técnica GITT (Markevich y col., 2005).

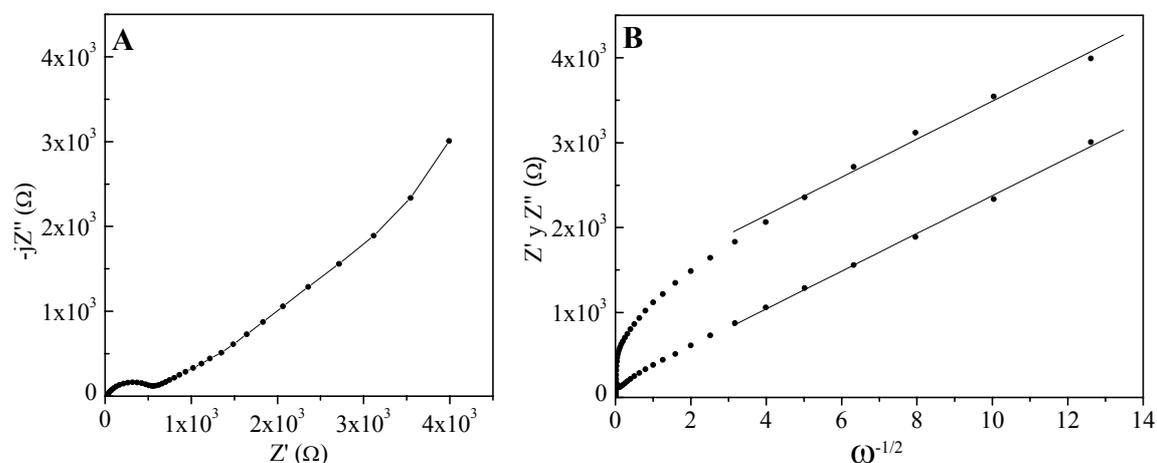
La determinación del coeficiente de difusión de los iones litio en los nanotubos de carbono se ha efectuado aplicando las técnicas de EIS y GITT a distintos estados de carga de la batería (medidas sobre varios puntos a lo largo de la descarga). Dicho proceso se realiza en descarga intermitente, es decir, tras cada intervalo de descarga, se espera un tiempo suficiente para alcanzar el potencial de equilibrio (§ 2.2.2). A continuación se especifican las condiciones experimentales adoptadas para la realización de este experimento:

- En primer lugar se realizan dos ciclos completos de carga-descarga del dispositivo a velocidades lentas (30 mA/g), para que se forme la capa de pasivación sobre la interfase nanotubos de carbono/electrolito (§ 1.2.2.1).
- Seguidamente, se realizan las primeras medidas de EIS y GITT y posteriormente se procede a la descarga intermitente del dispositivo mediante la aplicación de

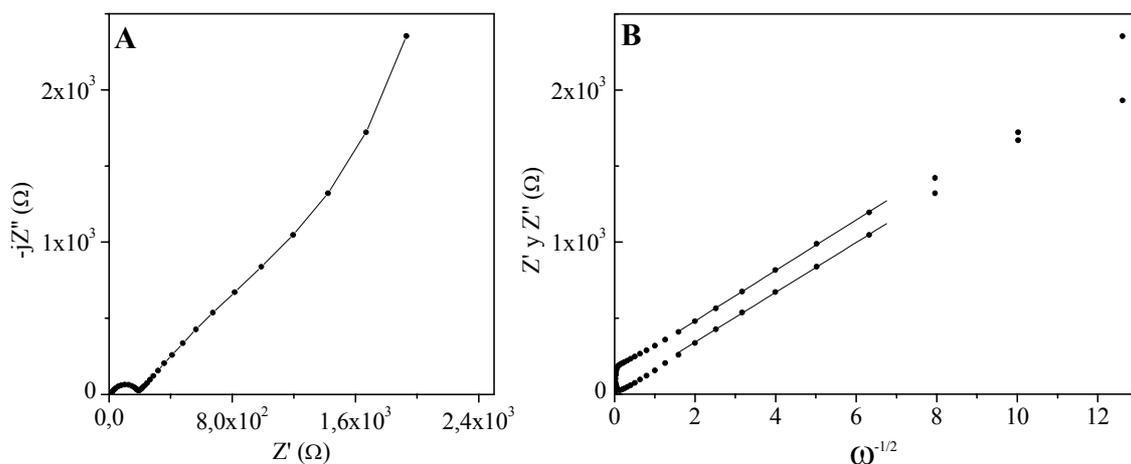
pulsos de corriente de  $16,5 \mu\text{A}$  ( $30 \text{ mA/g}$ ) durante 4 horas ( $0,322$  moles de Li insertado), seguidos de un tiempo de relajación de 24 horas. Tras alcanzar el potencial de equilibrio en cada uno de los pasos de la descarga intermitente, se efectúan las medidas del coeficiente de difusión, es decir, se realiza la medida de EIS y a continuación la de GITT, para las cuales se fijan las siguientes variables experimentales:

- Para la medida de **EIS** se aplica una señal sinusoidal de potencial de  $5 \text{ mV}$  de amplitud en un intervalo de frecuencia entre  $100 \text{ KHz}$  y  $1 \text{ mHz}$ .
- Para la medida de **GITT** se aplica un pulso de corriente de  $13,4 \mu\text{A}$  ( $24,4 \text{ mA/g}$ ) durante 300 segundos ( $0,005$  moles de litio insertado), seguido de un tiempo de relajación del sistema de 1 hora.

Así, aplicando la técnica de EIS, se obtienen los diagramas de Nyquist y los gráficos correspondientes a la variación de la impedancia real e imaginaria frente a la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia angular en cada punto de medida (Fig. 4.13 y 4.14). La pendiente de los segmentos donde estas curvas son paralelas proporciona el valor de  $A$ , que sustituido en la ecuación AII.12 (deducida en el anexo II), nos da el valor del coeficiente de difusión intrínseco de los iones litio. En dicha ecuación, el valor de  $\left(\frac{\Delta E}{\Delta Li}\right)$ , se considera el mismo que se utiliza en la técnica de GITT.

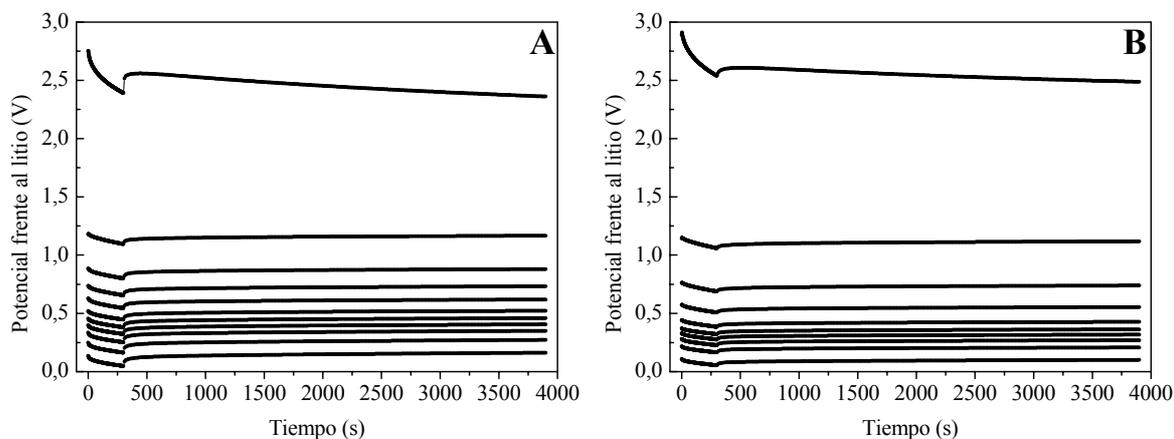


**Fig. 4.13.** Resultados de la técnica EIS aplicada a la muestra C-AL-PN-100: A) diagrama de Nyquist e B) impedancia real e imaginaria vs. inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia angular ( $1,615$  moles de Li insertado).

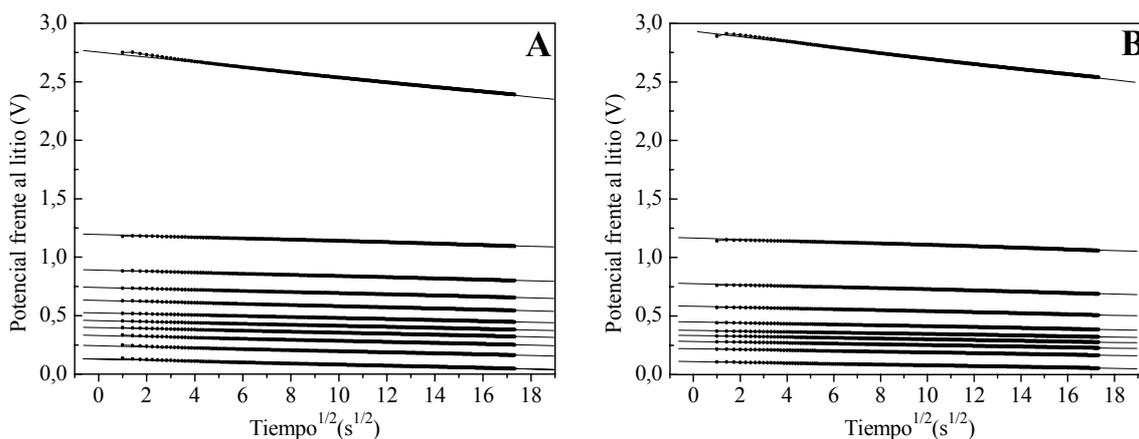


**Fig. 4.14.** Resultados de la técnica EIS aplicada a la muestra C-AL-PN-200: A) diagrama de Nyquist e B) impedancia real e imaginaria vs. inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia angular (1,293 moles de Li insertado).

Por otra parte, aplicando la técnica de GIIT, se obtienen los gráficos correspondientes a la variación de potencial en función del tiempo y a la variación del potencial en función de la raíz cuadrada del tiempo, para cada uno de los pulsos de corriente aplicados al dispositivo (Fig 4.15 y 4.16). La pendiente de cada una de las rectas de este segundo gráfico proporciona el valor de  $B$ , que sustituido en la ecuación AII.15 (deducida en el anexo II), nos da el valor del coeficiente de difusión intrínseco de los iones litio. El volumen molar de los nanotubos de carbono se calcula de manera aproximada considerando las dimensiones y masa de cada uno de los *films* de las dos muestras de materiales, así como su contenido en carbono. Los valores obtenidos son 318 y 270  $\text{cm}^3/\text{mol}$  para las muestras C-AL-PN-100 y C-AL-PN-200, respectivamente.



**Fig. 4.15.** Curvas de pulso-relajación de los dispositivos constituidos por Li/LiPF<sub>6</sub>(DMC/EC)/nanotubos de carbono: A) 100 y B) 200 nm de diámetro de poro.

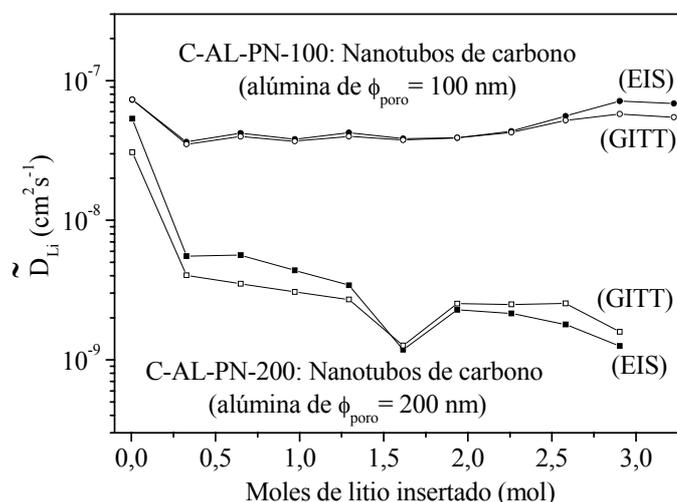


**Figura 4.16.** Variación del potencial frente a la raíz cuadrada del tiempo durante el pulso de corriente en los experimentos de GITT aplicados a los dispositivos constituidos por Li/LiPF<sub>6</sub>(DMC/EC)/nanotubos de carbono: A) C-AL-PN-100 y B) C-AL-PN-200.

En la figura 4.17 se representan los valores de los coeficientes de difusión intrínsecos de los iones litio ( $\tilde{D}_{Li}$ ) en varios puntos del proceso de inserción de dicha especie en los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas de alúmina tanto de 100 (C-AL-PN-100), como de 200 nm de diámetro de poro (C-AL-PN-200). Es importante destacar la coincidencia entre los valores calculados a partir las dos técnicas de medida aplicadas (GITT y EIS), lo cual da validez tanto a la fiabilidad de las medidas efectuadas, como a los modelos utilizados. Se aprecia una diferencia de un orden de magnitud aproximadamente entre los valores correspondientes a C-AL-PN-100 ( $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s) y a C-AL-PN-200 ( $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s). Esta diferencia está de acuerdo con el hecho de que a igual velocidad aplicada al dispositivo, el material C-AL-PN-100 es capaz de insertar mayor cantidad de litio que el C-AL-PN-200 (§ 5.1.1.3).

La tabla 4.3 muestra los valores de  $\tilde{D}_{Li}$  encontrados en la literatura para materiales carbonosos preparados a partir de distintos precursores y aplicando diversos métodos de preparación. Se aprecian diferencias entre los valores observados para los distintos materiales lo que se atribuye por un lado, a la composición y características texturales y estructurales del sólido carbonoso y por otro lado, a la utilización de distintas técnicas de medida (Churikov e Ivanishev, 2003). También se observa que los  $\tilde{D}_{Li}$  obtenidos para los materiales C-AL-PN-100 y C-AL-PN-200 están dentro del intervalo de valores reflejados en dicha tabla. Cabe destacar que nanotubos de carbono preparados a 800-1000°C y utilizando acetileno como precursor carbonoso (Wang y col., 2003),

presentan valores del coeficiente de difusión de los iones litio del mismo orden de magnitud que los obtenidos para los nanotubos de carbono sintetizados en este trabajo, para haber sido preparados a una temperatura bastante inferior (650°C). Esto puede ser debido a la similitud tanto morfológica como estructural entre estos materiales.



**Figura 4.17.** Coeficientes de difusión intrínsecos de los iones litio ( $\tilde{D}_{Li}$ ) medidos en varios puntos del proceso de inserción de litio en los sólidos C-AL-PN-100: EIS (—●—) y GITT (—○—) y C-AL-PN-200: EIS (—■—) y GITT (—□—).

**Tabla 4.3** Coeficientes de difusión intrínsecos de los iones litio ( $\tilde{D}_{Li}$ ) para distintos materiales carbonosos descritos en la bibliografía y los preparados en este trabajo a partir de PAN crecido en membranas nanoporosas de alúmina (C-AL-PN-100 y C-AL-PN-200).

Tipo de material carbonoso	Precursor/material carbonoso	T <sub>carbonización</sub> / T <sub>grafitización</sub> (°C)	Técnica de medida	$\tilde{D}_{Li}$ (cm <sup>2</sup> /s)	Referencia
Fibras	Brea	900-3000	EIS	$10^{-7}$ - $10^{-9}$	Takami y col., 1995 Ohsaki y col., 1997
Coque	-	1600/1800	GITT	$10^{-9}$ - $10^{-13}$	Liu y Wu, 1996
Material carbonoso amorfo	Alcohol poli(furfurílico)	1100			
Mesofase carbonosa	-	1000			
Fibras	Brea	2800	PITT	$10^{-10}$ - $10^{-12}$	Uchida y col., 1996
Material carbonoso amorfo	Resina	1100	EIS	$10^{-5}$ - $10^{-8}$	Higuchi y col., 1997
	Brea de alquitrán	700/3000			
Material carbonoso amorfo	Brea de alquitrán	700/1100	PITT	$10^{-10}$	Aurbach y col., 2001
Nanotubos	Grafito	600 (CVD)	EIS	$10^{-23}$ - $10^{-25}$	Yang y Wu, 2001
Material carbonoso amorfo	Tolueno	950 (CVD)	PITT	$10^{-11}$	Churikov e Ivanischev, 2003
Nanotubos	Acetileno	800-1000 (CVD)	EIS	$10^{-8}$ - $10^{-10}$	Wang y col., 2003



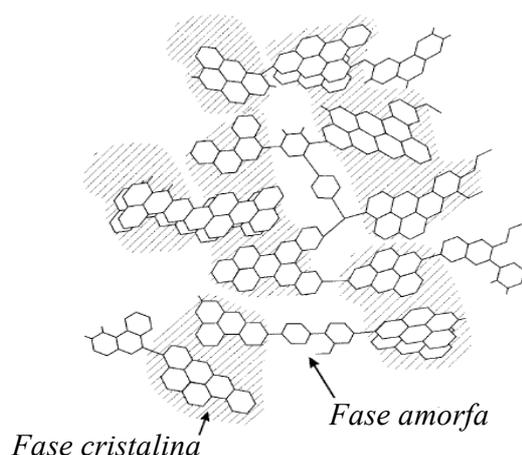
**CAPÍTULO 5**  
**APLICACIÓN EN**  
**DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS**



## 5.1 Electroodos de baterías recargables de ión litio basados en los materiales carbonosos

### 5.1.1 Estudio de la inserción electroquímica de litio mediante cronopotenciometría

Este estudio se ha centrado en los derivados carbonosos obtenidos en los distintos sólidos inorgánicos y a partir de los dos precursores empleados en este trabajo: el poliacrilonitrilo (PAN) y el propileno. Generalmente, los precursores orgánicos (polímeros e hidrocarburos) tratados a temperaturas inferiores a 1500°C van a dar origen a derivados carbonosos clasificados como materiales carbonosos no grafiticos o desordenados (Winter y col., 1998). Estos materiales están constituidos por dominios con estructura grafitica (fase cristalina), mezclados con dominios formados por capas de grafeno dispuestas sin orden definido (fase amorfa). Las capas de grafeno son estructuras aromáticas basadas en la condensación en un plano de anillos de carbono con hibridación  $sp^2$ . Los dominios con estructura grafitica van a estar a su vez constituidas por varias capas de grafeno apiladas de forma ordenada (Fig. 5.1).



**Figura 5.1.** Representación esquemática de la composición de un material carbonoso desordenado (adaptado de Winter y col., 1998).

El parámetro indicativo de la capacidad de inserción de litio que posee un material es la capacidad específica. Aplicando la técnica electroquímica conocida como cronopotenciometría (§ 2.2.2) se han obtenido los valores de la capacidad específica de inserción de litio en los nanocomposites carbono/arcilla, en sus derivados carbonosos y

en los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina usadas como plantilla. Como ya se manifestó anteriormente, estos experimentos se realizaron sobre una célula donde el material a caracterizar electroquímicamente actúa como electrodo positivo cuando se enfrenta al litio metálico (electrodo negativo), ambos separados por un disco de plástico que actúa como soporte del electrolito. Las condiciones experimentales utilizadas suponen la aplicación de densidades de corriente de 20 mA/g y 50 mA/g entre los límites de potencial de (0-3) V, hasta completar 3 ciclos completos de carga-descarga. Se han utilizado dos densidades de corriente distintas para comparar el comportamiento de los materiales al ser sometidos a alta (50 mA/g) y baja (20 mA/g) densidad de corriente.

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestra un resumen de los resultados de capacidad específica obtenidos para los distintos materiales carbonosos estudiados (nanocomposites y materiales carbonosos sin matriz inorgánica) al realizar 3 ciclos medidos por cronopotenciometría en distintas condiciones experimentales (20 y 50 mA/g, respectivamente) (Tabla 5.1).

Del análisis de estos datos, se pueden destacar varias características comunes a todos los materiales carbonosos estudiados:

- Se observa que cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada al sistema, menor es la capacidad específica obtenida. Este resultado es de esperar teniendo en cuenta que el valor de densidad de corriente aplicada determina la velocidad del experimento e influye directamente en el proceso de inserción. En consecuencia, a mayor densidad de corriente, el número de electrones que circulan por el circuito externo por unidad de tiempo es mayor y esto facilita la migración del litio de un electrodo al otro a través del electrolito. Sin embargo, su distribución en el nuevo material de electrodo no va a ser muy ordenada, lo que finalmente se traduce en una disminución de la capacidad de inserción.

**Tabla 5.1.** Valores de capacidad específica para distintos derivados carbonosos preparados en este trabajo, determinadas a partir de las 3 primeras descargas en experimentos de cronopotenciometría realizados utilizando una densidad de corriente de 20 mA/g entre 0 y 3 V.

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Tipo de muestra	Nombre de muestra	Capacidad específica (mAh/g)				
				1ª descarga			2ª descarga	3ª descarga
				Total	Irreversible	Reversible		
Propileno	Imogolita	Material carbonoso	C-IM-1	821	378	443	430	370
			C-IM-2	897	404	494	496	458
			C-IM-3	983	425	557	558	497
			C-IM-4	874	360	514	509	447
PAN	-	Material carbonoso	PAN750	755	343	411	373	329
	Imogolita	Nanocomposite	NANO-C-IM-PN	91	48	43	45	42
		Material carbonoso	C-IM-PN	1239	537	701	718	676
	Montmorillonita-Na	Nanocomposite	NANO-C-MT-PN	866	390	476	437	363
		Material carbonoso	C-MT-PN	988	387	601	571	524
	Sepiolita	Nanocomposite	NANO-C-SP-PN	386	237	148	158	128
			NANO-C-SIL-PN	97	113	16	32	27
		Material carbonoso	C-SP-PN	1114	530	584	550	507
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=100\text{nm}$	Material carbonoso	C-AL-PN-100	1657	867	790	924	800
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=200\text{nm}$		C-AL-PN-200	1158	637	521	576	514

**Tabla 5.2.** Valores de capacidad específica para distintos derivados carbonosos preparados en este trabajo, determinadas a partir de las 3 primeras descargas en experimentos de cronopotenciometría realizados utilizando una densidad de corriente de 50 mA/g entre 0 y 3 V.

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Tipo de muestra	Nombre de muestra	Capacidad específica (mAh/g)				
				1ª descarga			2ª descarga	3ª descarga
				Total	Irreversible	Reversible		
Propileno	Imogolita	Material carbonoso	C-IM-1	780	388	392	403	375
			C-IM-2	807	407	400	411	373
			C-IM-3	880	377	503	403	321
			C-IM-4	805	336	469	469	451
PAN	-	Material carbonoso	PAN750	692	349	343	341	320
	Imogolita	Nanocomposite	NANO-C-IM-PN	60	33	27	28	25
		Material carbonoso	C-IM-PN	1051	459	591	599	565
	Montmorillonita-Na	Nanocomposite	NANO-C-MT-PN	702	390	313	306	271
		Material carbonoso	C-MT-PN	770	358	412	383	341
	Sepiolita	Nanocomposite	NANO-C-SP-PN	264	175	89	105	92
			NANO-C-SIL-PN	74	61	13	23	18
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=100\text{nm}$	Material carbonoso	C-SP-PN	949	549	399	360	361
			C-AL-PN-100	1399	630	769	806	705
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=200\text{nm}$		C-AL-PN-200	954	492	463	472	420

- En todos los materiales estudiados se observa una pérdida de capacidad específica próxima al 50% entre la primera descarga y la primera carga del sistema. Este fenómeno, que es habitualmente observado en sistemas similares (capacidad específica irreversible), se atribuye a la formación de una capa de pasivación sobre la superficie del material de electrodo carbonoso. Se trata de la capa denominada SEI (§ 1.2.2.1). Por otro lado, es importante destacar que en los materiales estudiados pueden aparecer también otros factores que contribuyan a la irreversibilidad del proceso de inserción-desinserción electroquímica de litio. En el caso de los derivados de PAN, durante la etapa de estabilización se generan grupos -COOH y -OH y aunque una parte de los mismos desaparecen en forma de HCN, H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> durante el proceso de carbonización, podrían quedar restos de estos grupos en el material final que pueden ser susceptibles de interactuar con los iones litio inmovilizándolos (Fujimoto y col., 1995; Kim y col., 2005). Por otro lado, debe tenerse en cuenta que el litio es capaz de reaccionar con radicales libres presentes en los derivados carbonosos formando carburos de litio muy estables, que en ocasiones no se logran destruir durante el proceso de carga electroquímica del sistema (Wu y col., 1999).
  
- De este estudio se concluye que los materiales carbonosos “puros”, esto es, desprovistos de su matriz inorgánica (minerales de la arcilla y membranas nanoporosas de alúmina), presentan mayores capacidades para insertar litio que los correspondientes compuestos carbono/matriz porosa de que derivan. Este resultado es esperable dado el carácter aislante de la matriz inorgánica que supone un impedimento en el proceso de inserción de litio, tanto desde el punto de vista electrónico, como en la reducción de material de inserción en el sistema. En realidad, la fase activa (el material carbonoso) está diluida en una matriz inerte frente a la inserción de litio.
  
- Finalmente se observa que tanto en los experimentos realizados a 20 mA/g como en los realizados a 50 mA/g, los valores de la capacidad de inserción de litio de todos los materiales carbonosos, junto con los del nanocomposite

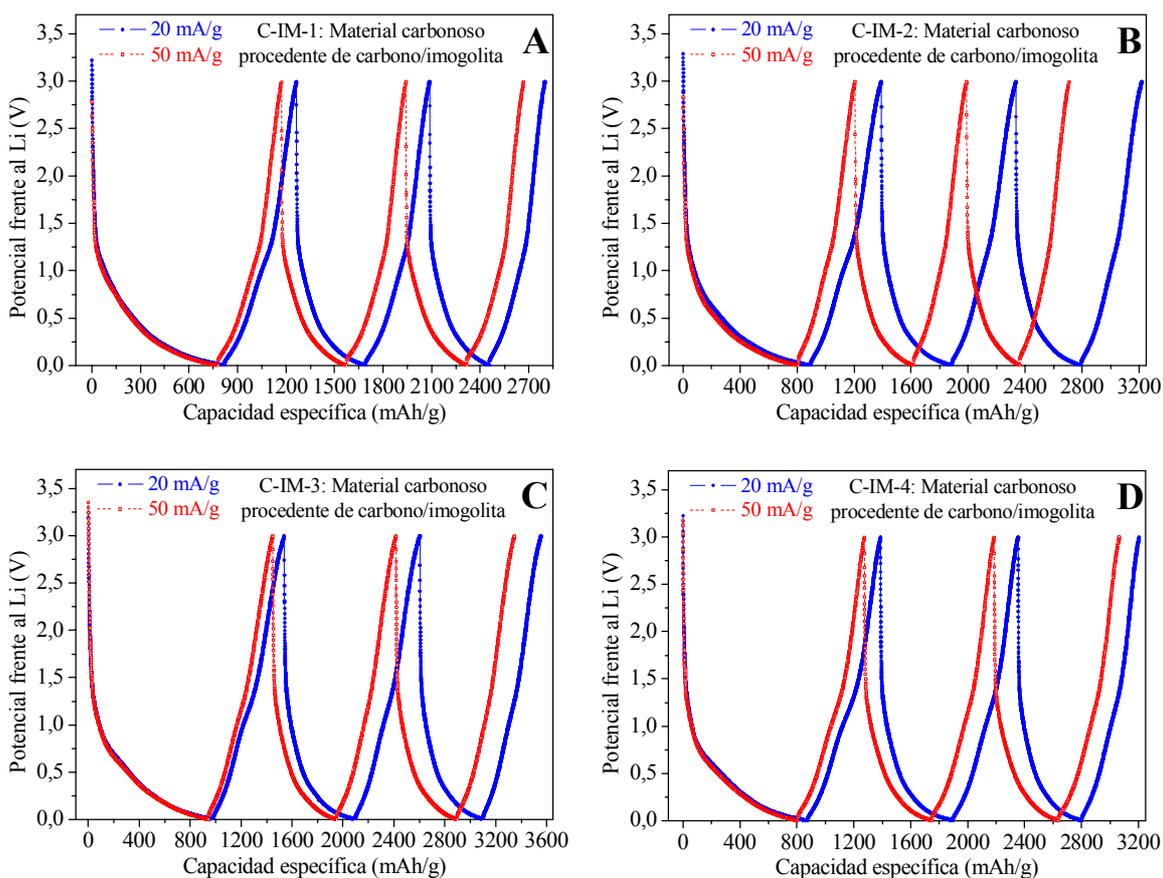
carbono/montmorillonita-Na, superan los valores determinados para el derivado carbonoso procedente del polímero aislado (PAN750), de lo que se concluye que los nuevos materiales carbonosos obtenidos al emplear diferentes matrices como plantilla (minerales de la arcilla y membranas nanoporosas de alúmina) poseen microestructuras que favorecen su efectividad como materiales de electrodo en baterías recargables de ión litio, en comparación con el derivado carbonoso procedente del polímero másico.

A partir de las curvas de carga-descarga obtenidas para cada uno de los materiales carbonosos preparados y teniendo en cuenta los distintos mecanismos de inserción reversible de litio posibles en materiales carbonosos (§ 1.2.2.1), es posible hacer un estudio comparativo del comportamiento de nuestros materiales como a continuación se describe.

#### **5.1.1.1 Inserción electroquímica de litio en materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno**

Los materiales carbonosos procedentes de los nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno (C-IM-1, C-IM-2, C-IM-3 y C-IM-4) presentan curvas de carga-descarga bastante similares entre sí (Fig. 5.2). Teniendo en cuenta lo descrito por otros autores (Sandí y col., 1999; Sandí, 2003) para materiales carbonosos preparados a partir de este precursor y utilizando sepiolita como plantilla, se comprueba que la forma de las curvas de inserción y desinserción de litio es similar a la obtenida aquí. Así, la curva correspondiente a la primera descarga se caracteriza por presentar un descenso rápido desde la aplicación de corriente a la batería hasta que ésta alcanza un potencial próximo a 1 V y a partir de ahí, la pendiente de la curva disminuye de forma gradual hasta la completa descarga de la misma (0 V) (Sandí, 2001). Esta forma de la curva es característica de materiales carbonosos amorfos obtenidos a partir de hidrocarburos usados como precursores carbonosos, los cuales poseen una estructura formada por sitios de inserción de litio no equivalentes, tanto geométrica como electrónicamente (Winter y col., 1998). Durante la primera descarga de la célula la

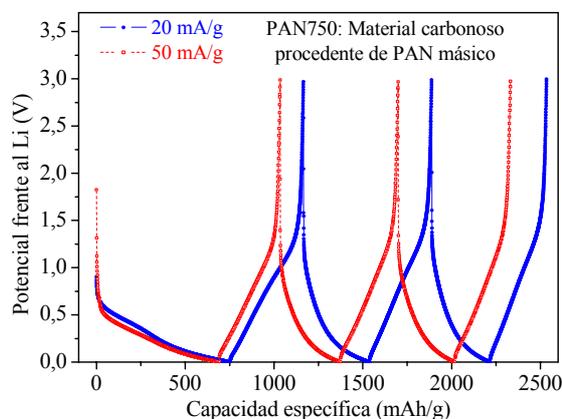
capacidad específica es mayor, ya que como se ha señalado, el litio insertado participa en la reacción de formación de la capa de pasivación sobre la superficie del material carbonoso. Los valores de capacidad específica obtenidos para las siguientes descargas, son bastante parecidos entre muestras preparadas en distintas condiciones experimentales (414-537 mA/g a 20 mA/g), aunque siempre inferiores a los encontrados para materiales carbonosos preparados a partir del mismo precursor pero usando sepiolita como plantilla (633 mAh/g a 18,6 mA/g) (Sandí y col., 1999). Es importante destacar que no se observa el fenómeno de histéresis entre las curvas de carga y descarga, es decir, los procesos de inserción y desinserción reversible del litio se producen en el mismo intervalo de potencial. Este comportamiento es característico de materiales carbonosos desordenados que además presentan bajo contenido en hidrógeno (Tabla 3.2).



**Figura 5.2.** Curvas de carga-descarga determinadas por cronopotenciometría (20 mA/g y 50 mA/g) en materiales carbonosos preparados sobre imogolita a partir de propileno y utilizando distintas condiciones experimentales (Tabla 3.1): A) C-IM-1, B) C-IM-2, C) C-IM-3 y D) C-IM-4.

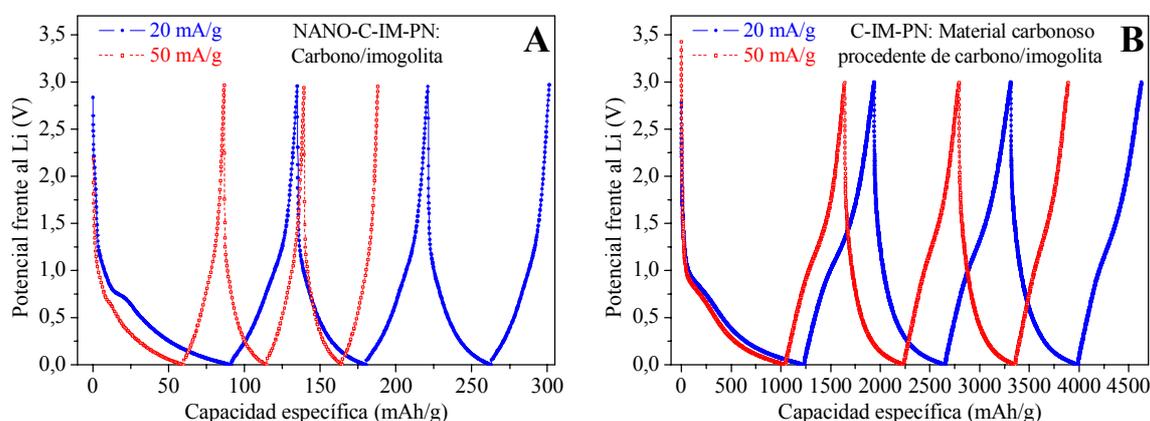
### 5.1.1.2 Inserción electroquímica de litio en materiales carbonosos derivados de nanocomposites carbono/arcilla preparados a partir de PAN

La gran mayoría de los materiales carbonosos estudiados en este trabajo han sido obtenidos a partir de poliacrilonitrilo, siendo importante por tanto evaluar sus características en comparación con un material carbonoso de referencia preparado directamente del polímero másico (PAN750). Las curvas de carga-descarga de este último material (Fig. 5.3) presentan una caída rápida del potencial durante los primeros segundos de la primera descarga, seguida de un descenso gradual del potencial de la célula en función del tiempo, desde 0,6 V hasta 0 V. Este tipo de comportamiento en la inserción de litio es característico de materiales carbonosos desordenados (Winter y col., 1998). Como ya se mencionó anteriormente, la capacidad de irreversibilidad es debida principalmente a la formación de una capa de pasivación sobre el electrodo de material carbonoso por la descomposición del electrolito producida durante el primer ciclo de descarga. Por otro lado, también se observa un fenómeno de histéresis entre las curvas de carga y descarga, es decir, mientras que la inserción de litio se produce a potenciales inferiores a 0,6 V durante la descarga, la inserción de litio tiene lugar durante la carga, en un intervalo de potencial entre 0 V y 1,2 V aproximadamente. Como ya se señaló anteriormente (1.2.2.1), este fenómeno es atribuible al alto contenido en hidrógeno y nitrógeno presentes, tanto en el material carbonoso, como en el precursor del cual procede.



**Figura 5.3.** Curvas de carga-descarga determinadas por cronopotenciometría (20 mA/g y 50 mA/g) en el material carbonoso obtenido a partir de PAN (PAN750).

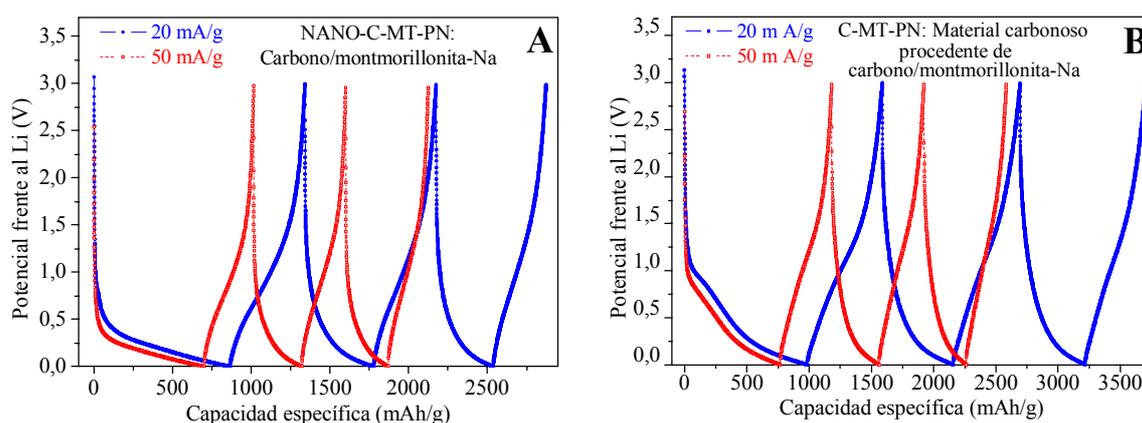
Los nanocomposites carbono/arcilla muestran peor comportamiento frente a la inserción de litio, debido al menor contenido en carbono de los mismos. Así, por ejemplo, el nanocomposite carbono/imogolita (NANO-C-IM-PN) preparado a partir de PAN/imogolita presenta sólo un 4,37% de carbono. Este hecho junto con el carácter aislante de la imogolita, son determinantes de la baja capacidad de inserción de litio, como se observa en las curvas de carga y descarga (Fig. 5.4.A). El material carbonoso de aspecto fibroso (C-IM-PN) obtenido a partir de este nanocomposite presenta mayor conductividad ( $5,43 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) y además una alta superficie específica ( $484 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y microporosidad ( $0,191 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), mostrando mejores propiedades para la inserción de litio (Tablas 5.1 y 5.2). En las curvas correspondientes al primer ciclo de descarga de este material se observa un hombro a un potencial próximo a 0,8 V, característico de la formación de la capa de pasivación. Asimismo, a potenciales inferiores a 0,3 V se observa una notable disminución en la pendiente de la curva, debido a que es en esta zona donde se producen los procesos de intercalación y de inserción reversible de litio (Fig. 5.4.B). Se observa histéresis entre las curvas de carga y descarga, lo que nuevamente viene justificado por el alto contenido en nitrógeno e hidrógeno de este material (Tabla 3.4), así como a la importante presencia de microporos.



**Figura 5.4.** Curvas de carga-descarga determinadas por cronopotenciometría (20 mA/g y 50 mA/g) en: A) el nanocomposite carbono/imogolita preparado a partir de PAN (NANO-C-IM-PN) y B) el material carbonoso fibroso resultante tras eliminar la matriz inorgánica (C-IM-PN).

Se observa que las curvas de carga-descarga del nanocomposite carbono/montmorillonita-Na (Fig. 5.5.A) se asemejan a la del derivado carbonoso PAN750 (Fig. 5.3). Esto se explica teniendo en cuenta que dicho nanocomposite contiene un exceso de material carbonoso que aparece recubriendo la superficie externa

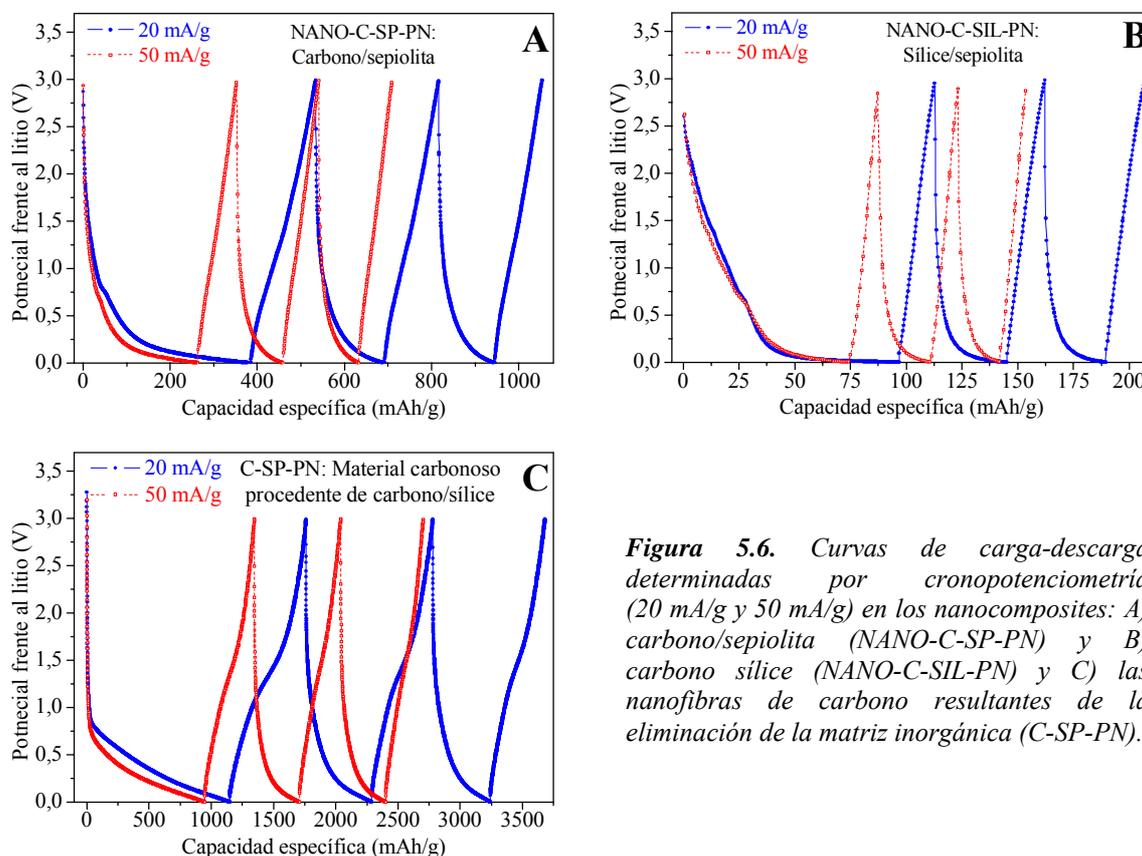
del mismo. Se observa como al comienzo de la primera descarga se produce una caída rápida del potencial hasta 0,6 V y desde este punto hasta la descarga total de la batería la curva disminuye gradualmente, siendo en este intervalo de potencial donde se produce la formación de la capa de pasivación sobre el material carbonoso, seguida del proceso de inserción reversible de litio. Sin embargo, en la curva correspondiente a la primera descarga del derivado carbonoso laminar (C-MT-PN) una vez eliminada la arcilla, se observa en el intervalo entre 1 V y 0 V, un hombro atribuido a la formación de la capa de pasivación (a unos 0,9 V), seguido de un descenso gradual del potencial en función del tiempo hasta llegar a 0 V. Es en este último intervalo en el que debe producirse la inserción de litio en un material carbonoso más heterogéneo, constituido por partículas asociadas al derivado carbonoso que proviene del PAN intercalado en la arcilla y al material carbonoso generado a partir del exceso de PAN existente en el nanocomposite inicial (a potenciales inferiores a 0,6 V) (Fig. 5.5.B). Como ya se dijo anteriormente, esta forma de la curva es característica de estructuras formadas por sitios de inserción de litio no equivalentes, tanto geométrica como electrónicamente (Winter y col., 1998). Al igual que en el caso del material carbonoso PAN750, estas curvas también muestran histéresis entre la carga y la descarga, debido probablemente a la existencia de funciones orgánicas conteniendo hidrógeno y nitrógeno (Tabla 3.6).



**Figura 5.5.** Curvas de carga-descarga determinadas por cronopotenciometría (20 mA/g y 50 mA/g) en: A) el nanocomposite carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN) y B) el material carbonoso laminar resultante tras eliminar la matriz inorgánica (C-MT-PN).

De la comparación de las curvas de carga-descarga correspondientes a los nanocomposites carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN) y carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN), frente a las de las nanofibras de carbono resultantes tras la

completa eliminación de la matriz inorgánica (C-SP-PN) (Fig. 5.6), se comprueba la mayor capacidad de inserción de las nanofibras de carbono frente a los nanocomposites que contienen sólido inorgánico (Tabla 5.1, 5.2).



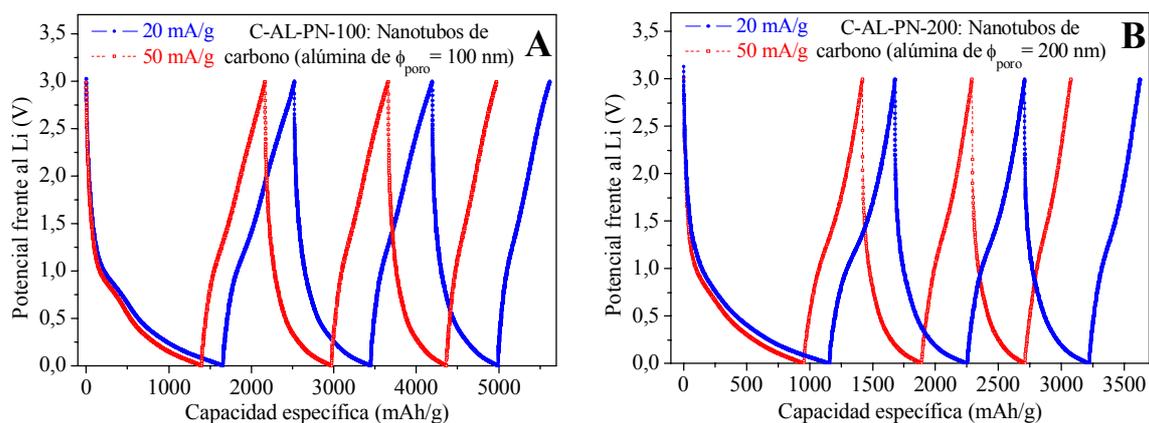
**Figura 5.6.** Curvas de carga-descarga determinadas por cronopotenciometría (20 mA/g y 50 mA/g) en los nanocomposites: A) carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN) y B) carbono sílice (NANO-C-SIL-PN) y C) las nanofibras de carbono resultantes de la eliminación de la matriz inorgánica (C-SP-PN).

El nanocomposite carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN) presenta una curva de carga-descarga similar a la del nanocomposite carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN), aunque su capacidad de inserción de litio es bastante menor, lo que podría deberse al menor contenido porcentual en PAN que contiene el nanocomposite de partida (Fig. 5.6.A). Por otro lado, el material carbono/sílice (NANO-C-SIL-PN), a pesar de su alto valor de superficie específica ( $240 \text{ m}^2/\text{g}$ ), no tiene apenas capacidad para insertar litio, lo cual podría atribuirse al bajo valor de conductividad que posee este material ( $1,45 \cdot 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Tras eliminar los restos silícicos del nanocomposite carbono/sílice, se obtiene un material constituido por nanofibras de carbono que poseen gran capacidad para insertar litio, sobre todo si este proceso se realiza a baja velocidad de inserción (547 mAh/g a 20 mA/g). En estos materiales, las curvas de carga-descarga muestran una caída rápida del potencial hasta unos 0,7 V durante el primer ciclo de descarga, seguida de un descenso gradual del potencial hasta la total descarga de la

batería (Fig. 5.6). Tanto las nanofibras como los nanocomposites presentan fenómenos de histéresis entre las curvas de carga y descarga, siendo este efecto más marcado en el caso de las nanofibras de carbono, lógicamente por ser prácticamente todo fase activa (Tabla 3.8).

### 5.1.1.3 Inserción electroquímica de litio en nanotubos de carbono crecidos en membranas nanoporosas de alúmina

Con respecto a la capacidad de inserción de litio de los sólidos carbonosos C-AL-PN-100 y C-AL-PN-200 preparados en las membranas nanoporosas de alúmina, se ha comprobado que los nanotubos de carbono todavía incorporados en la matriz de alúmina no presentan capacidad de ciclado (capacidad específica inferior a 10 mAh/g), ya que la masa de alúmina presente en el material es muy alta. Tras la eliminación de la membrana de alúmina, las medidas de cronopotenciometría se pueden realizar sobre los nanotubos de carbono resultantes sin necesidad de agregar ningún aditivo para mejorar la conductividad, obteniéndose un comportamiento de ciclabilidad bastante bueno. Los mejores resultados corresponden a los nanotubos de carbono sintetizados a partir de membranas de alúmina de 100 nm de poro (C-AL-PN-100), en los que la capacidad específica es extraordinariamente elevada (hasta 1657 mA/g en el primer ciclo), superando la de cualquier otro de los materiales preparados en este trabajo. En las curvas de carga-descarga (Fig. 5.7) se observa como en la primera descarga, el potencial cae rápidamente hasta 0,9 V aproximadamente. A este valor se observa el hombro que se atribuye a la formación de la capa de pasivación sobre la superficie del electrodo carbonoso. A potenciales entre 0,6 V y 0 V la curva desciende de forma gradual debido al proceso de inserción reversible de litio (Fig. 5.7). Como en casos anteriores, al haberse usado PAN como precursor carbonoso y debido a su alto porcentaje de hidrógeno y nitrógeno (Tabla 3.10), se aprecia la existencia de histéresis entre las curvas de carga y descarga.



**Figura 5.7.** Curvas de carga-descarga determinadas por cronopotenciometría (20 mA/g y 50 mA/g) en nanotubos de carbono obtenidos a partir de PAN usando como plantilla membranas de alúmina con poros de: A) 100 (C-AL-PN-100) y B) 200 nm (C-AL-PN-200) de diámetro.

#### 5.1.1.4 Comparación de las propiedades de inserción electroquímica de los materiales carbonosos estudiados en este trabajo con las encontradas en la literatura

Se han comparado las propiedades de inserción de litio de los materiales carbonosos sintetizados en este trabajo con los resultados obtenidos anteriormente por otros autores (Tabla 5.3). De esta comparativa se deduce que los sólidos carbonosos preparados a partir del silicato taeniolita (Duclaux y col., 1999; Duclaux y col., 2000), muestran una capacidad de inserción de litio que es solamente comparable a la presentada por el material carbonoso procedente del nanocomposite PAN/imogolita (C-IM-PN), estando próxima también a la de los nanotubos de carbono (C-AL-PN-100) preparados a partir de membranas de alúmina con poros de 100 nm de diámetro (Tablas 5.1 y 5.2). Sin embargo, cabe señalar que los primeros se ciclaron a una intensidad de corriente mucho menor (10 mA/g), por lo que los valores de capacidad específica determinados en este caso deben de ser un poco mayores que los esperables si se hubieran obtenido a 20 ó 50 mA/g, como en nuestro estudio. Cuando se comparan los resultados de materiales carbonosos preparados a partir de propileno, se observa que el sólido carbonoso obtenido a partir de sepiolita utilizando propileno como precursor (Sandí y col., 1999) presenta un mayor valor de capacidad de inserción de litio (Tabla 5.3), en comparación con los aquí preparados a partir de imogolita (Tabla 5.1). Esto indica que la naturaleza de la matriz plantilla influye en las características del material carbonoso formado,

determinando variaciones en sus propiedades texturales y de conductividad que consecuentemente modifican su capacidad para insertar litio. Asimismo, las capacidades de inserción de litio de los nanotubos de carbono preparados en una membrana de nanoporosa de alúmina de 100 nm de diámetro de poro utilizando propileno como precursor (Frackowiak y Béguin, 2002) o PAN (este trabajo), son bastante similares (Tablas 5.1, 5.3).

**Tabla 5.3.** Datos bibliográficos de la capacidad específica de inserción de litio de materiales carbonosos preparados a partir de distintos sólidos plantilla y utilizando diferentes precursores carbonosos (temperatura final de carbonización de 700-800 C°).

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Condiciones experimentales	Capacidad específica reversible (mAh/g)	Referencia
Pireno	Taeniolita	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (1:1) 10mA/g	775	Duclaux y col., 2000
Azul de indiano			825	Duclaux y col., 1999
Safranina			900	Duclaux y col., 2000
Pireno	Montmorillonita pilareada	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (3:7)	700-825	Sandí y col., 1996
Propileno	Sepiolita	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (1:1) 18,6 mA/g	650-700	Sandí y col., 1999
Propileno	Alúmina porosa (φ=100 nm)	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (1:1) 20 mA/g	700	Frackowiak y Béguin, 2002
PAN	Imogolita	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (1:1) 20 mA/g	698	Este trabajo
PAN	Alúmina porosa (φ=100 nm)	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (1:1) 20 mA/g	838	Este trabajo

Por otro lado, cabe destacar que todos los materiales carbonosos obtenidos a partir de PAN en este trabajo (Tablas 5.1 y 5.2) presentan una capacidad de inserción de litio mayor que la de otros sólidos carbonosos procedentes del mismo polímero que se encuentran en la literatura (Tabla 5.4). Por tanto, es muy posible que el sólido inorgánico aquí empleado actúe de modo que los derivados carbonosos resultantes presenten no sólo distinta morfología, sino otras características (estructurales, de conductividad, etc.) que influyan significativamente en su funcionamiento como material de electrodo en la inserción de litio.

**Tabla 5.4.** Datos bibliográficos de la capacidad específica de inserción de litio determinada a diferente intensidad de corriente, de materiales carbonosos preparados a partir de PAN a distintas temperaturas de carbonización.

Material carbonoso	T <sub>carbonización</sub> (°C)	Intensidad de corriente	Capacidad específica reversible (mAh/g)	Referencia
Material carbonoso poroso	700	10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	250	Schwarzenberg y Wuckel, 1991
Fibras	-	C/20	175	Yazami y col., 1994
Fibras	1000	10 mA/g	350	Iijima y col., 1995
Material carbonoso amorfo	800	24,8 mA/g	340	Jung y col., 1997
Material carbonoso amorfo	600	0,20 mA/cm <sup>2</sup>	426	Wu y col., 1998
Fibras	700	25 mA/g	190	Lee y col., 2001
Material carbonoso amorfo	900	25 mA/g	200-250	Kim y col., 2005
Material carbonoso fibroso	750	20 mA/g	698	Este trabajo
Nanofibras	650	20 mA/g	838	Este trabajo

En resumen, según los resultados obtenidos tras estudiar la capacidad de inserción de litio en los materiales carbonosos preparados en este trabajo, se llega a la conclusión de que los materiales con mayor eficacia para aplicaciones como materiales de electrodo en baterías recargables de ión litio son los nanotubos de carbono procedentes de membranas nanoporosas de alúmina, especialmente las de menor diámetro de poro (100 nm) (C-AL-PN-100). Además, estos materiales presentan la ventaja de que no necesitan aditivos para conformarse como electrodo. El material carbonoso fibroso derivado de los nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de PAN (C-IM-PN), también es un buen candidato como material de electrodo negativo en baterías recargables de ión litio ya que presenta buenas propiedades de conductividad, porosidad y superficie específica, si bien su preparación requiere un buen control de las condiciones experimentales para asegurar una total desgasificación del sólido inorgánico utilizado como plantilla.

### 5.1.2 Estudio de la inserción electroquímica de litio en los materiales carbonosos mediante ciclovoltagrametría

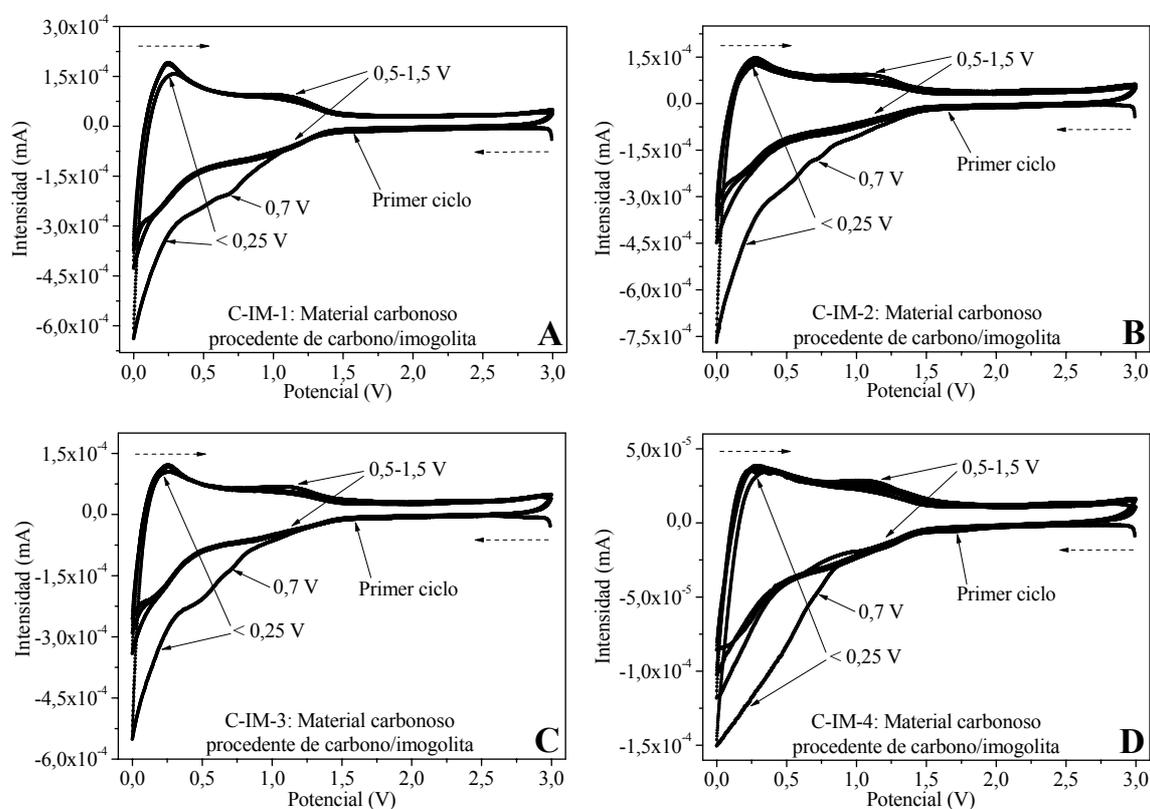
La ciclovoltagrametría o voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que se basa en la medida de la intensidad de corriente (o alternativamente el potencial) de un sistema electroquímico, en función de la variación del potencial (o de la intensidad de corriente) entre dos límites determinados por las características de dicho sistema (§ 2.2.2). En este apartado se presenta un estudio ciclovoltagramétrico realizado sobre diversos dispositivos electroquímicos basados en un electrodo de litio, enfrentado a un electrodo fabricado con los materiales carbonosos preparados en este trabajo. Experimentalmente, se han determinado 4 ciclos seguidos de ciclovoltagrametría aplicada a cada uno de los dispositivos, efectuando barridos lineales de potencial de  $40 \mu\text{V/s}$  desde 3 V a 0 V (proceso de inserción de litio) y de 0 V a 3 V (proceso de desinserción de litio). Esta velocidad de barrido equivale a un tiempo de descarga o carga del sistema de 21 horas aproximadamente.

Como característica común, todos los ciclovoltagramas obtenidos en los dispositivos construidos, tanto con los nanocomposites carbono/arcilla, como con sus derivados carbonosos y también con los nanotubos de carbono preparados en las membranas de alúmina, poseen un pico catódico más o menos intenso a un potencial de 0,6 a 0,7 V, el cual se atribuye a la descomposición del electrolito y a la formación de la capa de pasivación en la interfase electrodo carbonoso/electrolito. Dicho proceso es irreversible y por eso el pico sólo aparece durante el primer ciclo. Además, pueden observarse otros picos y hombros los cuales se asocian con los procesos de inserción y desinserción de litio que pueden ocurrir por distintos mecanismos según el material carbonoso.

Es conocido que los materiales carbonosos con alto grado de grafitización presentan ciclovoltagramas con una serie de picos bien definidos durante el proceso de intercalación de litio, que corresponden a distintos estados o fases de litio intercalado entre las láminas de grafeno (Aurbach y col., 1999). Los materiales estudiados en este trabajo poseen un bajo grado de grafitización, por lo que su voltamperograma no

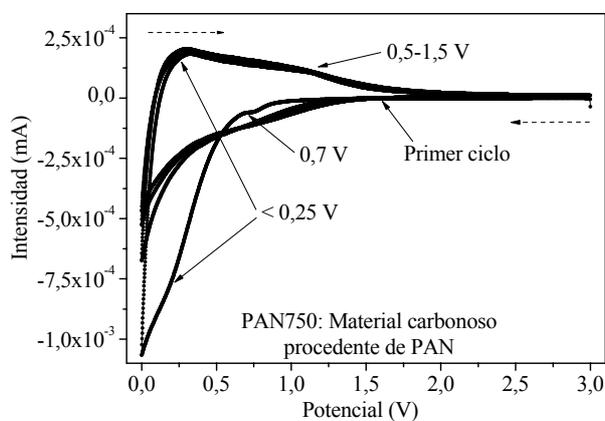
presenta cambios bruscos de la intensidad en función del potencial, observándose solamente algún pico u hombro poco intenso en determinadas zonas.

Los ciclovoltamperogramas correspondientes a los sólidos carbonosos derivados de los nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno, presentan perfiles bastante similares entre sí (Fig. 5.8). Además del pico catódico a 0,7 V correspondiente a la capa de pasivación en la interfase carbono/electrolito, a potenciales inferiores a 0,25 V se observa un pico en la zona anódica y un hombro en la zona catódica (señalados en el figura 5.8). Este comportamiento se asocia a un proceso de intercalación reversible de litio en la estructura carbonosa de acuerdo con observaciones de otros autores en ese mismo intervalo (Sato y col., 1999). A potenciales entre 0,5 V y 1,5 V aproximadamente, se observan picos anchos tanto en la zona anódica como en la catódica que se han atribuido a procesos de inserción reversible de litio mediante mecanismos diferentes al de intercalación, como por ejemplo la inserción de litio en la superficie y extremos de las capas de grafeno.



**Figura 5.8.** Curvas de ciclovoltamperometría ( $40\ \mu\text{V/s}$ ,  $3\text{-}0\ \text{V}$ ) obtenidas para los materiales carbonosos derivados de los nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de propileno: A) C-IM-1, B) C-IM-2, C) C-IM-3 y D) C-IM-4.

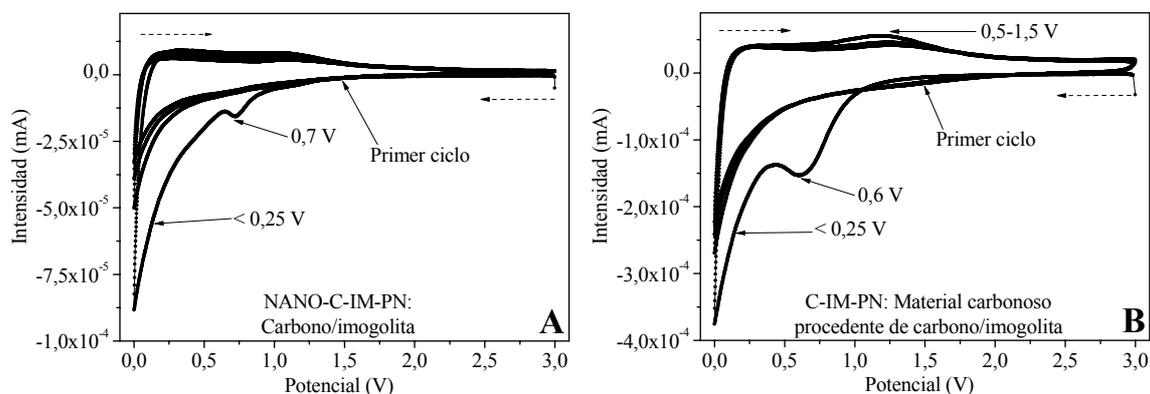
Dado que el resto de los materiales carbonosos preparados en este trabajo han sido obtenidos a partir de PAN como precursor, primeramente se ha procedido al estudio ciclovoltamperométrico del derivado carbonoso preparado a partir de PAN másico. La curva ciclovoltamperométrica (Fig. 5.9) muestra los mismos picos descritos anteriormente para los materiales carbonosos procedentes de los nanocomposites carbono/imogolita (C-IM-1, C-IM-2, C-IM-3 y C-IM-4), aunque con algunas diferencias. El hombro catódico a potenciales inferiores a 0,25 V no se llega a observar claramente y el correspondiente pico anódico no es tan intenso como en el caso del derivado carbonoso procedente del propileno, hechos que se pueden atribuir a la menor capacidad de inserción de litio que posee este sistema, de acuerdo con el estudio realizado anteriormente (§ 5.1.1). A potenciales superiores a 0,5 V apenas se observan picos en la parte catódica, mientras que en la parte anódica se observa un pico muy poco intenso entre 0,5 y 1,5 V, debido a la desinserción de litio. Nuevamente este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta la histéresis observada en las curvas carga-descarga del sistema (Fig. 5.3).



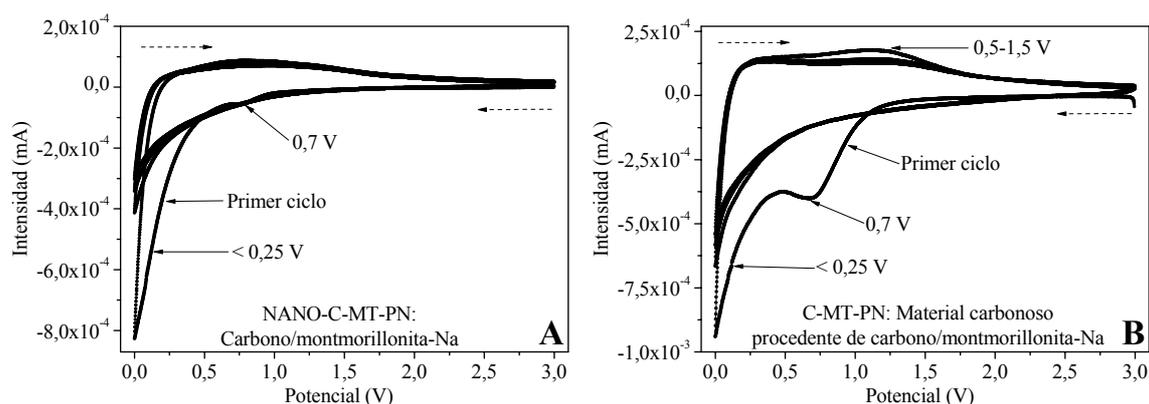
**Figura 5.9.** Curvas de ciclovoltamperometría ( $40 \mu\text{V/s}$ ,  $3-0 \text{ V}$ ) obtenidas para el material carbonoso preparado a partir de poliacrilonitrilo (PAN750).

Los ciclovoltamperogramas correspondientes a los nanocomposites carbono/arcilla preparados a partir de PAN, así como los de sus derivados carbonosos tras eliminar la matriz inorgánica, presentan un perfil similar entre sí con pequeñas diferencias (Fig 5.10-5.12). Como ya se ha señalado, en todos ellos se observa el pico a 0,6-0,7 V asociado al proceso irreversible de pasivación de la interfase electrodo carbonoso/electrolito sólo en el primer ciclo. En los nanocomposites carbono/arcilla este

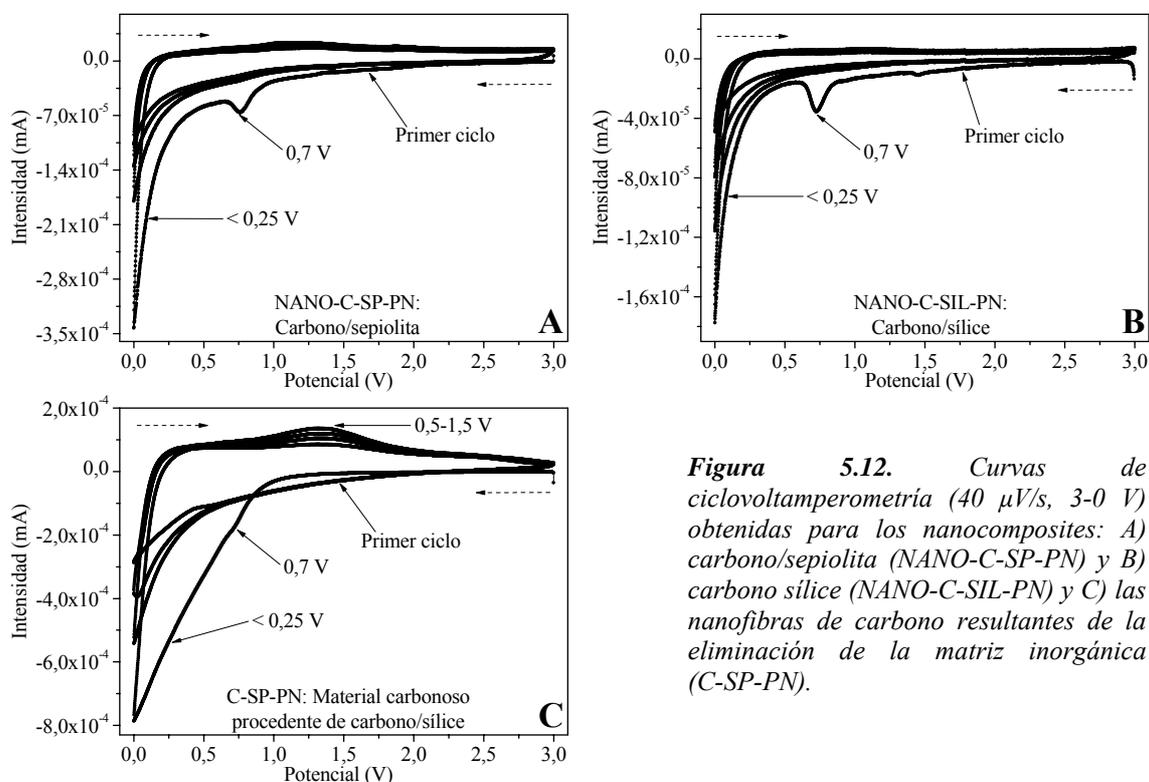
pico presenta una intensidad menor que en el caso de los materiales carbonosos sin matriz arcillosa. Algunos autores piensan que la intensidad de este pico es proporcional al grado de grafitización del material objeto de estudio (Ma y col., 1996), aunque en nuestro caso la menor intensidad podría estar relacionada con el menor porcentaje de carbono en las muestras de los nanocomposites. Por otro lado, no se observa ningún hombro catódico a potenciales inferiores a 0,25 V, si bien es en este intervalo de potencial donde la curva desciende rápidamente alcanzando los mayores valores de intensidad catódica. Debe destacarse que los materiales carbonosos desprovistos de la matriz arcillosa presentan una intensidad catódica mayor que los nanocomposites carbono/arcilla, hecho que corrobora la menor capacidad de estos últimos para insertar litio. En la zona anódica no se observan picos a potenciales inferiores a 0,25 V, sin embargo, sí se observa un pico a potenciales entre 0,5 V y 1,5 V, atribuido al proceso de desinserción de litio. Este pico presenta una mayor intensidad en el caso de los materiales carbonosos libres de la matriz inorgánica, característica que de nuevo está directamente relacionada con la mayor capacidad de inserción de litio de los mismos. Además, se observan fenómenos de histéresis entre las curvas de carga y descarga galvanostática, ya que la inserción de litio no se produce en el mismo intervalo de potencial que la desinserción, como ya se vio en la sección § 5.1.1.2 (Fig. 5.4-5.6). El mayor aumento de la intensidad catódica a potenciales inferiores a 0,25 V y el pico anódico a potenciales entre 0,5 y 1,5 V reflejan este fenómeno de histéresis atribuible al contenido en hidrógeno y nitrógeno, como se ha señalado anteriormente.



**Figura 5.10.** Curvas de ciclo voltamperometría ( $40\ \mu\text{V/s}$ ,  $3-0\ \text{V}$ ) obtenidas para: A) el nanocomposite carbono/imogolita preparado a partir de PAN (NANO-C-IM-PN) y B) el material carbonoso fibroso resultante tras eliminar la matriz inorgánica (C-IM-PN).



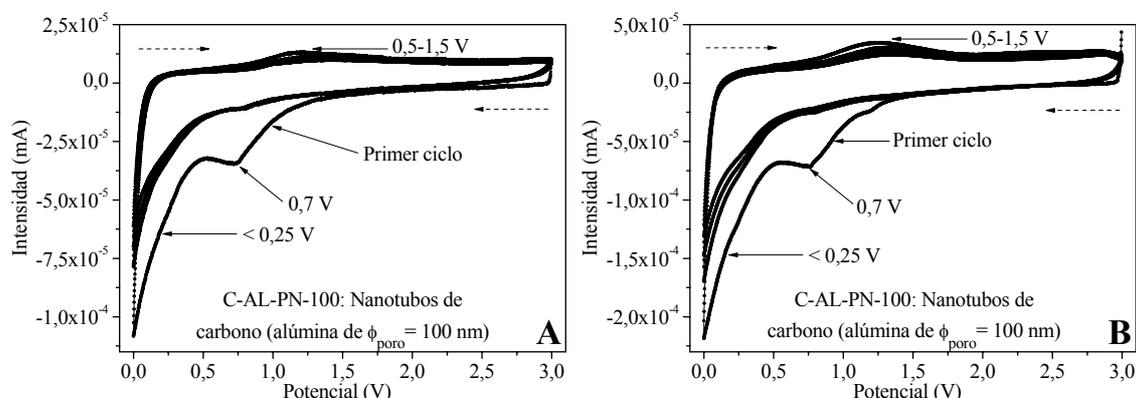
**Figura 5.11.** Curvas de ciclovoltamperometría ( $40 \mu\text{V/s}$ ,  $3-0 \text{ V}$ ) obtenidas para: A) el nanocomposite carbono/montmorillonita-Na (NANO-C-MT-PN) y B) el material carbonoso lamnar resultante tras eliminar la matriz inorgánica (C-MT-PN).



**Figura 5.12.** Curvas de ciclovoltamperometría ( $40 \mu\text{V/s}$ ,  $3-0 \text{ V}$ ) obtenidas para los nanocomposites: A) carbono/sepiolita (NANO-C-SP-PN) y B) carbono sílice (NANO-C-SIL-PN) y C) las nanofibras de carbono resultantes de la eliminación de la matriz inorgánica (C-SP-PN).

Los ciclovoltamperogramas de los nanotubos de carbono preparados en los poros de las membranas de alúmina presentan de nuevo un aspecto muy similar entre sí (Fig. 5.13). Como en el caso de los materiales carbonosos anteriormente descritos, en el primer ciclo se observa a  $0,7 \text{ V}$  el pico correspondiente a la formación de la capa de pasivación en la interfase carbono/electrolito. La mayor capacidad de estos materiales para insertar litio se aprecia en la aparición mucho más clara del hombro catódico a  $0,25 \text{ V}$  y del pico anódico a potenciales entre  $0,5$  y  $1,5 \text{ V}$ . Esta diferencia en el potencial en que aparecen los picos anódicos y catódicos se relaciona con el fenómeno de histéresis explicado anteriormente, el cual es especialmente visible en los materiales carbonosos

derivados de precursores orgánicos como el PAN, debido a su apreciable contenido en nitrógeno e hidrógeno.



**Figura 5.13.** Curvas de ciclovoltamperometría ( $40 \mu\text{V/s}$ ,  $3-0 \text{ V}$ ) obtenidas para los nanotubos de carbono obtenidos a partir de PAN usando como plantilla membranas de alúmina con poros de: A) 100 (C-AL-PN-100) y B) 200 nm (C-AL-PN-200) de diámetro.

## 5.2 Aplicación de los materiales carbonosos como electrodos en supercondensadores

Tanto para preparar los electrodos como para realizar el ensamblado de una célula electroquímica con el fin de que funcione como un supercondensador se siguen los mismos pasos ya explicados anteriormente (§ 2.3). En este estudio se han empleado como materiales de electrodo los materiales carbonosos nanoestructurados, cuya síntesis se ha realizado a partir de distintos sólidos inorgánicos usados como plantilla (minerales de la arcilla y membranas nanoporosas de alúmina) (Capítulo 3). Igualmente, se ha utilizado el material carbonoso preparado a partir de PAN másico, eligiendo como electrolito una sal de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) disuelta en carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etileno (EC) al 50%.

Los dispositivos electroquímicos construidos han sido sometidos a experimentos basados en tres técnicas electroquímicas cuyos principios básicos se detallan en el Anexo I y que permiten deducir la capacidad tanto del sistema, como de cada uno de los materiales de electrodo: ciclovoltamperometría (CV), cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los experimentos han sido realizados uno a continuación del otro sobre la misma muestra, aplicando los siguientes parámetros:

- **Ciclovoltamperometría:** 10 ciclos con barridos de potencial entre 0 y 2,5 V a una velocidad de barrido de 5 mV/s.
- **Cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática):** 10 ciclos aplicando una determinada intensidad de corriente en un intervalo de potencial entre 0 y 2,5 V. Dado que estas técnicas electroquímicas están relacionadas entre sí, la corriente aplicada corresponde al valor medido en el experimento previo de ciclovoltamperometría.
- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS):** aplicando una señal sinusoidal de potencial de 10 mV de amplitud en un intervalo de frecuencia entre 100 KHz y 1 mHz sobre el supercondensador descargado (0 V).

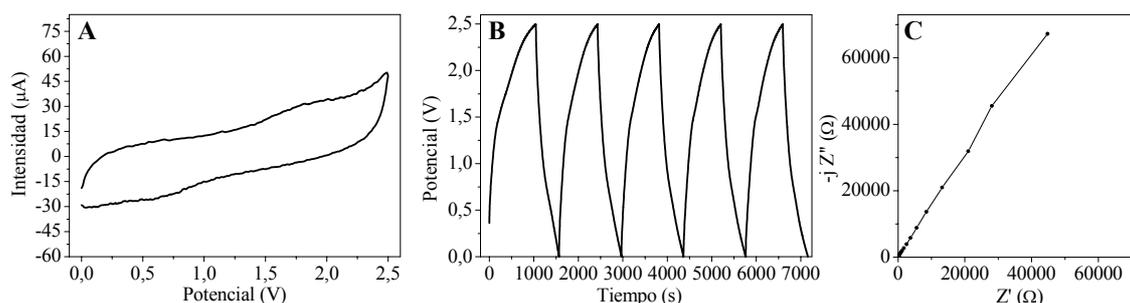
Dado que las mayores capacidades medidas en supercondensadores corresponden a dispositivos que usan electrolitos acuosos (disoluciones concentradas de KOH ó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), los primeros ensayos se realizaron utilizando este tipo de electrolitos. El problema surgió al intentar medir sistemas basados en materiales carbonosos procedentes de membranas nanoporosas de alúmina, ya que los electrodos se deshacían al entrar en contacto con el electrolito, debido a la disolución en medio básico de restos de alúmina que pudieran estar asociados a los nanotubos y el dispositivo daba medidas erróneas. Para evitar esto y poder comparar los resultados obtenidos para todos los materiales carbonosos sintetizados en este trabajo, se decidió usar un electrolito orgánico que es el mismo utilizado en el caso de las baterías de litio (MERCK 30), compuesto de LiPF<sub>6</sub> disuelto en una mezcla de DMC y EC al 50%.

En la tabla 5.5 se presentan los valores de capacidad específica obtenidos para los supercondensadores construidos con cada uno de los materiales carbonosos estudiados, aplicando las distintas técnicas electroquímicas de medida (CV, carga-descarga galvanostática y EIS). En general, se observa una buena concordancia entre los datos determinados con cada una de las estas técnicas electroquímicas.

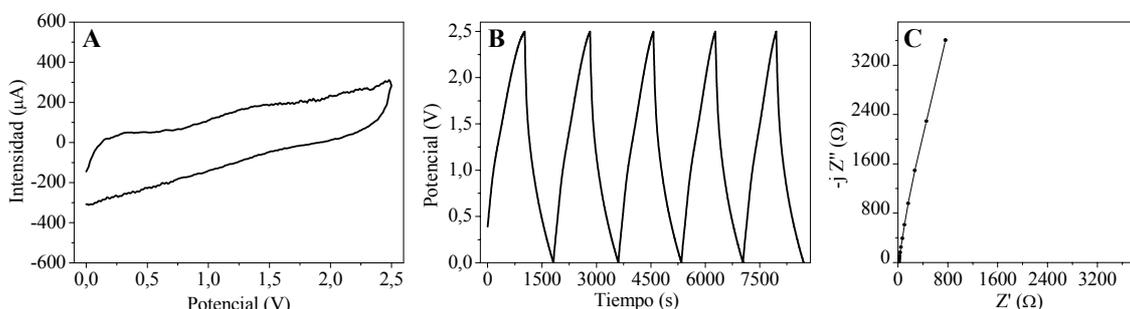
**Tabla 5.5.** Capacidades específicas de electrodo de supercondensadores construidos con los materiales carbonosos preparados, deducidas de las tres técnicas electroquímicas aplicadas (§ Anexo II): ciclovoltamperometría (CV), carga-descarga galvanostática y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Nombre de muestra	Capacidad específica de electrodo (F/g)			
			CV	Carga-descarga galvanostática	EIS	Valor medio
Propileno	Imogolita	C-IM-1	16,7	20,2	23,3	20,1
		C-IM-2	31,1	31,4	29,4	30,6
		C-IM-3	23,0	23,5	24,2	23,6
		C-IM-4	18,6	26,4	31,2	25,4
		C-IM-PN	9,4	11,5	12,0	11,0
PAN	-	PAN750	2,3	2,6	1,3	2,1
	Montmorillonita-Na	C-MT-PN	16,4	22,2	28,7	22,4
	Sepiolita	C-SP-PN	51,6	50,4	48,7	50,2
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=100\text{nm}$	C-AL-PN-100	62,2	61,8	64,2	62,7
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=200\text{nm}$	C-AL-PN-200	47,5	52,1	39,0	46,2

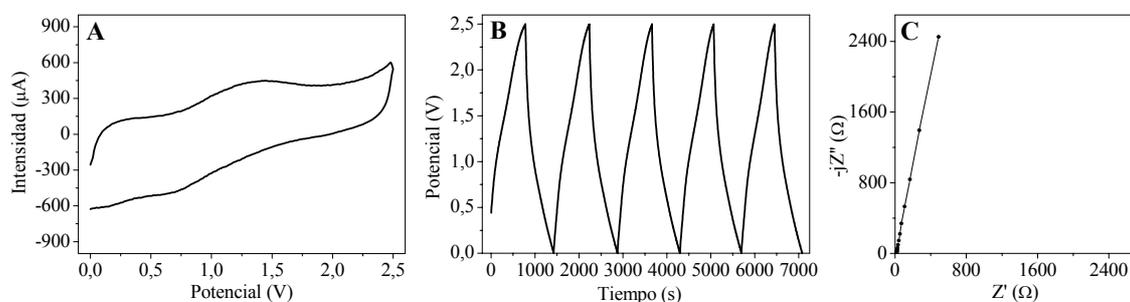
En las siguientes figuras (Fig. 5.14-5.23) se muestran los gráficos obtenidos en cada uno de los estudios de los supercondensadores con las tres técnicas electroquímicas empleadas para el cálculo de la capacidad específica de electrodo, pudiéndose observar en cada caso el décimo ciclo de ciclovoltamperometría (gráficos A), los cinco primeros ciclos de cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) (gráficos B) y el diagrama de Nyquist obtenido por EIS (gráficos C).



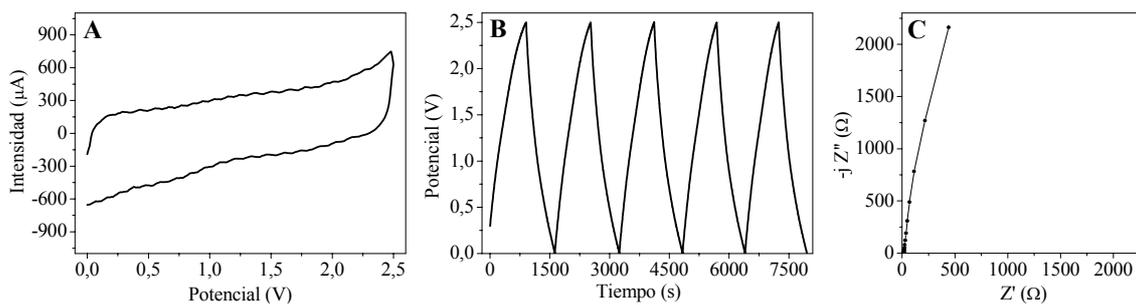
**Figura 5.14.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso preparado a partir de PAN másico (muestra PAN750).



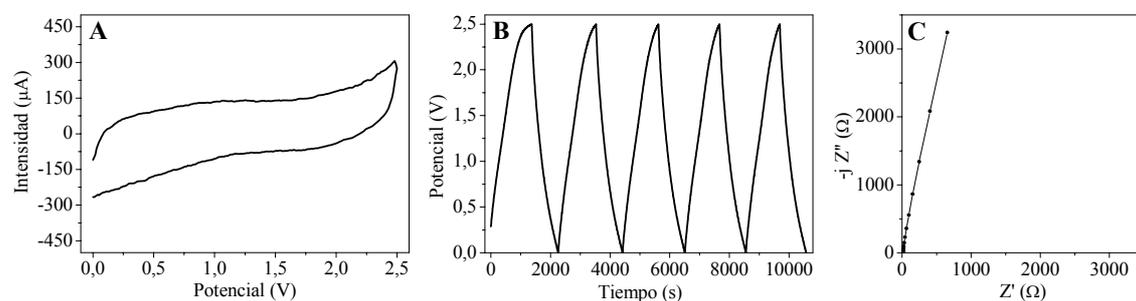
**Figura 5.15.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso preparado a partir de propileno en imogolita (muestra C-IM-1).



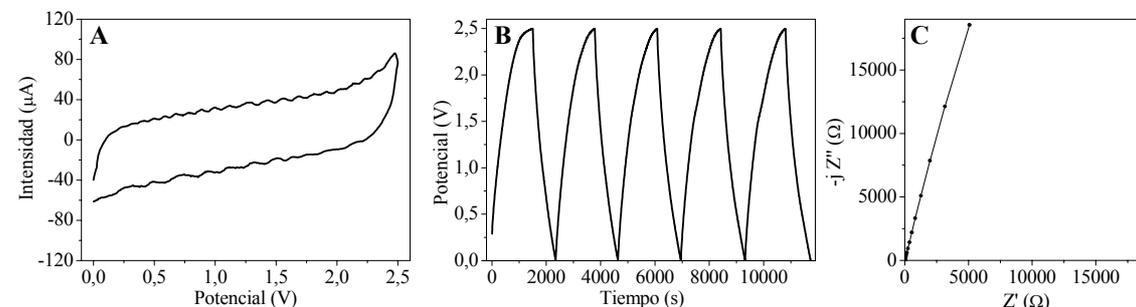
**Figura 5.16.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso preparado a partir de propileno en imogolita (muestra C-IM-2).



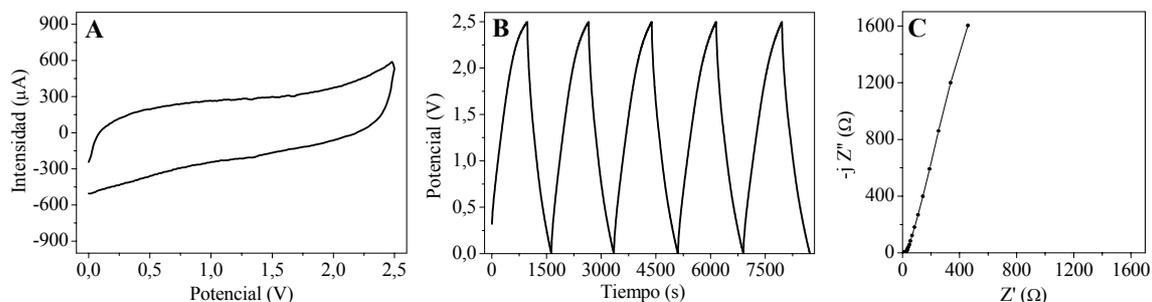
**Figura 5.17.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso preparado a partir de propileno en imogolita (muestra C-IM-3).



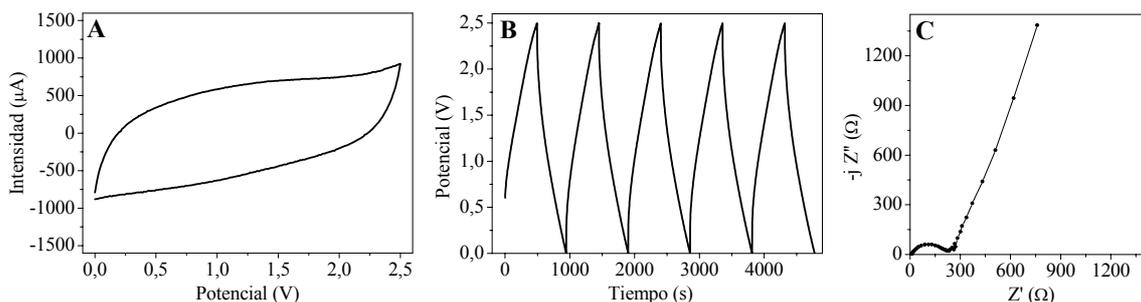
**Figura 5.18.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso preparado a partir de propileno en imogolita (muestra C-IM-4).



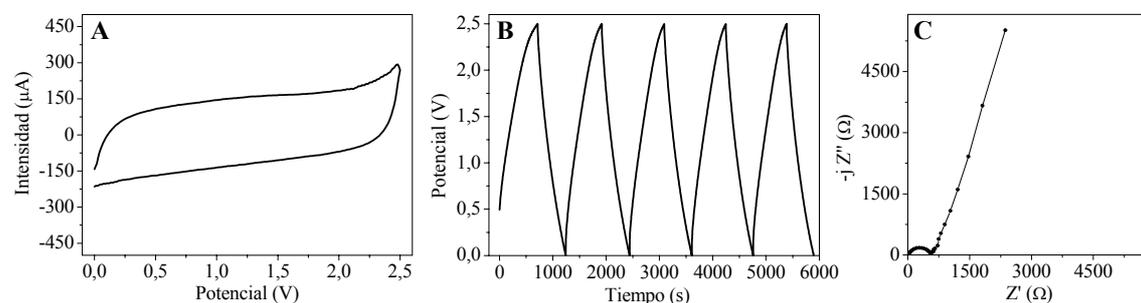
**Figura 5.19.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso obtenido a partir del nanocomposite PAN/imogolita (muestra C-IM-PN).



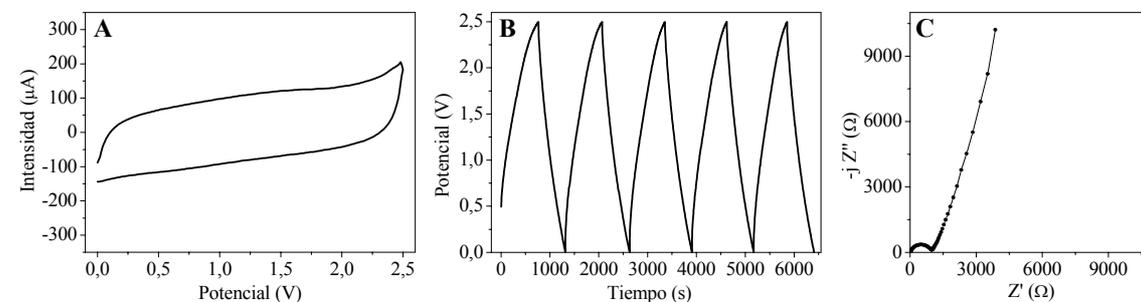
**Figura 5.20.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso obtenido a partir del nanocomposite PAN/montmorillonita-Na (C-MT-PN).



**Figura 5.21.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en el material carbonoso obtenido a partir del nanocomposite PAN/sepiolita (C-SP-PN).



**Figura 5.22.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina de 100 nm de diámetro de poro (C-AL-PN-100).



**Figura 5.23.** Curvas de: A) ciclovoltamperometría, B) cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) y C) espectroscopia de impedancia electroquímica, correspondientes al estudio del supercondensador basado en los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas nanoporosas de alúmina de 200 nm de diámetro de poro (C-AL-PN-200).

En la mayoría de los gráficos de ciclovoltamperometría se aprecian curvas que no presentan picos, de aspecto pseudo rectangular. Esto indica que los supercondensadores muestran un comportamiento directamente relacionado con la doble capa electroquímica, resultando su capacidad la acumulación de cargas en las interfases electrodo/electrolito (Frackowiak y Béguin, 2001). En algunos de ellos, por ejemplo el material carbonoso procedente de PAN másico (PAN750) y el material carbonoso procedente del nanocomposite carbono/imogolita preparado a partir de propileno

(C-IM-2), se observa alguna banda ancha de poca intensidad cuya aparición se atribuye tanto a la existencia de impurezas, como a procesos de oxidación-reducción de heteroátomos (O, N) presentes en la superficie del material electroactivo objeto de estudio (Frackowiak y col., 2001; Li y col., 2004). Estos procesos contribuyen a aumentar ligeramente la capacidad del sistema, aunque en este caso se debe a un mecanismo farádico (transferencia de carga en la superficie electrodo/electrolito).

Los gráficos correspondientes a los datos de cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática) presentan un trazado próximo a una línea recta, aunque a valores cercanos al potencial máximo de trabajo (2,5 V), su trazado se desvía curvándose ligeramente. Así, al comienzo de las curvas de descarga se observa una disminución rápida del potencial que se denomina caída óhmica, atribuible a la ESR (*equivalent series resistance*) del sistema (Anexo I) y a la redistribución de la carga en el interior de los poros durante el cambio de polarización (Pell y Conway, 2001). Además, es importante señalar que la capacidad permanece constante después de varios ciclos (> 10), lo que demuestra una buena estabilidad de los sistemas.

Los diagramas de Nyquist obtenidos a partir del estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica son característicos de supercondensadores basados en materiales carbonosos porosos. A altas frecuencias aparece un semicírculo, aunque en algunos materiales su diámetro es tan pequeño que en la representación del diagrama completo aparece como un punto. Este semicírculo se atribuye a la ESR, es decir, a la resistencia asociada al contacto entre las partículas que componen el material de electrodo, la del electrolito y la existente entre dicho material de electrodo y los colectores de corriente (Chen y col., 2003). El hecho de que los gráficos de EIS presenten un semicírculo de muy pequeño diámetro o un punto que es en realidad una gran concentración de puntos a bajas frecuencias, se puede relacionar con la conductividad electrónica del material carbonoso utilizado como material de electrodo. Así, materiales carbonosos con valor de conductividad mayor o igual a  $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  presentan diagramas con un punto, mientras que materiales carbonosos con valor de conductividad menor de  $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Tabla 4.2) presentan un semicírculo cuyo radio define el valor de la ESR. A bajas frecuencias se observa una línea recta con tendencia a

la verticalidad, atribuida al comportamiento de un supercondensador ideal. Además, aunque en la mayoría de los gráficos no se aprecie a simple vista, también aparece a frecuencias intermedias una recta a 45° atribuida a fenómenos difusionales debidos a la penetración de los iones del electrolito en los poros del material de electrodo (Portet y col., 2005).

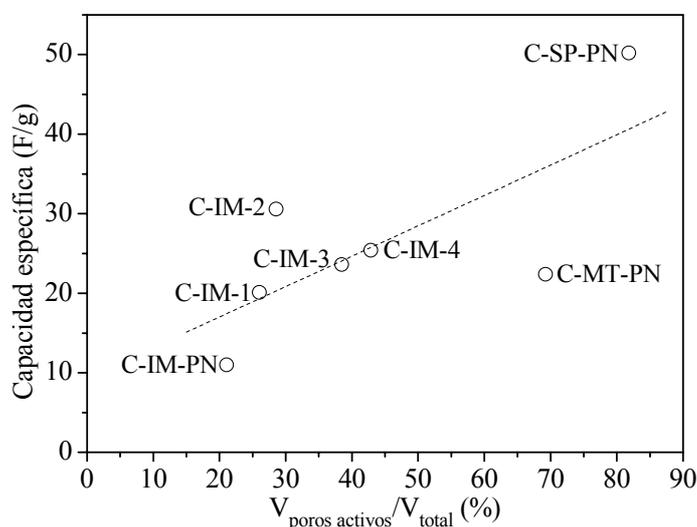
Como ya se explicó anteriormente, uno de los requisitos necesarios en la fabricación de electrodos para supercondensadores es que posean una alta superficie específica asociada a una adecuada distribución y tamaño de poros. A pesar de que diversos autores han correlacionado la superficie específica del material de electrodo y la capacidad específica del mismo (Weng y Teng, 2001; Lozano-Castelló y col., 2003; Gryglewicz y col., 2005), por lo general se encuentra que la capacidad específica de electrodo está más relacionada con la porosidad del material que con su superficie específica (Qu y Shi, 1998; Endo y col., 2001; Leroux y col., 2006). En la tabla 5.6 se muestran los datos de superficie específica y porosidad determinados a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales estudiados como electrodos de supercondensadores. A efectos comparativos se incluye el valor medio de la capacidad específica de electrodo de los mismos. De acuerdo con estos últimos autores, no se aprecia correlación entre la superficie específica de los sólidos carbonosos y la capacidad específica de los electrodos de los supercondensadores.

Es sabido que la capacidad desarrollada por un supercondensador funcionando con electrolitos orgánicos está limitada por la existencia de poros de tamaño superior al microporo en el material de electrodo. Esto se debe a que el gran volumen molecular de las especies iónicas móviles ( $\text{Li}^+$  solvatado por EC y DMC), estimable en unos 2 nm de diámetro, impide su acceso a poros en el rango de los microporos (Yoon y col., 2000; Endo y col., 2001; Zhang y col., 2001). Por tanto, de acuerdo con otros autores (Gryglewicz y col., 2005), se ha intentado correlacionar la capacidad específica de electrodo con la fracción total de poros de tamaño superior al microporo (poros activos). Así, en la figura 5.24 se observa una tendencia creciente entre esta porosidad y la capacidad específica, que apoyan la relación existente entre las características texturales del material y su eficacia como electrodo de supercondensadores.

**Tabla 5.6.** Superficie específica (BET), superficie externa (t-plot), volumen de microporo (t-plot), volumen total y valor medio de capacidad específica de los materiales carbonosos resultantes de la eliminación de la matriz utilizada como plantilla, así como del material carbonoso procedente del PAN.

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Nombre de muestra	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Superficie externa (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen total (cm <sup>3</sup> /g)	Microporos sobre volumen total (%)	Capacidad específica de electrodo (F/g)
Propileno	Imogolita	C-IM-1	119	11	0,054	0,073	74,0	20,1
		C-IM-2	139	13	0,060	0,084	71,4	30,6
		C-IM-3	157	20	0,064	0,104	61,5	23,6
		C-IM-4	96	25	0,028	0,049	57,1	25,4
		C-IM-PN	484	7	0,191	0,242	78,9	11,0
PAN	Montmorillonita-Na	C-MT-PN	94	25	0,028	0,091	30,8	22,4
	Sepiolita	C-SP-PN	33	20	0,006	0,033	18,2	50,2

En relación con lo anterior, hay que señalar que los datos representados en la figura 5.24 se refieren a la capacidad determinada en el electrodo, cuya preparación requiere la adición de negro de humo y de un polímero aglomerante (EPDM). Este último, además de conferir carácter aislante al electrodo afecta a su porosidad, ya que puede taponar el acceso a sus poros modificando las características texturales en detrimento de la capacidad del sistema (Hsieh y Teng, 2002; Chen y col., 2003). De aquí que no se encuentre una correlación lineal, sino simplemente una tendencia entre la capacidad específica y la porosidad del material carbonoso (no del electrodo). En cualquier caso, deben tenerse en cuenta además, otros factores como la conductividad y el tipo de precursor carbonoso.



**Figura 5.24.** Relación entre la capacidad específica de electrodo y la fracción de poros de tamaño superior al microporo de los materiales carbonosos preparados en este trabajo.

De todos estos resultados, es importante destacar que todos los materiales carbonosos preparados a partir del PAN formado en los poros de los distintos sólidos inorgánicos presentan un comportamiento más eficaz como materiales de electrodo en supercondensadores que el material carbonoso procedente del PAN másico (Fig. 5.14), probablemente debido a las distintas propiedades texturales impuestas por la plantilla inorgánica. De entre todos los sólidos carbonosos estudiados, se observa que los nanotubos de carbono procedentes de membranas nanoporosas de alúmina usadas como plantilla presentan los mayores valores de capacidad específica de electrodo, a pesar de su bajo valor de conductividad. No se ha podido determinar en estos casos la superficie específica ni la porosidad de los materiales, debido a la limitación de la medida que requiere una cantidad mínima de masa, que en este caso es difícilmente alcanzable

dadas las características de dichas membranas. Asimismo, al no necesitar estos nanotubos de carbono de aditivos para conformarlos como electrodos, su porosidad y por tanto su capacidad específica, no se ven disminuidas por la presencia del aglomerante.

Por otro lado, los nanotubos de carbono obtenidos a partir de la membrana de alúmina de menor tamaño de poro ( $\Phi=100$  nm) presentan el mayor valor de capacidad específica de electrodo (62,7 F/g), hecho que se ha atribuido a un mayor número de poros accesibles a iones del electrolito en esta muestra. Este valor es comparable a los valores obtenidos por distintos autores para electrodos basados en materiales carbonosos porosos obtenidos a partir de diferentes sólidos plantilla y empleando electrolitos orgánicos (Tabla 5.7).

**Tabla 5.7.** Valores de capacidad específica de materiales carbonosos reportados en la bibliografía, obtenidos a partir de distintos sólidos inorgánicos porosos y diferentes fuentes precursoras carbonosas y determinados en dispositivos que emplean electrolitos orgánicos.

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Electrolito	Capacidad específica (F/g)	Referencia
Safranina	Silicato laminar (taeniolita)	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (1:1)	20-25	Duclaux y col., 2000
Sacarosa	Sílice mesoporosa (SBA-15)	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> (PC)	60-90	Zhou y col., 2003
Alcohol furfurílico	Sílice mesoporosa (SBA-16)	1M TEABF <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN)	90-100	Fuertes y col., 2005
Propileno	Sílices mesoporosas (MCM-48, SBA-15, MSU-1)	1M TEABF <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN)	48-62	Vix-Guterl y col., 2005
Sacarosa	Sílices mesoporosas (MCM-48, SBA-15, MSU-1)	1M TEABF <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN)	93-115	Vix-Guterl y col., 2005
Brea	Sílices mesoporosas (MCM-48, SBA-15)	1M TEABF <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN)	50-57	Vix-Guterl y col., 2005
PAN	Alúmina porosa ( $\phi=100$ nm)	1M LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC) (1:1)	62,5	Este trabajo

A partir de los gráficos de EIS (diagramas de Nyquist), se obtienen también los valores correspondientes a la ESR para cada uno de los dispositivos estudiados (Tabla 5.8). Este valor se deduce del punto donde la recta a 45° corta con el eje real de la impedancia y en los casos donde aparece un semicírculo a bajas frecuencias, dicho valor coincide con el

diámetro de dicho semicírculo. Los valores de ESR están relacionados con los valores de conductividad obtenidos para cada uno de los materiales carbonosos estudiados (Tabla 4.2), de forma que los que presentan las conductividades más elevadas, son los que poseen los menores valores de ESR y viceversa.

A partir de los valores de capacidad obtenidos para cada supercondensador, se deducen tanto la densidad de energía, como la densidad de potencia (Tabla 5.8). Dado que la densidad de potencia es inversamente proporcional a la ESR, lógicamente los dispositivos que presentan un mayor valor de ESR se caracterizan por poseer una menor densidad de potencia y viceversa. Por esta razón, los sólidos carbonosos generados a partir de imogolita presentan las mayores densidades de potencia. Es sabido que supercondensadores constituidos por materiales carbonosos porosos en electrolitos orgánicos suministran densidades de energía de hasta 10 Wh/kg (Huggins 2000; Shukla y col., 2000; Conte y col., 2004). En este estudio, tanto las nanofibras como los nanotubos de carbono muestran densidades de energía de ese orden, además de poseer los mayores valores de capacidad específica, por lo que se considera que éstos son los más eficaces como componentes de electrodo en supercondensadores dentro de los sistemas estudiados en este trabajo.

**Tabla 5.8.** Valores de la ESR (equivalent series resistance), la densidad de energía y la densidad de potencia determinados para cada uno de los supercondensadores preparados con los diferentes materiales carbonosos estudiados.

Precursor carbonoso	Sólido plantilla	Nombre de muestra	ESR ( $\Omega$ )	Densidad de energía (Wh/kg)	Densidad de potencia (kW/kg)
ropileno	Imogolita	C-IM-1	6,6	4,4	31,3
		C-IM-2	9,3	6,6	19,0
		C-IM-3	8,0	5,1	16,1
		C-IM-4	5,9	5,5	42,0
		C-IM-PN	6,8	2,4	79,8
PAN	-	PAN750	44,4	0,4	5,0
	Montmorillonita-Na	C-MT-PN	14,9	4,9	7,6
	Sepiolita	C-SP-PN	208,8	10,9	0,8
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=100\text{nm}$	C-AL-PN-100	526,3	13,6	1,6
	Alúmina $\Phi_{\text{poro}}=200\text{nm}$	C-AL-PN-200	905,0	10,0	1,1

1. Se han sintetizado y caracterizado materiales carbonosos de diferente naturaleza, con morfología determinada por distintos sólidos porosos que actúan como plantilla o molde. En este sentido se han empleado, por un lado, silicatos de la familia de los minerales de la arcilla de morfología tubular (imogolita), laminar (montmorillonita) y fibrosa (sepiolita) y por otra parte, precursores orgánicos (propileno y poliacrilonitrilo) para la formación de dichos materiales carbonosos. Esta síntesis incluye como fases intermedias la preparación de nanocomposites carbono/arcilla basados en la deposición de propileno en fase de vapor sobre el silicato tubular, así como nanocomposites poliacrilonitrilo/arcilla basados en la incorporación *in situ* de poliacrilonitrilo a partir de su monómero en los tres minerales de la arcilla estudiados.
2. Otros sólidos porosos que han sido utilizados como molde en la síntesis de materiales carbonosos son membranas nanoporosas de alúmina, que han permitido sintetizar nanotubos de carbono a partir de poliacrilonitrilo. A partir de estos compuestos se han preparado películas delgadas (*films*) de nanotubos de carbono orientados en un plano. Las características geométricas de dichas membranas determinan las dimensiones de los correspondientes nanotubos de carbono. Así, las membranas de 100 nm de diámetro de poro generan nanotubos de entre 180 y 245 de diámetro externo y entre 85 y 105 nm de diámetro interno, mientras que las membranas de 200 nm de diámetro de poro generan nanotubos de entre 250 y 285 de diámetro externo y entre 155 y 175 nm de diámetro interno.
3. El proceso termoquímico de carbonización del precursor orgánico para generar los compuestos intermedios carbono/sólido inorgánico se ha estudiado por espectroscopía FTIR y  $^{13}\text{C}$  RMN, así como por DRX. Estas técnicas permiten identificar los estados intermedios de transformación hasta la formación de los materiales carbonosos. Se ha comprobado que dichos materiales son sólidos carbonosos desordenados. Igualmente, las técnicas mencionadas han permitido poner de manifiesto las correspondientes transformaciones que sufre el sólido inorgánico (molde) por efecto de los tratamientos térmicos.

4. El seguimiento mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de los procesos de carbonización se ha efectuado *in situ*, empleando un equipamiento experimental diseñado para ello. Así, se ha logrado determinar la conductividad eléctrica durante la transformación de los nanocomposites poliacrilonitrilo/arcilla, que de ser aislantes, pasan a ser materiales conductores llegando a alcanzar valores de hasta  $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Se ha comprobado que la presencia de polímero en exceso en el material de partida genera materiales con elevada conductividad, ya que la arcilla actúa como aislante disminuyendo la conectividad entre las partículas del material carbonoso formado. Por esta misma razón, los materiales carbonosos obtenidos tras la eliminación de la matriz inorgánica presentan mayores valores de conductividad que los nanocomposites carbono/arcilla de los que derivan. Además, en el caso de los nanocomposites poliacrilonitrilo/montmorillonita sintetizados con montmorillonita intercambiada por distintos cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), se ha comprobado que la naturaleza de los cationes de cambio afecta muy poco al valor de conductividad de los nanocomposites carbono/montmorillonita resultantes.
  
5. Todos los carbones nanoestructurados preparados a partir del poliacrilonitrilo formado en los poros de los distintos sólidos inorgánicos estudiados presentan mayor valor de capacidad farádica y mayor grado de inserción de litio, en comparación con el material carbonoso procedente del polímero másico, es decir, preparado en ausencia de matriz inorgánica.
  
6. Se han determinado los coeficientes de difusión del ión litio en los nanotubos de carbono obtenidos a partir de las membranas de alúmina mediante dos técnicas aplicadas independientemente: la valoración galvanostática intermitente y la espectroscopía de impedancia electroquímica. Estos valores son del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , encontrándose una excelente concordancia entre las medidas efectuadas en este trabajo aplicando ambas técnicas. A su vez, los valores obtenidos son comparables a los hallados en la literatura para otros materiales carbonosos sintetizados a partir de distintos precursores.

7. De todos los materiales estudiados en este trabajo, los que presentan mayor eficacia para aplicación como materiales de electrodo en baterías recargables de ión litio son los nanotubos de carbono procedentes de las membranas nanoporosas, especialmente con menor tamaño de poro (100 nm de diámetro), llegando a desarrollar una capacidad de inserción reversible de litio de 838 mAh/g a una velocidad de inserción de 20 mA/g. El material carbonoso de textura fibrosa derivado de nanocomposites carbono/imogolita preparados a partir de poliacrilonitrilo también es un buen candidato para funcionar como electrodo en baterías recargables de ión litio y además presenta buenas propiedades de conductividad, porosidad y superficie específica.
  
8. De todos los materiales estudiados en este trabajo, los nanotubos de carbono preparados a partir de membranas de alúmina son los que presentan mayor eficacia como materiales de electrodo en supercondensadores, no sólo por su alta capacidad, sino por su facilidad de conformado como electrodo sin necesidad de incorporar aditivos. Así, los nanotubos de carbono procedentes de membranas de alúmina de 100 nm de diámetro de poro, desarrollan capacidades de 62,7 F/g funcionando con electrolitos orgánicos. No obstante, estos materiales pueden considerarse como modélicos, ya que su preparación es difícil de escalar debido a la limitación práctica que supone el empleo de membranas que requieren una obtención muy laboriosa y de elevado coste.



- 
- Ackerman W.C., Smith D.M., Huling J.C., Kim Y.W., Bailey J.K., Brinker C.J., “Gas/vapor adsorption in imogolite: a microporous tubular aluminosilicate”, *Langmuir* 9, 1051-1057 (1993).
  - Ahmadpour Do D.D., “The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation”, *Carbon* 34, 471-479 (1996).
  - Alexandre M., Dubois P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Mater. Sci. Eng.* 28, 1-63 (2002).
  - Alger M.S.M. “Polymer Science Dictionary”, Elsevier Applied Science, London (1989).
  - Aranda P., Galván J.C., Casal B., Ruiz-Hitzky E., “Ionic conductivity in layer silicates controlled by intercalation of macrocyclic and polymeric oxyethylene compounds”, *Electrochim. Acta* 37, 1573-1577 (1992).
  - Aranda P. Ruiz-Hitzky E., “Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials”, *Chem. Mater.* 4, 1395-1403 (1992).
  - Aranda P., García J.M., “Porous membranes for the preparation of magnetic nanostructures”, *J. Magn. Magn. Mater.* 249, 214-219 (2002).
  - Aranda P., Darder M., Fernández-Saavedra R., López-Blanco M., Ruiz-Hitzky E., “Relevance of polymer-and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications”, *Thin Solids Films* 495, 104-112 (2006).
  - Armand M., *French Patent* 78, 32977 (1978).
  - Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P. (eds.), “Handbook of layered materials”, Marcel-Dekker, Inc., New York (2004).
  - Aurbach D., Markovsky B., Weissman I., Levi E., Ein-Eli Y., “On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries”, *Electrochim. Acta* 45, 67-86 (1999).
  - Aurbach D., Gnanaraj J.S., Levi M.D., Levi E.A., Fischer J.E., Claye A., “On the correlation among surface chemistry, 3D structure, morphology, electrochemical and impedance behaviour of various lithiated carbon electrodes”, *J. Power Sources* 97-98, 92-96 (2001).
  - Aurbach D., “The role of surface films on electrodes in lithium-ion batteries” en *Advanced in lithium-ion batteries*, 7-78. Schalkwijk W.A., Scrosati B. (eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
  - Aurbach D., “A review on new solutions, new measurements procedures and new materials for rechargeable Li batteries”, *J. Power Sources* 146, 71-78 (2005).

- 
- Avilés M.A., Justo A., Sánchez-Soto P.J., Pérez-Rodríguez J.L., “Synthesis of nitrogen ceramic from a new vermiculite-polyacrylonitrile intercalation compound by carbothermal reduction”, *J. Mater. Chem.* 3, 223-224 (1993).
  - Avilés M.A., Sánchez-Soto P.J., Justo A., Pérez-Rodríguez J.L., “Compositional variation of sialon phase produced after carbothermal reduction and nitridation of a vermiculite-polyacrylonitrile intercalation compound”, *Mater. Res. Bull.* 29, 1085-1090 (1994).
  - Avilés M.A., Ginés J.M., del Río J.C., Pascual J., Pérez-Rodríguez J.L., Sánchez-Soto P.J., “Thermal analysis of acrylonitrile polymerization and cyclization in the presence of N,N-dimethylformamide”, *J. Therm. Anal. Calorim.* 67, 177-188 (2002).
  - Aznar A.J., Sanz J., Ruiz-Hitzky E., “Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces. 4. Phenyl derivatives of sepiolite and poly(organosiloxanes)”, *Colloid Polym. Sci.* 270, 165-176 (1992).
  - Bailey, S.W. “Structures of layer silicates” en *Crystal structure of clay minerals and their X-rays identification*, 1-123. Brindley G.W., Brown G. (eds.), Mineralogical Society, London (1980).
  - Bailey J.E., Clarke A.J., “Carbon-fibre formation-the oxidation treatment”, *Nature* 234, 529-531 (1971).
  - Baird T., Fryer J.R., Grant B., “Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis-reactions at 700°C”, *Carbon* 12, 591-602 (1974).
  - Bakandritsos A., Steriotis T., Petridis D., “High surface area montmorillonite-carbon composites and derived carbons”, *Chem. Mater.* 16, 1551-1559 (2004).
  - Barbieri O., Hahn M., Herzog A., Kötz R., “Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors”, *Carbon* 43, 1303-1310 (2005).
  - Barrer R. M., Mackenzie N., MacLeod D. M., “Sorption by attapulgite. II. Selectivity shown by attapulgite, sepiolite and montmorillonite for *n*-paraffins”, *J. Phys. Chem.* 58, 568-572 (1954).
  - Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms”, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380 (1951).
  - Bastow T., Hardin S. G., Turney T. W., “The formation of  $\beta$ '-sialon from a montmorillonite-polyacrylonitrile composite by carbothermal reduction: an NMR, TGA, XRD and EM study”, *J. Mater. Sci.* 26, 1443-1453 (1991).
  - Becker H.E., *U.S. Patent* 2 800 616 (1957).

- 
- Béguin F., Rouzaud J.N., Ben Maimoun I. and Seron A., “Elaboration and structure of silicate/carbon lamellar nanocomposites”, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 1019-1029 (1996).
  - Bergaya F., Kooli F., “Acrylonitrile-smectite complexes”, *Clay miner.* 26, 33-41 (1991).
  - Bergaya F., Lagaly G. “General introduction: clays, clay minerals and clay science” en *Handbook of clay science. Developments in clay science, Vol. 1*, 1-18. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.), Elsevier, Amsterdam (2006).
  - Besenhard J.O., “The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR<sub>4</sub>-graphite intercalation compounds in organic electrolytes”, *Carbon* 14, 111-115 (1976).
  - Besenhard J.O., Winter M., Yang J., Biberacher W., “Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes”, *J. Power Sources* 54, 228-231 (1995).
  - Blumstein R., Blumstein A., Parikh K.K., “Polymerization of monomolecular layers adsorbed on montmorillonite: cyclization in polyacrylonitrile and polymethacrylonitrile”, *Appl. Polym. Symp.* 25, 81-88 (1974).
  - Boccara A.C., Fournier D., Kumar A., Pandey G.C., “Nondestructive evaluation of carbon fiber by mirage-FTIR spectroscopy”, *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 1785-1791 (1996).
  - Boos D.I., *U.S. Patent* 3 536 963 (1970).
  - Bradley W.F., “Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids”, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 975-981 (1945).
  - Brandt K., “Historical development of secondary lithium batteries”, *Solid State Ionics* 69, 173-183 (1994).
  - Brauner K., Preisinger A., “Structure of sepiolite”, *Mineral. Petrogr. Mitt.* 6, 120-140 (1956).
  - Brindley G.W., Pedro G., “Report of the AIPEA nomenclature committee”, *Assoc. Int. Etud. Argiles (AIPEA) Newsletter* 4, 3-4 (1970).
  - Broussely M., Biensan P., Simon B., “Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries”, *Electrochim. Acta* 45, 3-22 (1999).
  - Broussely, “Lithium-ion batteries for EV, HEV and other industrial applications” en *Lithium batteries: science and technology*, 645-685. Nazri G.A., Pistoia G. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston (2004).

- 
- Brumlik C.J., Martin C.R., “Template synthesis of metal microtubules”, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 3174-3175 (1991).
  - Brumlik C.J., “Nanochemistry and nanomaterials: a membrane-based approach”, *Tesis Doctoral*, Texas A&M University, EEUU (1993).
  - Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319 (1938).
  - Buiel E., Dahn J.R., “Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries”, *Electrochim. Acta* 45, 121-130 (1999).
  - Burian A., Dore J.C., Kyotani T., Honkimaki V., “Structural studies of oriented carbon nanotubes in alumina channels using high energy X-ray diffraction”, *Carbon* 43, 2723-2729 (2005).
  - Burke A., “Ultracapacitors: why, how, and where is the technology”, *J. Power Sources* 91, 37-50 (2000).
  - Cai Z., Martin C.R., “Electronically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters show enhanced electronic conductivities”, *J. Am. Chem. Soc.* 11, 4138-4139 (1989).
  - Carrado K.A., Xu L., “In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels”, *Chem. Mater.* 10, 1440-1445 (1998).
  - Cepak V.M., Martin C.R., “Preparation of polymeric micro-and nanostructures using a template-based deposition method”, *Chem. Mater.* 11, 1363-1367 (1999).
  - Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R., Fisher E.R., “Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method”, *Chem. Mater.* 10, 260-267 (1998).
  - Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R., Fisher E.R., “Metal-nanocluster-filled carbon nanotubes: catalytic properties and possible applications in electrochemical energy storage and production”, *Langmuir* 15, 750-758 (1999).
  - Chen W., Wen T., Teng H., “Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor”, *Electrochim. Acta* 48, 641-649 (2003).
  - Choi J.H., Cho Y.W., Ha W.S., Lyoo W.S., Lee C.J., Ji B.C., Han S.S., Yoon W.S., “Preparation and characterization of syndiotacticity-rich ultra-high molecular weight poly(vinyl alcohol)/morgolite blend film”, *Polym. Int.* 47, 237-242 (1998).
  - Christen T. y Ohler C., “Optimizing energy storage devices using Ragone plots”, *J. Power Sources* 110, 107-116 (2002).

- 
- Churikov A.V., Ivanischev A.V., “Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates”, *Electrochim. Acta* 48, 3677-3691 (2003).
  - Claye A.S., Fischer J.E., “Short-range order in disordered carbons: where does the Li go?”, *Electrochim. Acta* 45, 107-120 (1999).
  - Claye A.S., Fischer J.E., Huffman C.B., Rinzler A.G., Smalley R.E., “Solid-state electrochemistry of the Li single wall carbon nanotube system”, *J. Electrochem. Soc.* 147, 2845-2852 (2000).
  - Cloos P., Moreale A., Broers C., Badot C., “Adsorption and oxidation of aniline and p-chloroaniline by montmorillonite”, *Clay Miner.* 14, 307-321 (1979).
  - Conte M., Prosini P.P., Passerini S., “Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials”, *Mater. Sci. Eng. B* 108, 2-8 (2004).
  - Conway B.E. (ed.), “Electrochemical supercapacitors: scientific fundamental and technological applications”. Capítulos 2, 6, 7, 8, 9, 14-17, y 20, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (EEUU) (1999).
  - Cradwick P.D., Wada K., Russell J.D., Yoshinaga N., Masson C.R., Farmer V.C., “Imogolite, a hydrated aluminum silicate of tubular structure”, *Nature Phys. Sci.* 240, 187-189 (1972).
  - Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S., “Mechanism for lithium insertion in carbonaceous materials”, *Science* 270, 590-593 (1995).
  - Dalton S., Heatley F., Budd P.M., “Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres”, *Polymer* 40, 5531-5543 (1999).
  - Darder M., Ruiz-Hitzky E., “Caramel-clay nanocomposites”, *J. Mater. Chem.* 15, 3913-3918 (2005).
  - De Levie R., “On porous electrodes in electrolyte solutions”, *Electrochim. Acta* 8, 751-780 (1963).
  - De Levie R., “On porous electrodes in electrolyte solutions. IV”, *Electrochim. Acta* 9, 1231-1245 (1964).
  - Dell R.M., “Batteries: fifty years of materials development”, *Solid State Ionics* 134, 139-158 (2000).
  - Duclaux L., Frackowiak E., Béguin F., “Novel carbons from nanocomposites for high lithium storage”, *J. Power Sources* 81-82, 323-327 (1999).

- 
- Duclaux L., Frackowiak E., Gibinski T., Benoit R., Béguin F., “Clay/carbon nanocomposites as precursors of electrode materials for lithium-ion batteries and supercapacitors”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 340, 449-454 (2000).
  - Egashira K., Aomine S., “Effects of drying and heating on the surface area of allophane and imogolite”, *Clay Sci.* 4, 231-242 (1974).
  - Ehrburger-Dolle F., Morfin I., Geissler E., “Small-angle X-ray scattering and electron microscopy investigation of silica and carbon replicas with ordered porosity”, *Langmuir* 19, 4303-4308 (2003).
  - Eikerling M., Kornyshev A.A., Lustd E., “Optimized structure of nanoporous carbon-based double-layer capacitors”, *J. Electrochem. Soc.* 152, E24-E33 (2005).
  - El-Barawy K.A., Girgis B.S. Felix N.S., “Thermal treatment of some pure smectites”, *Thermochim. Acta* 98, 181-189 (1986).
  - Emmenegger C., Mauron P., Sudan P., Wenger P., Hermann V., Gallay R., Züttel A. “Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials”, *J. Power Sources* 124, 321-329 (2003).
  - Endo M., Maeda T., Takeda T., Kim Y.J., Koshiha K., Hara H., Dresselhaus M.S., “Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes”, *J. Electrochem. Soc.* 148, A910-A914 (2001).
  - Enzel P., Bein T., “Poly(acrylonitrile) chains in zeolite channels-polymerization and pyrolysis”, *Chem. Mater.* 4, 819-824 (1992).
  - Enzel P., Zoller J.J., Bein T., “Intrazeolite assembly and pyrolysis of polyacrylonitrile”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 8, 633-635 (1992).
  - Fan Y., Wu H., “A new family of fast ion conductor-montmorillonites”, *Solid State Ionics* 93, 347-354 (1997).
  - Fang B., Wei Y.Z., Suzuki K., Kumagai M., “Surface modification of carbonaceous materials for EDLC’s application”, *Electrochim. Acta* 50, 3616-3621 (2005).
  - Farmer V.C., Fraser A.R., “Synthetic imogolite, a tubular hydroxyaluminium silicate” en *Int. Clay Conf.*, 547-553. Mortland M.M., Farmer V.C. (eds.), Elsevier, Amsterdam (1979).
  - Farmer V.C., Adams M.J., Fraser A.R., Palmieri F., “Synthetic imogolite: properties, synthesis and possible applications”, *Clay Miner.* 18, 459-472 (1983).

- 
- Fernández-Álvarez T., “Superficie específica y estructura de poro de la sepiolita calentada a diferentes temperaturas” en *Reunión hispano-belga de minerales de la arcilla*, 202-209. Serratosa J.M. (ed.), Madrid (1970).
  - Fitzer E., Frohs W., Heine M., “Optimization of stabilization and carbonization treatment of pan fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres”, *Carbon* 24, 387-395 (1986).
  - Flandrois S., Simon B., “Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries”, *Carbon* 37, 165-80 (1999).
  - Fong R. Von Sacken U., Dahn J.R., “Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells”, *J. Electrochem. Soc.* 137, 2009-2013 (1990).
  - Foos C.A., Hornyak G.L., Stockert J.A., Martin C.R., “Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders”, *J. Phys. Chem.* 96, 7497-7499 (1992).
  - Foos C.A., Hornyak G.L., Stockert J.A., Martin C.R., “Foos C.A., Hornyak G.L., Stockert J.A., Martin C.R., “Optically transparent nanometal composite membranes”, *Adv. Mater.* 5, 135-136 (1993).
  - Frackowiak E., Metenier K., Bertagna V., Béguin F., “Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes”. *Appl. Phys. Lett.* 77, 2421-2423 (2000).
  - Frackowiak E., Béguin F., “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”, *Carbon* 39, 937-950 (2001).
  - Frackowiak E., Jurewicz K., Delpoux S., Béguin F., “Nanotubular materials for supercapacitors”, *J. Power Sources* 97-98, 822-825 (2001).
  - Frackowiak E., Béguin F., “Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons”, *Carbon* 40, 1775-1787 (2002).
  - Fraioly A.V., Barber W.A., Feldman A.M., *U.S. Patent* 3, 551, 205 (1970).
  - Fransson L., Eriksson T., Edström K., Gustafsson T., Thomas J.O., “Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries”, *J. Power Sources* 101, 1-9 (2001).
  - Fritts D.H., “An analysis of electrochemical capacitors”, *J. Electrochem. Soc.* 144, 2233-2241 (1997).
  - Frost L.R., Locos O.B., Ruan H., Klopogge J.T., “Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites”, *Vib. Spectrosc.* 27, 1-13 (2001).

- 
- Fuertes A.B., “Template synthesis of carbon nanotubes by vapor deposition polymerization”, *Carbon* 40, 1597-1617 (2002).
  - Fuertes A.B., Pico F., Rojo J.M., “Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons”, *J. Power Sources* 133, 329-336 (2004).
  - Fuertes A.B., Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E., “Templated mesoporous carbons for supercapacitor application”, *Electrochim. Acta* 50, 2799-2805 (2005).
  - Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Katsuh T., “Irreversible capacity of lithium battery using meso-carbon microbeds as anode materials”, *J. Power Sources* 54, 440-443 (1995).
  - Fullea J., “Acumuladores electroquímicos. Fundamentos: nuevos desarrollos y aplicaciones”, Mc Graw-Hill, Madrid (1994).
  - Furneaux R.C., Rigby W.R., Davidson A.P., “The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium”, *Nature* 337, 147-149 (1989).
  - Galván J.C., Jiménez-Morales A., Jiménez R., Merino J., Villanueva A., Crespín R., Aranda P., Ruiz-Hitzky E., “Application of the electrochemical impedance technique to study of pillared clays”, *Chem. Mater.* 10, 3379-3385 (1998).
  - García J.M., Asenjo A., Velázquez J., García D., Vázquez M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E., “Magnetic behavior of an array of cobalt nanowires”, *J. Appl. Phys.* 85, 5480-5482 (1999).
  - Gieseking J.E., “Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals”, *Soil Sci.* 47, 1-13 (1939).
  - Gómez-Romero P., “Hybrid organic-inorganic materials-in search of synergic activity”, *Adv. Mater.* 13, 163-174 (2001).
  - Gómez-Romero P., Sánchez C. (eds.), “Functional Hybrid Materials”, Wiley-VCH, Verlag (2004).
  - González-Román D., Ruiz-Cruz M.D., Pozas-Tormo R., Ramos-Barrado J.R., Criado C., Moreno-Real L., “Ionic conduction in sepiolite”, *Solid State Ionics* 71, 163-172 (1993).
  - Goodenough J.B., “Design considerations”, *Solid State Ionics* 69, 184-198 (1994).
  - Goodenough J.B., “General concepts” en *Lithium ion batteries: fundamentals and performance*, 1-25. Wakihara M., Yamamoto O. (eds.), Wiley-VCH, Weinheim/Kodansha Ltd., Tokio (1998).

- 
- Gregg S.J., Sing K.S.W., “Adsorption, surface area and porosity” *Academic Press*, London (1982).
  - Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E., Lota G., Frackowiak E., “Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance”, *Electrochim Acta* 50, 1197-1206 (2005).
  - Guyomard D., Tarascon J.M., “Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries”, *Adv. Mater.* 6, 408-412 (1994).
  - He N., Kuang Y., Dai Q., Miao Y., Zhang A., Wang X., Song K., Lu Z., Yuan C., “Growth of carbon nanotubules on Fe-loading zeolites and investigation of catalytic active center”, *Mater. Sci. Eng. C* 8-9, 151-157 (1999).
  - Helmholtz H., “II. Über einige gesetze der vertheilung elektrischer ströme in körperlichen leitern mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche [Some laws concerning the distribution of electrical currents in conductors with applications to experiments on animal electricity]”, *Ann. Phys. (Leipzig)* 165, 211-233 (1853).
  - Helmholtz H. “Studien über electriche grenzschichten”, *Ann. Phys. (Leipzig)* 243, 337-382 (1879).
  - Hernández-Vélez M., “Nanowires and 1 D arrays fabrication: an overview”, *Thin Solid Films* 495, 51-63 (2006).
  - Hérold A., “Recherches sur les composes dinsertion du graphite”, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 187, 999-1012 (1955).
  - Higuchi H., Uenae K., Kawakami A., “Low-crystallized carbon materials for lithium-ion secondary batteries”, *J. Power Sources* 68, 212-215 (1997).
  - Ho C., Raistrick I.D., Huggins R.A., “Application of A-C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films”, *J. Electrochem. Soc.* 127, 343-350 (1980).
  - Hodgson R.L., Raley J.H. “Oxidation sites on silica-alumina”, *J. Catal.* 4, 6-11 (1965).
  - Hoffman W.P., Vastola F.J., Walker P.L., “Pyrolysis of propylene over carbon active sites I. Kinetics”, *Carbon* 23, 151-161 (1985).
  - Hoffman W.P., Vastola F.J., Walker P.L., “Pyrolysis of propylene over carbon active sites II. Pyrolysis products”, *Carbon* 26, 485-499 (1988).
  - Hofmann U., Endell K. y Wilm D., "Kristallstruktur und quellung von montmorillonit" *Z. Kristallogr.* 86, 340-348 (1933).

- 
- Honders A., Broers G.H.J., “Bounded diffusion in solid solution electrode powder compacts. Part I. The interfacial impedance of a solid solution electrode ( $M_xSSE$ ) in contact with a  $M^+$ -ion conducting electrolyte”, *Solid State Ionics* 15, 173-183 (1985).
  - Hornyak G.L., Dillon A.C., Parilla P.A., Schneider J.J., Czap N., Jones K.M., Fason F.S., Mason I.A., Heben M.J., “Template synthesis of carbon nanotubes”, *Nanostruct. Mater.* 12, 83-88 (1999).
  - Hsieh C., Teng H., “Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics”, *Carbon* 40, 667-674 (2002).
  - Huczko A., “Template-based synthesis of nanomaterials”, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 70, 365-376 (2000).
  - Hudson J.L., Heicklen J., “Theory of carbon formation in vapor-phase pyrolysis I. Constant concentration of active species“, *Carbon* 6, 405-418 (1968).
  - Huggins R.A., “Supercapacitor and electrochemical pulse sources”, *Solid State Ionics* 134, 179-195 (2000).
  - Hulteen J.C., Chen H.X., Chambliss C.K., Martin C.R., “Template synthesis of carbon nanotubule and nanofiber arrays”, *Nanostruct. Mater.* 9, 133-136 (1997).
  - Hurd C.D., Meinert R.N., “The pyrolysis of propylene”, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 4978-4990 (1930).
  - Hwang S.W., Hyun S.H., “Capacitance control of carbon aerogel electrodes”, *J. Non-Cryst. Solids* 347, 238-245 (2004).
  - Iijima T., Suzuki K., Matsuda Y., “Electrode characteristics of various carbon materials for lithium rechargeable batteries”, *Synth. Met.* 73, 9-20 (1995).
  - Imamura S., Hayashi Y., Kajiwara K., Hoshino H., Kaito C., “Imogolite: a possible new type of shape-selective catalyst”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 600-603, (1993).
  - Jäger C., Henning T., Schlögl R., Spillecke O., “Spectral properties of carbon black”, *J. Non-Cryst. Solids* 258, 161-179 (1999).
  - Jang J., Oh J.H., “A facile synthesis of polypyrrole nanotubes using a template-mediated vapor deposition polymerization and the conversion to carbon nanotubes”, *Chem. Commun.* 7, 882-883 (2004).
  - Jang J., Lim B., Choi M., “A simple synthesis of mesoporous carbons with tunable mesoporous using a colloidal template-mediated vapor deposition polymerization”, *Chem. Commun.* 33, 4214-4216 (2005).

- 
- Jiménez-Morales, A., García-Ureña J.A., Galván-Sierra J.C., “Espectroscopía de impedancia electroquímica” en *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, 426-440. Vázquez A.J., Damborenea J.J. (eds.), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (2000).
  - Johnson L.M., Pinnavaia T.J., “Silylation of a tubular aluminosilicate polymer (imogolite) by reaction with hydrolyzed ( $\gamma$ -aminopropyl)triethoxysilane”, *Langmuir* 6, 307-311 (1990).
  - Jung Y., Suh M.C., Lee H., Kim M., Lee S., Shim S.C., Kwak J., “Electrochemical insertion of lithium into polyacrylonitrile-based disordered carbons”, *J. Electrochem. Soc.* 144, 4279-4284 (1997).
  - Jung M., Kim H.G., Lee J.K., Joo O.S., Mho S., “EDLC characteristics of CNTs grown on nanoporous alumina templates”, *Electrochim. Acta* 50, 857-862 (2004).
  - Jurewicz K., Vix-Guterl C., Frackowiak E., Saadallah S., Reda M., Parmentier J., Patarin J., Béguin F., “Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure”, *J. Phys. Chem. Solids* 65, 287-293 (2004).
  - Katsuraya K., Hatanaka K., Matsuzaki K., Minagawa M., “Assignment of finely resolved C-13 NMR spectra of polyacrylonitrile”, *Polymer* 42, 6323-6326 (2001).
  - Kierzek K., Frackowiak E., Lota G., Gryglewicz G., Machnikowski J., “Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation”, *Electrochim. Acta* 49, 515-523 (2004).
  - Kim Y.J., Lee H.J., Lee S.W., Cho B.W., Park C.R., “Effects of sulfuric acid treatment on the microstructure and electrochemical performance of a polyacrylonitrile (PAN)-based carbon anode”, *Carbon* 43, 163-169 (2005).
  - Kitayama Y., Katoh H., Kodama T., Abe J., “Polymerization of pyrrole in intracrystalline tunnels of sepiolite”, *Appl. Surf. Sci.* 121-122, 331-334 (1997).
  - Kodama M., Yamashita J., Soneda Y., Hatori H., Nishimura S., Kamegawa K., “Structural characterization and electric double layer capacitance of template carbons”, *Mater. Sci. Eng. B* 108, 156-161 (2004).
  - Koenderink G.H., Kluijtmans S.G.J.M., Philipse A.P., “On the synthesis of colloidal imogolite fibers”, *J. Colloid Interface Sci.* 216, 429-431 (1999).
  - Koloczek J., Brodka A., Burian A., Dore J.C., Honkimaki V., Kyotani T., “Structural studies of carbon nanotubes obtained by template deposition using high-energy X-ray scattering”, *Diamond Relat. Mater.* 15, 1036-1040 (2006).
  - Komori Y., Kuroda K., “Layered silicate-polymer intercalation compounds” en *Polymer-clay nanocomposites*, 3-18. Pinnavaia T.J. & Beall G.W. (eds.), John Wiley & Sons, West Sussex (2000).

- 
- Kong F., Kostecki R., Nadeau G., Song X., Zaghbi K., Kinoshita K., McLarnon F., “In situ studies of SEI formation”, *J. Power Sources* 97-98, 58-66 (2001).
  - Kötz R., Carlen M., “Principles and applications of electrochemical supercapacitors”, *Electrochim. Acta* 45, 2483-2498 (2000).
  - Kuang W., Facey G.A., Detellier C., Casal B., Serratosa J.M., Ruiz-Hitzky E., “Nanostructured hybrid materials formed by sequestration of pyridine molecules in the tunnels of sepiolite”, *Chem. Mater.* 15, 4956-4967 (2003).
  - Kunugi T., Soma K., Sakai T., “Thermal reaction of propylene. Mechanism”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9, 319-324 (1970).
  - Kurt A.O., Davies T.J. “Sepiolite-PAN intercalation used as Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> forming precursor”, *J. Mater. Sci.* 36, 957-962 (2001).
  - Kyotani T., Sonobe N., Tomita A., “Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae”, *Nature* 331, 331-333 (1988).
  - Kyotani T., Tsai L., Tomita A., “Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum oxide film as a template”, *Chem. Mater.* 7, 1427-1428 (1995).
  - Kyotani T., Tsai L., Tomita A., “Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film”. *Chem. Mater.* 8, 2109-2113 (1996).
  - Lagaly G., Ogawa M., Dékány I., “Clay mineral organic interactions” en *Handbook of clay science. Developments in clay science, Vol. 1*, 309-378. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.), Elsevier, Amsterdam (2006).
  - Lai S.H., Chen Y.L., Chan L.H., Pan Y.M., Liu X.W., Shih H.C., “The crystalline properties of carbon nitride nanotubes synthesized by electron cyclotron resonance plasma”, *Thin Solid Films* 444, 38-43 (2003).
  - Lakshmi B.B., Dorhout P.K., Martin C.R., “Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures”, *Chem. Mater.* 9, 857-862 (1997).
  - Lakshmi B.B., Patrissi C.J., Martin C.R., “Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures”, *Chem. Mater.* 9, 2544-2550 (1997).
  - Lara N., “Síntesis, caracterización, propiedades eléctricas y de intercalación de los dicalcogenuros mixtos laminares Ta<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>S<sub>2</sub> y Zr<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>S<sub>2</sub>, (M = Ti, Mo). Aplicación en baterías de litio”, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid (1996).

- 
- Lee J., Yoon S., Hyeon T., Oh S.M., Kim K.B., “Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors”, *Chem. Commun.* 21, 2177-2178 (1999).
  - Lee J.K., An K.W., Ju J.B., Cho B.W., Cho W.I., Park D., Yun K.S., “Electrochemical properties of PAN-based carbon fibers as anodes for rechargeable lithium ion batteries”, *Carbon* 39, 1299-1305 (2001).
  - Lee J.S., Gu G.H., Kim H., Jeong K.S., Bae J., Suh J.S., “Growth of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube”, *Chem. Mater.* 13, 2387-2391 (2001).
  - Leroux F., Raymundo-Piñero E., Nedelec J.M., Béguin F., “Textural and electrochemical properties of carbon replica obtained from styryl organo-modified layered double hydroxide”, *J. Mater. Chem.* 16, 2074-2081 (2006).
  - Letaief S., “Etude des matériaux dérivés d’argiles tunisiennes riches en fer pour des applications avancées”, *Tesis Doctoral*, Université 7 Novembre à Carthage, Túnez (2004).
  - Levi M.D., Aurbach D., “Frumkin intercalation isotherm—a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review”, *Electrochim. Acta* 45, 167-185 (1999).
  - Lewandowski A., Galiński M., “Carbon-ionic liquid double-layer capacitors”, *J. Phys. Chem. Solids* 65, 281-286 (2004).
  - Lewis I.C., “Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons”, *Carbon* 18, 191-196 (1980).
  - Li A.P., Müller F.H., Gösele U., “Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina”, *Electrochem. Solid State Lett.* 3, 131-134 (2000).
  - Li C., Wang D., Liang T., Wang X., Ji L., “A study of activated carbon nanotubes as double-layer capacitors electrode materials”, *Mater. Lett.* 58, 3774-3777 (2004).
  - Li J., Wang X., Huang Q., Gambo S., Sebastian P.J., “Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor”, *J. Power Sources* 158, 784-788 (2006).
  - Lippens B.C., DeBoer J.H., “Studies on pore systems in catalysts V. The t method”, *J. Catal.* 4, 319-323 (1965).
  - Liu J., Wang P.H., Li R.Y., “Continuous carbonization of polyacrylonitrile-based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure”, *J. Appl. Polym. Sci.* 52, 945-950 (1994).

- 
- Liu P., Wu H., “Diffusion of lithium in carbon”, *Solid State Ionics* 92, 91-97 (1996).
  - Liu P., Wu H., “Construction and destruction of passivating layer on  $\text{Li}_x\text{C}_6$  in organic electrolytes: an impedance study”, *J. Power Sources* 56, 81-85 (1995).
  - Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Shiraishi S., Kurihara H., Oya A., “Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte”, *Carbon* 41, 1765-1775 (2003).
  - Ma S., Li J., Jing X., Wang F., “A study of cokes used as anodic materials in lithium ion rechargeable batteries”, *Solid State Ionics* 86-88, 911-917 (1996).
  - Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuh T., “Charge-discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures”, *J. Electrochem. Soc.* 142, 1041-1046 (1995).
  - Macdonald J.R., Franceschetti D.R., “Physical and electrochemical models” en *Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*, 84-132. Macdonald J.R. (ed.), John Wiley & Sons, New York (1987).
  - Macdonald J.R., Johnson W.B., “Fundamentals of impedance spectroscopy” en *Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*, 1-26. Macdonald J.R. (ed.), John Wiley & Sons, New York (1987).
  - MacEwan D.M.C., “Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays”, *Nature* 154, 577-578 (1944).
  - Manthiram A., Kim J., “Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries”, *Chem. Mater.* 10, 2895-2909 (1998).
  - Markevich E., Levi M.D., Aurbach D., “Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes”, *J. Electroanal. Chem.* 580, 231-237 (2005).
  - Marshall C.E. “Layer lattices and base-exchange clays”, *Z. Krystallogr.* 91, 433-449 (1935).
  - Martin C.R., Van Dyke L.S., Cai Z., Liang W., “Template synthesis of organic microtubules”, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8976-8977 (1990).
  - Martin C.R., “Template synthesis of polymeric and metal microtubules”, *Adv. Mater.* 3, 457-459 (1991).
  - Martin C.R., Parthasarathy R., Menon V., “Template synthesis of electronically conductive polymers-a new route for achieving higher electronic conductivities”, *Synth. Met.* 55-57, 1165-1170 (1993).

- 
- Martin C.R., “Nanomaterials-a membrane-based synthetic approach”, *Science* 266, 1961-1966 (1994).
  - Martin C.R., “Membrane-based synthesis of nanomaterials”, *Chem. Mater.* 8, 1739-1746 (1996).
  - Mastragostino M., Soavi F., “Electrochemical supercapacitors” en *Advanced in lithium-ion batteries*, 481-505. Schalkwijk W.A., Scrosati B. (eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
  - Masuda H., Fukuda K., “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”, *Science* 268, 1466-1468 (1995).
  - Matsumura Y., Wang S., Kasuh T. Maeda T., “The dependence of reversible capacity of lithium ion rechargeable batteries on the crystal structure of carbon electrodes”, *Synth. Met.* 71, 1755-1756 (1995).
  - McAllister P., Hendricks J.F., Wolf E.E., “The infiltration of carbon fiber felts and composites by pyrolytic carbon deposition from propylene”, *Carbon* 28, 579-588 (1990).
  - Menéndez J.A., Rodríguez-Reinoso F., “Carbón vs. Carbono”, *Boletín del Grupo Español del Carbón* 1, 2-6 (2005)
  - Merino C., Soto P., Vilaplana-Ortego E., Gómez de Salazar J.M., Pico F., Rojo J.M., “Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors”, *Carbon* 43, 551-557 (2005).
  - Mora E., Blanco C., Pajares J.A., Santamaría R., Menéndez R., “Chemical activation of carbon mesophase pitches”, *J. Colloid Interface Sci.* 298, 341-347 (2005).
  - Müller R.H., “Anodic films”, *AIChE Symp. Ser.*, 79, 211-217 (1983).
  - Nagaura T., Tozawa K., “Lithium ion rechargeable batteries”, *Prog. Batteries Solar Cells* 9, 209-214 (1990).
  - Nakajima T., Koh M., Takashima M., “Electrochemical behaviour of carbon alloy C<sub>x</sub>N prepared by CVD using a nickel catalyst”, *Electrochim. Acta* 43, 883-891 (1998).
  - Nalwa H.S. “Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites”, American Scientific Publishers, Japón (2003).
  - Nazar L.F., Crosnier O., “Anodes and composite anodes: an overview” en *Lithium batteries: science and technology*, 112-143. Nazri G.A., Pistoia G. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston (2004).

- 
- Nomoto S., Nakata H., Yoshioka K., Yoshida A., Yoneda H., “Advanced capacitors and their application”, *J. Power Sources* 97-98, 807-811 (2001).
  - Occelli M.L., Hsu J.T., Galya L.G., “Propylene oligomerization over molecular sieves part I. Zeolite effects on reactivity and liquid product selectivities”, *J. Mol. Catal.* 32, 377-390 (1985).
  - Ogumi Z., Inaba M., “Carbon anodes” en *Advanced in lithium-ion batteries*, 79-101. Schalkwijk W.A., Scrosati B. (eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
  - Ohsaki T., Kanda M., Aoki Y., Shiroki H., Suzuki S., “High-capacity lithium-ion cells using graphitized mesophase-pitch-based carbon fiber anodes”, *J. Power Sources* 68, 102-105 (1997).
  - Ozin G.A., “Nanochemistry-synthesis in diminishing dimensions”, *Adv. Mater.* 4, 612-649 (1992).
  - Ozin G.A., Arsenault A.C., (eds.),” Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials”, RSC Publishing, Cambridge (2005).
  - Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., “Carbon properties and their role in supercapacitors”, *J. Power Sources* 157, 11-27 (2006).
  - Parmentier J., Patarin J., Dentzer J., Vix-Guterl C., “Formation of SiC via carbothermal reduction of a carbon-containing mesoporous MCM-48 silica phase: a new route to produce high surface area SiC”, *Ceram. Int.* 28, 1-7 (2002).
  - Parthasarathy R.V., Phani K.L.N., Martin C.R., “Template synthesis of graphitic nanotubules”, *Adv. Mater.* 7, 896-897 (1995).
  - Patermarakis G., Papandreadis N., “Effect of the structure of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment”, *Electrochim. Acta* 38, 1413-1420 (1993).
  - Pell W.G., Conway B.E., “Analysis of power limitations at porous supercapacitors electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge”, *J. Power Sources* 96, 57-67 (2001).
  - Peratello S., Molinari M., Bellussi G., Perego C., “Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica-alumina”, *J. Catal. Today* 52, 271-277 (1999).
  - Pinnavaia T.J. & Beall G.W., (eds.) “Polymer-clay nanocomposites”, John Wiley & Sons, West Sussex (2000).

- 
- Portet C., Taberna P.L., Simon P., Flahaut E., Laberty-Robert C., “High power density electrodes for carbon supercapacitor applications”, *Electrochim. Acta* 50, 4174-4181 (2005).
  - Qu D., Shi H., “Studies of activated carbons used in double-layer capacitors”, *J. Power Sources* 74, 99-107 (1998).
  - Rautureau M., Tchoubar C., “Morphological study on sepiolite by electron-microscopy”, *J. Microscopy-Oxford* 14, 139-146 (1972).
  - Renschler C.L., Sylwester A.P., Salgado L.V., “Carbon films from polyacrylonitrile”, *J. Mater. Res.* 4, 452-457 (1989).
  - Rodríguez-Reinoso F., “Editorial: Comité Internacional para la caracterización y la terminología del carbón”, *Carbon* 27, 305-312 (1989).
  - Ruiz-Hitzky E. “Contribution à l'étude des réactions de greffage de groupements organiques sur les surfaces minérales. Greffage de la sépiolite”, *Tesis Doctoral*, Universidad de Louvain, Bélgica (1974).
  - Ruiz-Hitzky E., Fripiat J.J., “Organomineral derivatives obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents”, *Clays Clay Miner.* 24, 25-30 (1976).
  - Ruiz-Hitzky E., Casal B., “Crown ether intercalations with phyllosilicates”, *Nature* 276, 596-597 (1978).
  - Ruiz-Hitzky E., “Génie cristallin dans les solides organo-minéraux”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* 161, 433-452 (1988).
  - Ruiz-Hitzky E., Aranda P., “Confinement of conducting polymers into inorganic solids”, *An. Quim. Int. Ed.* 93, 197-212 (1997).
  - Ruiz-Hitzky E., Aranda P., “Electroactive polymers intercalated in clays and related solids” en *Polymer-clay nanocomposites*, 19-46. Pinnavaia T.J. & Beall G.W. (eds.), John Wiley & Sons, West Sussex (2000).
  - Ruiz-Hitzky E., “Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite”, *J. Mater. Chem.* 11, 86-91 (2001).
  - Ruiz-Hitzky E., “Organic-inorganic materials: from intercalation chemistry to devices” en *Functional hybrid materials*, 15-49. Gómez-Romero P., Sánchez C. (eds.), Wiley-VCH, Verlag (2004).

- 
- Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Serratos J.M., “Clay-organic interactions: organoclay complexes and polymer-clay nanocomposites” en *Handbook of layered materials*, 91-154. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P. (eds.), Marcel-Dekker, Inc., New York (2004).
  - Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeek A., “Clay mineral and organoclay-polymer nanocomposite” en *Handbook of clay science. Developments in clay science, Vol. 1*, 583-621. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.), Elsevier, Amsterdam (2006).
  - Salomon M., Scrosati B., “Lithium batteries: present trends and prospects”, *Gazz. Chim. Ital.* 126, 415-427 (1996).
  - Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M., “Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites”, *J. Mater. Chem.* 15, 3559-3592 (2005).
  - Sánchez-Granados L., “Baterías y pilas electroquímicas: una fuente de energía alternativa con futuro”, *Ans. Real Soc. Esp. Quím.*, segunda época, 12-22, enero-marzo (2001).
  - Sánchez-Soto P.J., Avilés M.A., del Río J.C., Ginés J.M., Pascual J., Pérez-Rodríguez J.L., “Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58-59, 155-172 (2001).
  - Sandí G., Winans R.E., Carrado K.A., “New carbon electrodes for secondary lithium batteries”, *J. Electrochem. Soc.* 143, L95-L98 (1996).
  - Sandí G., Carrado K.A., Winans R.E., Johnson C.S., Csencsits R., “Carbons for lithium applications prepared using sepiolite as an inorganic template”, *J. Electrochem. Soc.* 146, 3644-3648 (1999).
  - Sandí G., “Development of new anodes for rechargeable lithium batteries”, *J. New Mater. Electrochem. Systems* 4, 259-265 (2001).
  - Sandí G., Winans R.E., Seifert S., Carrado K.A., “In situ SAXS studies of the structural changes of sepiolite clay and sepiolite-carbon composites with temperature”, *Chem. Mater.* 14, 739-742 (2002).
  - Sandí G., “Raman and NEXAFS spectroscopy characterization of templated-carbon anodes”, *J. New. Mat. Electrochem. Systems* 6, 181-189 (2003).
  - Santarén J., Sanz J., Ruiz-Hitzky E., “Structural fluorine in sepiolite”, *Clay Clays Miner.* 38, 63-68 (1990).
  - Sato K., Noguchi M., Demachi A., Oki N., Endo M., “A mechanism of lithium storage in disordered carbons”, *Science* 264, 556-558 (1994).

- 
- Sato Y., Kikuchi Y., Nakano T., Okuno G., Kobayakawa K., Kawai T., Yokoyama A., “Characteristics of coke carbon modified with mesophase-pitch as a negative electrode for lithium ion batteries”, *J. Power Sources* 81-82, 182-186 (1999).
  - Satoh A., Takami N., Ohsaki, T., “Electrochemical intercalation of lithium into graphitized carbons”, *Solid State Ionics* 80, 291-298 (1995).
  - Saufi S.M., Ismail A.F., “Development and characterization of polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane”, *Songklanakarinn J. Sci. Technol.* 24, 843-854 (2002).
  - Serna J.C., “Naturaleza y propiedades de la superficie de la sepiolita”, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1973).
  - Serna C., Fernández-Álvarez T., “Adsorption of hydrocarbons onto sepiolite.1. Intracrystalline penetration”, *Ans. Quím.* 70, 760-764 (1974).
  - Serna J.C., Ahlrichs J.L., Serratos J.M., “Folding in sepiolite crystals”, *Clays Clay Miner.* 23, 452-457 (1975).
  - Schneider J.J., Engstler J., “Carbon and polymer filaments in nanoporous alumina”, *Eur. J. Inorg. Chem.* 9, 1723-1736 (2006).
  - Schwarzenberg M., Wuckel L. “Electrochemical studies on materials with ladder-like structure”, *Synth. Met.* 45, 353-361 (1991).
  - Seron A., Ben Maimoun I., Crespín M., Béguin F., “Production of  $\beta'$ -SiAlONs through carbon/oxide nanocomposites obtained from montmorillonite/aromatic-ammonium complexes”, *Mater. Sci. Eng. A* 168, 239-243 (1993).
  - Serratos J.M., “Use of infra-red spectroscopy to determine the orientation of pyridine sorbed on montmorillonite”, *Nature* 208, 679-681 (1965).
  - Shephard F.E., Rooney J.J., Kemball C., “The polymerization of propylene on silica-alumina”, *J. Catal.* 1, 379-388 (1962).
  - Shukla A.K., Sampath S., Vijayamohan K., “Electrochemical supercapacitors: energy storage beyond batteries”, *Curr. Sci.* 79, 1656-1661 (2000).
  - Slade R.C.T., Barker J., Hirst P.R., Halstead T.K., Reid P.I., “Conduction and diffusion in exchanged montmorillonite clays”, *Solid State Ionics* 24, 289-295 (1987).
  - Song H.K., Jung Y.H., Lee K.H., Da L.H., “Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution”, *Electrochim. Acta* 44, 3513-3519 (1999).

- 
- Sonobe N., Kyotani T., Tomita A., “Carbonization of polyacrylonitrile in a two-dimensional space between montmorillonite lamellae”, *Carbon* 26, 573-578 (1988).
  - Sonobe N., Kyotani T., Tomita A., “Carbonization of polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate between the lamellae of montmorillonite”, *Carbon* 28, 483-488 (1990).
  - Sonobe N., Kyotani T., Tomita A., “Formation of graphite thin film from polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate carbons prepared between the lamellae of montmorillonite”, *Carbon* 29, 61-67 (1991).
  - Spotnitz, R., “Scale-up of lithium-ion cells and batteries” en *Advanced in lithium-ion batteries*, 433-458. Schalkwijk W.A., Scrosati B. (eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
  - Stevens D.A., Dahn J.R.. “The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials”, *J. Electrochem. Soc.* 148, A803-A811 (2001).
  - Sugaraha Y., Kuroda K., Kato C. “Synthesis of  $\beta$ -sialon from a montmorillonite-polyacrylonitrile intercalation compound by carbothermal reduction”, *J. Am. Ceram. Soc.*, C247-C248 (1984).
  - Sugaraha Y., Satokawa S., Kuroda K., Kato C., “Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite”, *Clays Clay Miner.* 36, 343-348 (1988).
  - Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Raghavan K.V., “Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 36, 2503-2512 (1998).
  - Takami N., Satoh A., Hara M., Ohsaki T., “Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries”, *J. Electrochem. Soc.* 142, 371-378 (1995).
  - Tao X.Y., Zhang B., Zhang L., Cheng J.P., Liu F., Luo J.H., Luo Z.Q., Geise H.J., “Synthesis of multi-branched porous carbon nanofibers and their application in electrochemical double-layer capacitors”, *Carbon* 44, 1425-28 (2006).
  - Tran T.D., Derwin D.J., Zaleski P., Song X., Kinoshita K., “Lithium intercalation studies of petroleum cokes of different morphologies”, *J. Power Sources* 81-82, 296-299 (1999).
  - Uchida T., Morikawa Y., Ikuta H., Wakihara M., Suzuki K., “Chemical diffusion coefficient of lithium in carbon fiber”, *J. Electrochem. Soc.* 143, 2606-2610 (1996).
  - Verma S.K., “Development of molecular sieving properties in microporous carbons”, *Carbon* 29, 793-803 (1991).

- 
- Villanueva A., “Inserción electroquímica de litio en materiales nano- y micro-estructurados: aplicación en baterías recargables”, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid (2002).
  - Vincent C.A., “Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009”, *Solid State Ionics* 134, 159-167 (2000).
  - Vix-Guterl C., Saadallah S., Jurewicz K., Frackowiak E., Reda M., Parmentier J., Patarin J., Béguin F., “Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure”, *Mater. Sci. Eng. B* 108, 148-155 (2004).
  - Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Béguin F., “Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials”, *Carbon* 43, 1293-1302 (2005).
  - Vol’fkovich Y.M., Serdyuk T.M., “Electrochemical capacitors”, *Russ. J. Electrochem.* 38, 935-958 (2002).
  - Wada K., Yoshinaga N., “The structure of imogolite”, *Am. Miner.* 54, 50-71 (1969).
  - Wada K., “Allophane and imogolite” en *Minerals in soil environment*, 603-638. Dixon J.B., Weed S.B. (eds.), Soil Science Society of America, Madison (1977).
  - Wang C., Appleby A.J., Little F.E., “Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperturbation measurement”, *J. Electrochem. Soc.* 149, A754-A760 (2002).
  - Wang G.X., Ahn J., Yao J., Lindsay M., Liu H.K., Dou S.X., “Preparation and characterization of carbon nanotubes for energy storage”, *J. Power Sources* 119-121, 16-23 (2003).
  - Wang H., Zhang L., Gavalas G.R., “Preparation of supported carbon membranes from furfuryl alcohol by vapor deposition polymerization”, *J. Membr. Sci.* 177, 25-31 (2000).
  - Wang S., Matsumura Y., Maeda T., “A model of the interactions between disordered carbon and lithium”, *Synth. Met.* 71, 1759-1760 (1995).
  - Wang Z., Huang X., Chen L., “Lithium insertion/extraction in pyrolyzed phenolic resin”, *J. Power Sources* 81-82, 328-334 (1999).
  - Wen C.J., Boukamp B.A., Huggins R.A., “Thermodynamic and mass transport properties of LiAl”, *J. Electrochem. Soc.* 126, 2258-2266 (1979).

- 
- Weng T., Teng H., “Characterization of high porosity carbon electrodes derived from mesophase pitch for electric double-layer capacitors”, *J. Electrochem. Soc.* 148, A368-A373 (2001).
  - Weppner W., Huggins R.A., “Determination of the kinetic-parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ”, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1569-1578 (1977).
  - Weydanz W.J., Way B.M., Van Buuren T., Dahn J.R., “Behaviour of nitrogen-substituted carbon ( $\text{N}_z\text{C}_{1-z}$ ) in  $\text{Li}/\text{Li}(\text{N}_z\text{C}_{1-z})_6$  cells”, *J. Electrochem. Soc.* 141, 900-907 (1994).
  - Wilson M.A., Lee G.S.H., Taylor R.C., “Benzene displacement on imogolite”, *Clays Clay Miner.* 50, 348-351 (2002).
  - Winter M., Besenhard J.O., “Electrochemical intercalation of lithium into carbonaceous materials” en *Lithium ion batteries: fundamentals and performance*, 127-155. Wakihara M., Yamamoto O. (eds.), Wiley-VCH, Weinheim/Kodansha Ltd., Tokio (1998).
  - Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novák P., “Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries”, *Adv. Mater.* 10, 725-763 (1998).
  - Winter M., Brodd R.J., “What are batteries, fuel cells and supercapacitors?”, *Chem. Rev.* 104, 4245-4269 (2004).
  - Winter M., Moeller K.C., Besenhard J.O., “Carbonaceous and graphitic carbons” en *Lithium batteries: science and technology*, 144-194. Nazri G.A., Pistoia G. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston (2004).
  - Wu C.G., Bein T., “Conducting carbon wires in ordered, nanometer-sized channels”, *Science* 266, 1013-1015 (1994).
  - Wu Y., Fang S., Jiang Y., “Carbon anodes for a lithium secondary battery based on polyacrylonitrile”, *J. Power Sources* 75, 201-206 (1998).
  - Wu Y., Fang S., Jiang Y., “Effects of nitrogen on the carbon anode of a lithium secondary battery”, *Solid State Ionics* 120, 117-123 (1999).
  - Wu Y., Wan C., Jiang C., Fang S., Jiang Y., “Mechanism of lithium storage in low temperature carbons”, *Carbon* 37, 1901-1908 (1999).
  - Xing W., Qiao S.Z., Ding R.G., Li F., Lu G.Q., Yan Z.F., Cheng H.M., “Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons”, *Carbon* 44, 216-224 (2006).

- 
- Yang Z., Wu H. “The electrochemical impedance measurements of carbon nanotubes”, *Chem. Phys. Lett.* 343, 235-240 (2001).
  - Yata S., Kinoshita H., Komori M., Ando N., Kashiwarnura T., Harada T., “Structure and properties of deeply Li-doped polyacenic semiconductor materials beyond C<sub>6</sub>Li stage”, *Synth. Met.* 6, 153-158 (1994).
  - Yazami R., Zaghbi K., Deschamps M., “Carbon fibres and natural graphite as negative electrodes for lithium ion-type batteries”, *J. Power Sources* 52, 55-59 (1994).
  - Yazami R., “Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode”, *Electrochim. Acta* 45, 87-97 (1999).
  - Ye S., Liu X., Cui H.F., Zhang W.D., Sheu F.S., Lim T.M., “Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors”, *Electrochem. Comm.* 7, 249-255 (2005).
  - Yoon S., Lee J., Hyeon T., Oh S.M., “Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon”, *J. Electrochem. Soc.* 147, 2507-2512 (2000).
  - Yoshinaga N., Aomine S., “Imogolite in some Ando soils”, *Soil. Sci. Plant Nutr. Jap.* 8, 22-29 (1962).
  - Zane D., Antonini A., Pasqualini M., “A morphological study of SEI film on graphite electrodes”, *J. Power Sources* 97-98, 146-150 (2001).
  - Zhang B., Liang J., Xu C.L., Wei B.Q., Ruan D.B. Wu D.H., “Electric double-layer capacitors using carbon nanotube electrodes and organic electrolyte”, *Mater. Letters* 51, 539-542 (2001).
  - Zheng J.P., Huang J., Jow T.R., “The limitations of energy density for electrochemical capacitors”, *J. Electrochem. Soc.* 144, 2026-2031 (1997).
  - Zheng T., Liu Y., Fuller E.W., Tseng S., Von Sacken U., Dahn J.R., “Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials”, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2581-2590 (1995).
  - Zheng T., Xue J.S., Dahn J.R., “Lithium insertion in hydrogen-containing carbonaceous materials”, *Chem. Mater.* 8, 389-393 (1996).
  - Zhou H., Zhu S., Hibino M., Honma I., “Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon”, *J. Power Sources* 122, 219-223 (2003).
  - Zhu Y., Wilding M.A., Mukhopadhyay S.K., “Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclization of poly(acrylonitrile) during the stabilization stage of carbon fibre production” *J. Mater. Sci.* 31, 3831-3837 (1996).



**ANEXO I**

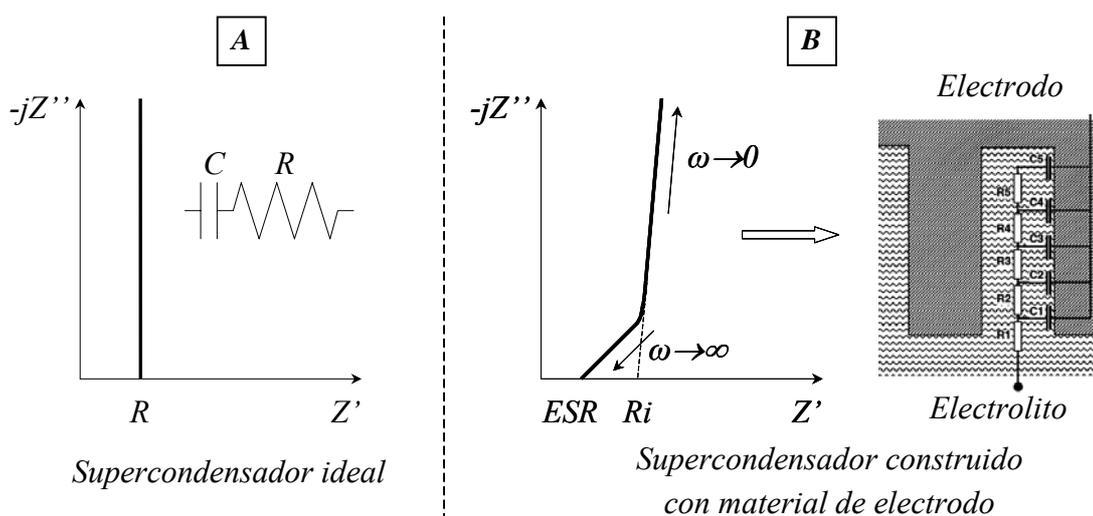
**TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE DETERMINACIÓN  
DE LA CAPACIDAD DE SUPERCONDENSADORES**



En la literatura se describen varias técnicas para medir la capacidad de un supercondensador:

- **Ciclovoltamperometría (CV):** técnica electroquímica que permite calcular la capacidad de un condensador en función de la velocidad de barrido lineal del potencial (mV/s). Se suele realizar a velocidades moderadas de entre 1 mV/s y 5 mV/s (Frackowiak y Béguin, 2001). De la forma de la curva obtenida se puede deducir si se dan procesos farádicos o no, es decir, si la curva presenta forma rectangular de manera que no se observan picos en su trazado (la intensidad de corriente es independiente del potencial), indica que no se producen procesos farádicos y el dispositivo es un supercondensador de doble capa electroquímica. Sin embargo, si la curva presenta picos en su trazado (la intensidad de corriente depende del potencial), éstos se deben a procesos redox de transferencia de carga, es decir, a procesos farádicos y el dispositivo es un supercondensador con pseudocapacitancia. Esta técnica se ha utilizado en este estudio como una herramienta exploratoria para conocer el tipo de supercondensador que se tiene y además para determinar la intensidad de corriente que posteriormente se aplicará en la técnica de carga-descarga galvanostática.
- **Cronopotenciometría (carga-descarga galvanostática):** técnica electroquímica que permite calcular la capacidad del supercondensador realizando varios ciclos de carga y descarga, aplicando la intensidad de corriente determinada en un estudio previo de ciclovoltamperometría del sistema. En ausencia de pérdidas óhmicas en los electrodos (caso de un supercondensador ideal) las curvas de carga y descarga son líneas rectas. Del tiempo de descarga y de la pendiente de la curva de descarga obtenida se deduce la capacidad del condensador. Cuando estas curvas no son totalmente rectas es debido a la existencia de pérdidas óhmicas y a una distribución no uniforme del potencial a lo largo del espesor de un electrodo poroso (Vol'fkovich y Serdyuk, 2002).
- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS):** técnica electroquímica que permite calcular la capacidad del sistema a partir de la medida de la impedancia. La

representación gráfica de la impedancia real frente a la impedancia imaginaria compone el diagrama de Nyquist. En el caso de un condensador ideal, este diagrama viene definido por una línea recta paralela al eje y (parte imaginaria de la impedancia) y su circuito equivalente corresponde a un condensador unido en serie a una resistencia (Fig. AI.1.A). En el caso de un supercondensador construido con materiales de electrodo porosos, su comportamiento se aleja de la idealidad y su circuito equivalente viene definido por una compleja red de elementos capacitivos y resistivos ( $RC$ ) según un modelo de transmisión en línea (De Levie, 1963 y 1964; Song y col. 1999) (Fig. AI.1.B). Los elementos resistivos se resumen en lo que se conoce como resistencia en serie equivalente ( $ESR$ , *equivalent series resistance*) y su valor agrupa la resistencia del electrolito, la de los contactos eléctricos y la del contacto entre partículas del material de electrodo.



**Figura AI.1.** Diagramas de Nyquist y circuito equivalente correspondiente a: A) un supercondensador ideal y B) un supercondensador construido con material de electrodo poroso (modificado de Kötz y Carlen, 2000).

El diagrama de Nyquist viene representado por una recta a  $45^\circ$  que a bajas frecuencias se transforma en una recta con tendencia a la verticalidad (Fig. AI.1 B) (Conway, 1999). La línea teóricamente obtenida a  $45^\circ$  (región de Warburg) ha sido relacionada con la distribución de las resistencias y capacidades en un sistema de electrodos porosos (Emmenegger y col., 2003). El punto donde esta recta corta con el eje real de la impedancia define el valor de  $ESR$ , mientras que si se extrapola la recta con tendencia a la verticalidad (ángulo de fase próximo a  $90^\circ$ ) hasta el punto donde corta con el eje real de la impedancia, se obtiene el valor de la resistencia iónica del

electrolito en el interior de los poros ( $R_i$ ) (Kötz y Carlen, 2000). En la recta a 45° el valor de la capacidad determinada puede variar con la frecuencia, sin embargo, en la recta con tendencia a la verticalidad (comportamiento más próximo al ideal), la capacidad alcanza un valor estable, independiente de la frecuencia y a su vez comparable al valor obtenido mediante las técnicas de ciclovoltamperometría y carga-descarga galvanostática (Lewandowski y Galiński, 2004).

De la ecuación AI.1 se pueden obtener los valores de la capacidad en función de la frecuencia. En general, en supercondensadores basados en carbones porosos como material de electrodo, la capacidad aumenta conforme disminuye la frecuencia aplicada durante la medida. Esto se explica por el efecto que ejerce el tamaño de poro en la aplicación de una corriente alterna al sistema, característica que a su vez está directamente relacionada con la accesibilidad de los iones del electrolito a dichos poros. En consecuencia, los iones del electrolito tienen mayor facilidad para penetrar en los poros mayores a altas frecuencias, mientras que solamente son capaces de penetrar en los poros más pequeños a las frecuencias más bajas. Esta es la razón por la cuál cuando se aplica esta técnica, la capacidad de un supercondensador se calcula a partir del valor de la parte imaginaria de la impedancia medida a la menor frecuencia (Xing y col., 2006).

$$C = -\frac{1}{\omega_{\min} \cdot (-Z_{im})} = -\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{\min} \cdot (-Z_{im})} \quad \text{Ec. AI.1}$$

$\omega_{\min}$       frecuencia mínima de medida (rad/s)  
 $f_{\min}$       frecuencia mínima de medida (Hz)  
 $Z_{im}$       parte imaginaria de la impedancia ( $\Omega$ )

El supercondensador viene caracterizado por su densidad de energía ( $E$ ) (Ec. AI. 3) y por su densidad de potencia ( $P$ ) (Ec. AI.5). Para definir estas dos magnitudes es necesario definir la energía ( $E'$ ) (Ec. AI.2) y la potencia ( $P'$ ) (Ec. AI.4) del mismo (Conway, 1999; Burke, 2000).

$$E' = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \text{ (J)} \quad \text{Ec. AI.2}; \quad E = \frac{E'}{m(\text{kg})} \cdot \frac{1}{3600} \text{ (Wh/kg)} \quad \text{Ec. AI.3}$$

$$P' = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} (W)$$

*Ec. AI.4;*

$$P = \frac{P'(kW)}{m(kg)} (kW/kg)$$

*Ec. AI.5*

**ANEXO II**

**MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE DETERMINACIÓN  
DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DEL IÓN LITIO**



## AII.1 Coeficientes de difusión

Una de las posibles aplicaciones de los materiales preparados en este trabajo se refiere a su funcionamiento como componentes de electrodo negativo en baterías de ión litio, por lo que se considera importante estudiar la movilidad del ión litio en el seno de dichos materiales. El parámetro principal que informa sobre los procesos cinéticos que suceden durante la inserción y desinserción del litio es el coeficiente de difusión químico o intrínseco de dicho ión ( $\tilde{D}$ ). Este parámetro permite entender los mecanismos de transporte que tienen lugar en el interior de los sólidos. De esta forma, materiales que poseen un valor alto del coeficiente de difusión, serán capaces de insertar gran cantidad de litio a alta velocidad de ciclado (alta intensidad de corriente). Para deducir el valor del coeficiente de difusión, hay que resolver la ecuación correspondiente a la primera ley de Fick, que define el flujo de especies  $i$  que circulan por un sólido (Ec. AII.1).

$$J_i = -\tilde{D}_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{Ec. AII.1}$$

$J_i$	flujo de especies $i$
$\tilde{D}_i$	coeficiente de difusión químico o intrínseco
$\frac{\partial C_i}{\partial x}$	gradiente de concentración de especies $i$

El coeficiente de difusión químico o intrínseco ( $\tilde{D}_i$ ) está relacionado con el coeficiente de difusión de la especie  $i$  ( $D_i$ ) según la ecuación AII.2. Esta ecuación define el llamado factor de mejora ( $W$ ), el cual refleja la influencia que tienen el resto de especies presentes en el material, en el movimiento de la especie  $i$ .

$$\tilde{D}_i = W \cdot D_i \quad \text{Ec. AII.2}$$

Los materiales de inserción de litio estudiados en este trabajo son conductores mixtos, porque en ellos se produce el movimiento de iones litio (conducción iónica) y de electrones (conducción electrónica). Además, el movimiento de los iones litio depende del movimiento de los electrones, ya que en todo momento se tiene que cumplir la

neutralidad local del flujo de carga. En el caso de un conductor mixto, el factor de mejora ( $W$ ) viene definido por la ecuación AII.3.

$$W = t_e \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \quad \text{Ec. AII.3}$$

$t_e$	número de transporte electrónico
$a_i$	actividad de la especie $i$ (iones litio)
$C_i$	concentración de la especie $i$

Si se da el caso de que el material es mayoritariamente conductor electrónico, entonces el número de transporte electrónico vale aproximadamente uno. Sin embargo, si el material es mayoritariamente conductor iónico (el número de transporte iónico es mucho mayor que el electrónico), entonces el coeficiente de difusión intrínseco depende de la difusión de los electrones y no de la de los iones. En resumen, para que un material con baja conductividad electrónica pueda ser eficaz en el proceso de inserción de litio a altas velocidades, es necesario que sea microporoso, que posea alta superficie específica y que esté constituido por partículas de pequeño tamaño con buen contacto entre las mismas (Weppner y Huggins, 1977).

## AII.2 Técnicas electroquímicas para la determinación de los coeficientes de difusión

Para medir el coeficiente de difusión de un ión en el interior de un sólido, las técnicas electroquímicas más comúnmente utilizadas son:

- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

Como ya se expuso anteriormente (§ 2.2.2), esta técnica está basada en la aplicación de una señal eléctrica (de voltaje conocido) con un pulso variable en el tiempo a un material o a una interfase (sólido-sólido, sólido-líquido), observando la respuesta del mismo (la corriente resultante), de tal manera que la impedancia es la relación entre la señal de potencial aplicada y la corriente de respuesta del sistema (§ 2.2.2). En este

caso, el coeficiente de difusión intrínseco ( $\tilde{D}_i$ ) es proporcional a la relación entre la parte imaginaria ( $Z''$ ) o la parte real ( $Z'$ ) de la impedancia y la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia angular ( $\omega^{-1/2}$ ), en el intervalo donde la parte real y la parte imaginaria de la impedancia son rectas paralelas (en el diagrama de Nyquist corresponde al intervalo de frecuencias donde se obtiene una recta a 45°) (Ho y col., 1980; Huggins, 2000) (Ec. AII.4).

$$\tilde{D}_i \propto \frac{Z''}{\omega^{-1/2}} \propto \frac{Z'}{\omega^{-1/2}} \quad \text{Ec. AII.4}$$

- **Técnica de pulso-relajación en modo galvanostático (GITT)**

Como ya se explicó anteriormente (§ 2.2.2), esta técnica se basa en la aplicación de un pulso de corriente seguido de un tiempo de relajación del dispositivo en circuito abierto, con el objetivo de alcanzar un potencial de equilibrio (§ 2.2.2). El coeficiente de difusión intrínseco ( $\tilde{D}_i$ ) es proporcional a la relación definida por la variación del potencial ( $dE$ ) frente a la raíz cuadrada del tiempo ( $dt^{1/2}$ ) durante la aplicación del pulso de corriente (Ec. AII.5) (Weppner y Huggins, 1977; Wen y col., 1979).

$$\tilde{D}_i \propto \frac{dE}{dt^{1/2}} \quad \text{Ec. AII.5}$$

- **Técnica de pulso-relajación en modo potencioestático (PITT)**

Se conoce en inglés con el nombre de *Potentiostatic Intermittent Titration Technique* (PITT), que se puede traducir como valoración potencioestática intermitente. Se basa en la aplicación de un pulso de potencial seguido de un tiempo de relajación del dispositivo en circuito abierto con el objetivo de alcanzar una intensidad de equilibrio. A tiempos cortos ( $t \ll L^2 / \tilde{D}$ ), el coeficiente de difusión intrínseco ( $\tilde{D}_i$ ) es proporcional a la relación entre la variación en la intensidad de corriente ( $dI$ ) y el inverso de la raíz cuadrada del tiempo de duración del pulso ( $dt^{-1/2}$ ) (Ec. AII.6), mientras que a tiempos largos ( $t \gg L^2 / \tilde{D}$ ),  $\tilde{D}_i$  es proporcional a la relación entre la variación en la intensidad de corriente ( $dI$ ) y el tiempo de duración del pulso ( $dt$ ) (Ec. AII.7), siendo  $L$  el espesor

del electrodo de material activo (Wen y col., 1979; Honders y Broers, 1985; Huggins, 2000).

$$\tilde{D}_i \propto \frac{dI}{dt^{-1/2}} \quad t \ll L^2 / \tilde{D} \quad \text{Ec. AII.6}$$

$$\tilde{D}_i \propto \frac{dI}{dt} \quad t \gg L^2 / \tilde{D} \quad \text{Ec. AII.7}$$

A continuación explica más detalladamente el fundamento teórico en el que se basan las dos técnicas utilizadas en este trabajo para la determinación de los coeficientes de difusión del ión litio.

- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

Para la aplicación de esta técnica se utiliza una celda de medida constituida por un electrodo positivo (material que inserta litio), separado por un electrolito orgánico del electrodo negativo (litio). En este dispositivo existen dos interfases: electrodo positivo/electrolito y electrolito/litio. Al aplicar la espectroscopía de impedancia electroquímica sobre este sistema se suceden una serie de procesos físico-químicos que generan un diagrama de Nyquist cuyo circuito equivalente consta de varios elementos (Takami y col., 1995; Liu y Wu, 1995; Wang y col., 2002; Wang y col. 2003) (Fig. AII.1):

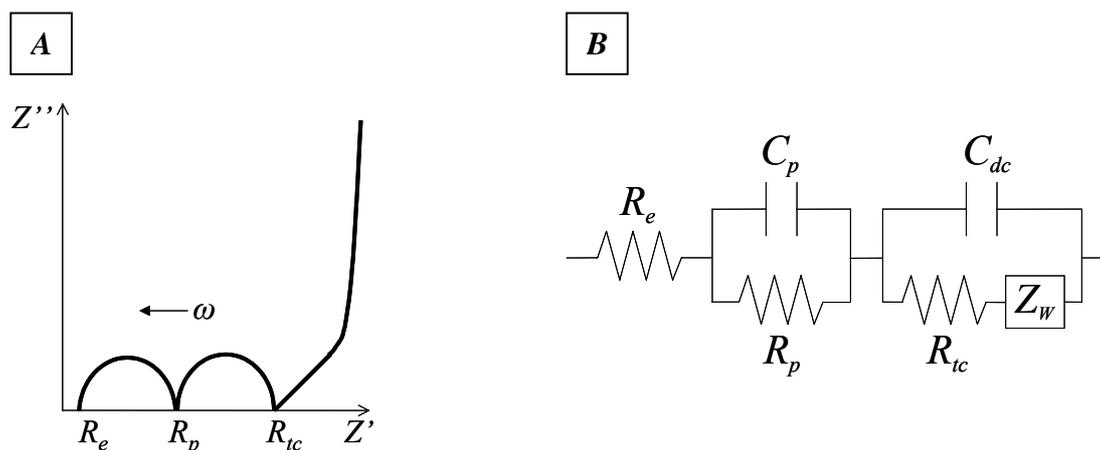
- $R_e$  representa las resistencias electrónicas del sistema.
- $R_p$  y  $C_p$  corresponden al proceso del paso del litio a través de una capa de pasivación porosa que se forma en la interfase electrolito/electrodo positivo, debido a la reacción del litio con los productos de descomposición del electrolito (§ 1.2.2.1).  $R_i$  es la resistencia iónica del litio a atravesar esta capa de pasivación y  $C_g$  es la capacidad geométrica asociada a la porosidad de dicha capa.
- $R_{tc}$  y  $C_{dc}$  están asociadas a la interfase electrolito/electrodo positivo.  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa electroquímica formada en dicha interfase y  $R_{tc}$

define la resistencia del litio a recibir los electrones que vienen del circuito externo e insertarse en el electrodo positivo.

- $Z_W$  conocida como impedancia de Warburg, es la impedancia asociada a la difusión de los iones litio en el interior del electrodo positivo. En el caso de una difusión semi-infinita esta impedancia viene definida por la ecuación AII.8.

$$Z_W = A \cdot \omega^{-1/2} - j \cdot A \cdot \omega^{-1/2} \quad \text{Ec. AII.8}$$

- $\omega$  frecuencia angular
- $j$  unidad imaginaria ( $j = \sqrt{-1}$ )
- $A$  constante relacionada con el coeficiente de difusión

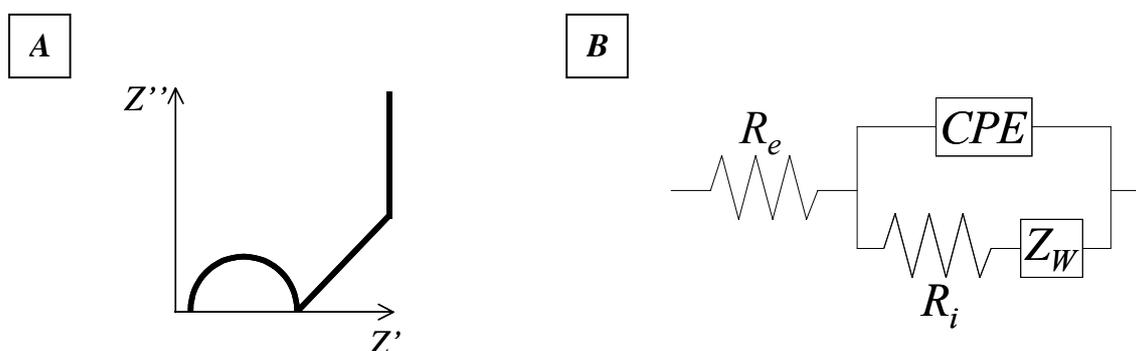


**Fig. AII.1.** Representación esquemática de: A) diagrama de Nyquist y B) circuito equivalente correspondiente a estudios de coeficientes de difusión mediante la técnica EIS (adaptado de Wang y col., 2003).

Teóricamente, se tendría que obtener un diagrama de Nyquist similar al mostrado en la figura AII.1. En la práctica, si los procesos físico-químicos que se dan en el dispositivo ocurren a tiempos parecidos, esto implica frecuencias parecidas y por tanto, en vez de aparecer dos semicírculos a altas y medias frecuencias, se observará uno sólo debido al solapamiento de los mismos. En este caso, lo que se obtiene es una curva cuyo trazado viene definido por un semicírculo a bajas frecuencias y una cola de difusión a altas frecuencias (Fig. AII.2.A). A este gráfico le corresponde un circuito equivalente que fue diseñado por Randles y se le denomina con el nombre de su creador, es decir, circuito

de Randles (Macdonald y Franceschetti, 1987; Takami y col., 1995; Claye y col., 2000) (Fig. AII.2.B).

Hay que señalar que en los circuitos equivalentes correspondientes a interfases con materiales porosos, como es por ejemplo el caso de los materiales carbonosos, los elementos capacitivos (C) se sustituyen por elementos de fase constante (CPE) (§ 4.1). La rugosidad existente en la superficie del electrodo positivo provoca que los semicírculos obtenidos en los diagramas de Nyquist a bajas y medias frecuencias, presenten una forma ligeramente achatada (“deprimida”) y la introducción del concepto CPE permite un ajuste más adecuado de dichos semicírculos (Macdonald y Franceschetti, 1987; Jiménez-Morales y col., 2000).



**Fig. AII.2.** Representación esquemática del circuito de Randles: A) diagrama de Nyquist y B) circuito equivalente correspondientes a estudios mediante la técnica EIS (adaptado de Claye y col., 2000).

Para calcular el valor del coeficiente de difusión de los iones litio en los nanotubos de carbono, se utiliza el modelo propuesto por Ho y colaboradores (Ho y col., 1980). Al medir la impedancia electroquímica del sistema aplicando una pequeña señal sinusoidal de potencial, el valor de la impedancia de Warburg viene dado por la resolución de la segunda ley de Fick (Ec. AII.9).

$$\frac{\partial[\delta C_{Li}(x,t)]}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \frac{\partial^2[\delta C_{Li}]}{\partial x^2} \tag{Ec. AII.9}$$

Para resolver esta ecuación se suponen condiciones iniciales de estado estacionario, concentración inicial de litio uniforme y la aproximación definida por la ecuación AII.10, donde  $L$  es el espesor del electrodo positivo.

$$\omega \gg \frac{2 \cdot \tilde{D}}{L^2} \quad \text{Ec. AII.10}$$

Con esta aproximación, la recta a 45° obtenida en el diagrama de Nyquist a altas frecuencias posee un módulo que viene definido por la ecuación AII.11 y del cual se deduce el valor de la constante A.

$$|Z| = \left| \frac{V_M \cdot (dE / dLi)}{\sqrt{2} \cdot Z \cdot S \cdot F \cdot \tilde{D}^{1/2}} \cdot \omega^{-1/2} \right| \Rightarrow A = \frac{V_M \cdot (dE / dLi)}{\sqrt{2} \cdot Z \cdot S \cdot F \cdot \tilde{D}^{1/2}} \quad \text{Ec. AII.11}$$

Finalmente, del valor de A se deduce el valor del coeficiente de difusión de los iones litio (Ec.AII.12).

$$\tilde{D}_{Li} = \frac{I}{2} \cdot \left[ \left( \frac{V_M}{S \cdot F \cdot A} \right) \cdot \left( \frac{\Delta E}{\Delta Li} \right) \right]^2 \quad \text{Ec. AII.12}$$

$V_M$	volumen molar del material electroactivo
$S$	área geométrica del electrodo
$F$	constante de Faraday: 96500 C/mol o 26800 mAh/mol
$A$	constante relacionada con el coeficiente de difusión
$\left( \frac{\Delta E}{\Delta Li} \right)$	variación del potencial con el grado de inserción en condiciones de equilibrio

Una forma sencilla de obtener el valor de A es representar gráficamente la impedancia real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) frente al inverso de la raíz cuadrada de la frecuencia angular ( $\omega^{-1/2}$ ), de tal manera que la pendiente de la zona donde las dos curvas son paralelas define el valor de dicho parámetro.

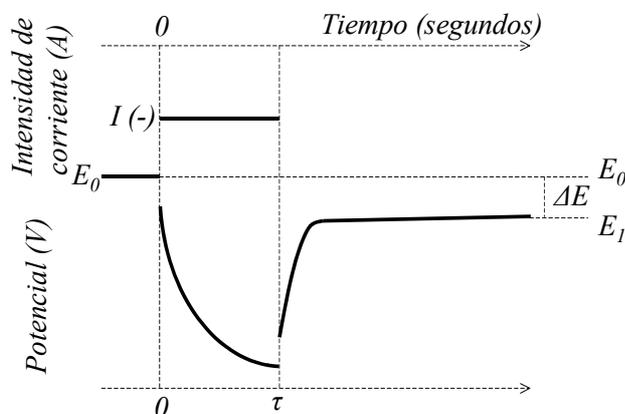
- **Pulso-relajación en modo galvanostático (GITT)**

Esta técnica combina medidas dinámicas y en estado estacionario para poder conocer las características cinéticas de materiales mixtos (Weppner y Huggins, 1977). Como ya se dijo anteriormente (§ 2.2.2), esta técnica se basa en la aplicación de un pulso de intensidad de corriente al sistema, seguido de un tiempo de relajación del dispositivo en circuito abierto con el objetivo de alcanzar un potencial de equilibrio (§ 2.2.2). Al aplicar un pulso de intensidad de corriente ( $I_0$ ) al sistema se produce un gradiente de

concentración constante. Para mantener constante este gradiente de concentración, el potencial del sistema (inicialmente  $E_0$ ) varía en función del tiempo. En el momento de aplicación del pulso, se produce una caída óhmica que es independiente del tiempo y no afecta al desarrollo de la medida. Al interrumpir el pulso de corriente aplicado, el sistema tiende a alcanzar una concentración constante mediante la difusión de las especies móviles (iones litio) en el material y el potencial evoluciona hasta alcanzar un potencial de equilibrio ( $E_1$ ) (Fig. AII.3). La variación de estequiometría que se produce en el proceso ( $\Delta Li$ ), viene dada por la ecuación AII.13.

$$\Delta \delta = \Delta Li = \frac{I_0 \cdot \tau \cdot PM}{Z \cdot m \cdot F} \quad \text{Ec. AII.13}$$

- $I_0$  intensidad de corriente del pulso
- $\tau$  tiempo de aplicación del pulso
- $PM$  peso molecular del material electroactivo
- $Z$  número atómico de la especie móvil (litio,  $Z=1$ )
- $m$  masa de material electroactivo
- $F$  constante de Faraday: 96500 C/mol o 26800 mAh/mol



**Fig. AII.3.** Representación esquemática de curvas características determinadas mediante la técnica GITT (adaptado de Weppner y Huggins, 1977).

Este modelo se basa en la relación lineal observada entre el potencial y la raíz cuadrada del tiempo durante la aplicación del pulso. Así, a partir de la segunda ley de Fick (Ec. AII.14) y teniendo en cuenta la aproximación que implica pulsos de duración lo suficientemente pequeña como para que los iones litio no atravesasen el espesor del electrodo ( $L$ ), es decir, difusión semi-infinita ( $t \ll L^2 / \tilde{D}$ ), el coeficiente de difusión químico de los iones litio quedaría definido por la ecuación AII.15.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Ec. AII.14}$$

$$\tilde{D}_{Li} = \frac{4}{\pi} \cdot \left( \frac{I_0 \cdot V_M}{S \cdot Z \cdot F} \right)^2 \cdot \left( \frac{\left( \frac{dE}{d\delta} \right)}{\left( \frac{dE}{t^{1/2}} \right)} \right)^2 = \frac{4}{\pi} \cdot \left( \frac{I_0 \cdot V_M}{S \cdot Z \cdot F \cdot B} \right)^2 \cdot \left( \frac{\Delta E}{\Delta Li} \right)^2 \quad \text{Ec. AII.15}$$

$I_0$  intensidad de corriente del pulso

$V_M$  volumen molar del material electroactivo

$Z$  número atómico de la especie móvil (litio,  $Z=1$ )

$S$  área geométrica del electrodo

$F$  constante de Faraday: 96500 C/mol o 26800 mAh/mol

$\Delta E$  diferencia entre el potencial antes del pulso y el potencial después del pulso tras alcanzar el estado estacionario

$\Delta Li$  moles de litio insertados durante el pulso

$$B = \frac{dE}{t^{1/2}}$$