



# **Materiales biomiméticos de base carbono para electrodos en sistemas de almacenamiento de energía**

Memoria presentada por:  
**Antonio Gutiérrez Pardo**  
Licenciado en Química

Para optar al grado de  
Doctor por la Universidad de Sevilla

Directores:  
**Dr. Julián Martínez Fernández**  
**Dr. Joaquín Ramírez Rico**

Programa de Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales  
Sevilla, 2014

# Índice General.

## Capítulo 1. Introducción y objetivos.

1. Introducción. ....	1
2. Objetivos de esta tesis. ....	3
3. Descripción general de esta memoria. ....	3
4. Referencias. ....	5

## Capítulo 2. Antecedentes.

1. Introducción. ....	7
2. Dispositivos para almacenamiento de energía. ....	8
2.1. Introducción. ....	8
2.2. Supercondensadores. ....	9
2.2.1. Condensadores eléctricos de doble capa. ....	14
2.2.2. Pseudocondensadores. ....	18
2.2.3. Condensadores híbridos. ....	20
3. Materiales biomiméticos. ....	22
3.1. Introducción. ....	22
3.2. Precursores vegetales: la madera. ....	23
3.2.1. Madera de haya. ....	26
3.2.2. Tableros de fibras de densidad media (DM). ....	27
4. Biocarbones. ....	29
4.1. Descomposición térmica de la madera. Pirólisis. ....	30
4.2. Grafitización catalítica. ....	32
5. Nanomateriales. ....	36
5.1. Nanoestructuras 1D. ....	37
5.1.1. Modelos de crecimiento anisotrópico. ....	39
5.2. Heteroestructuras. ....	43
5.3. Películas delgadas. ....	44
5.3.1. Modelos de crecimiento epitaxial. ....	45
5.4. Diseño y fabricación de nanomateriales. ....	46
5.4.1. Deposición química en fase vapor. ....	48
5.4.2. Precursores de la fase gas. ....	49
6. Óxidos metálicos. ....	50
6.1. Óxidos de niobio. ....	51
6.2. Óxidos de estaño. ....	55
6.3. Óxidos de hierro. ....	57
7. Referencias. ....	58

## Capítulo 3. Técnicas experimentales.

1. Fabricación de materiales. ....	77
1.1. Impregnación catalítica. ....	78
1.2. Pirólisis. ....	79

1.3. Deposición química en fase vapor. ....	82
2. Técnicas de caracterización de materiales. ....	85
3. Técnicas electroquímicas. ....	91
3.1. Voltametría cíclica. ....	92
4. Referencias. ....	93

#### **Capítulo 4. Carbones biomiméticos grafitizados mediante tratamiento previo a la pirólisis de precursores.**

1. Introducción. ....	97
2. Resultados. ....	98
2.1. Análisis termogravimétrico. ....	99
2.2. Densidad. ....	101
2.3. Caracterización microestructural. ....	103
2.4. Cristalinidad y orden a largo alcance. ....	109
2.5. Caracterización textural mediante isothermas de adsorción. ....	121
2.6. Caracterización eléctrica. ....	123
3. Conclusiones. ....	124
4. Referencias. ....	126

#### **Capítulo 5. Deposición de capas finas nanoestructuradas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre carbones biomiméticos.**

1. Introducción. ....	129
2. Procedimiento experimental. ....	130
3. Resultados y discusión. ....	130
3.1. Estado de oxidación de Nb. ....	131
3.2. Caracterización microestructural. ....	133
3.3. Cristalinidad y orden a largo alcance. ....	134
3.4. Contenido de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en los materiales Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> @BioC. ....	138
4. Conclusiones. ....	139
5. Referencias. ....	140

#### **Capítulo 6. Deposición de nanoestructuras 1D y heteroestructuras sobre carbones biomiméticos.**

1. Introducción. ....	143
2. Procedimiento experimental. ....	144
2.1. Síntesis de nanohilos / capas finas. ....	144
2.2. Síntesis de heteroestructuras. ....	145
3. Muestras SnO <sub>2</sub> @BioC. Resultados y discusión. ....	145
3.1. Caracterización microestructural. ....	145
3.2. Cristalinidad y orden a largo alcance. ....	149
3.3. Contenido de SnO <sub>2</sub> en los materiales SnO <sub>2</sub> @BioC. ....	155
4. Heteroestructuras. Resultados y discusión. ....	156
4.1. Caracterización microestructural. ....	156

4.2.	Cristalinidad y orden a largo alcance. ....	159
4.3.	Estado de oxidación de Fe. ....	159
4.4.	Contenido de óxidos metálicos en muestras SnO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @BioC. ....	162
5.	Conclusiones. ....	162
6.	Referencias. ....	163

## **Capítulo 7. Estudio del comportamiento electroquímico de las muestras procesadas.**

1.	Electrodos de carbón. ....	165
1.1.	Capacitancia específica. ....	165
1.2.	Capacidad de retención de la capacitancia. ....	169
2.	Electrodos híbridos. ....	170
2.1.	Electrodos carbón/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	170
3.	Referencias. ....	172

## **Conclusiones generales. ....173**

## **Apéndice 1: Deposición de partículas de Pd sobre carbones biomiméticos para aplicaciones como soporte de catalizador. ....177**

Lista de figuras. ....189

Lista de tablas. ....197

Abstract & Conclusionc (resumen en inglés). ....199



# CAPÍTULO 1

## Introducción y objetivos.

### 1. Introducción.

La conservación de los recursos energéticos es un desafío crucial para nuestra sociedad moderna. Los avances tecnológicos han permitido diversificar y optimizar los métodos de producción energética, lo que ha conducido paralelamente a la necesidad de desarrollar nuevos materiales para almacenamiento de esa energía, para su empleo en dispositivos de consumo y transporte. El progresivo aumento de las energías renovables en los países desarrollados debe ir necesariamente acompañado del desarrollo de nuevas tecnologías de distribución y almacenamiento energético puesto que la potencia suministrada por éstas es intermitente y variable, al depender de las condiciones meteorológicas.

El desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento electroquímico tendrá un gran impacto a corto plazo, especialmente en el consumidor final. Por ello, el desarrollo de baterías y supercondensadores de alta capacidad es clave para la viabilidad de tecnologías que, en un plazo corto de tiempo, se implantarán y reducirán la dependencia

de los combustibles fósiles, como los vehículos eléctricos. Es por ello que los materiales de almacenamiento electroquímico han recibido gran atención de la comunidad científica y constituyen uno de los grandes retos tecnológicos actuales [1-3].

La sociedad actual vive una “revolución tecnológica” con el desarrollo y avance de dispositivos electrónicos a un ritmo vertiginoso para satisfacer las necesidades del consumidor, lo que incrementa esas necesidades de energía, en tiempos cada vez más cortos. Esto va acompañado de una fuerte tendencia hacia la miniaturización de sistemas, con objeto de reducir costes y materias. La investigación de nuevos materiales nanoestructurados, ya sea mediante modificación de materiales tradicionales o mediante el diseño de otros completamente nuevos, con un control exhaustivo de sus propiedades, es esencial para la próxima generación de dispositivos miniaturizados altamente eficientes y de bajo coste [4].

Actualmente los supercondensadores comerciales son de base carbono. La posibilidad de producir materiales carbonosos con porosidad controlada es interesante para su empleo en aplicaciones electroquímicas, puesto que es posible infiltrar o recubrir los poros con una fase secundaria adicional [3, 5] obteniendo nuevas arquitecturas y diseños de dispositivo capaces de almacenar mayores densidades de energía. La mayoría de materiales de carbón porosos utilizados en la actualidad se obtienen mediante la activación de carbones obtenidos por pirólisis de precursores orgánicos sintéticos [6].

En los últimos años ha aumentado el interés suscitado por los materiales biomiméticos. Estos materiales se fabrican mediante mecanismos artificiales imitando procesos y/o estructuras naturales y mantienen una microestructura morfológicamente análoga a la del precursor natural. Estudios previos han demostrado que algunas propiedades físicas del carbón obtenido a partir de pirólisis de precursores vegetales, como una elevada conductividad térmica y eléctrica y porosidad en forma de canales abierta e interconectada, concuerdan con las de materiales carbonosos porosos y difieren de las propiedades de otros materiales carbonosos convencionales [7-10]. Además, recientemente se ha inducido cristalización parcial empleando catalizadores en carbones de origen vegetal [11].

Este trabajo se encuentra dentro de la línea de investigación de materiales biomórficos del *Grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales* de la Universidad de Sevilla, centrado en los últimos años en el ámbito de las cerámicas biomórficas, a partir de la infiltración reactiva de las preformas de carbón con metales, especialmente el bioSiC<sup>®</sup> [12-14].

## **2. Objetivos de esta tesis.**

En este trabajo se realiza un estudio exhaustivo de los carbones obtenidos a partir de precursores vegetales, con vistas a su aplicación funcional en sistemas de almacenamiento de energía. Este objetivo general de la investigación engloba los siguientes puntos específicos:

- Empleo de catalizadores (Fe, Ni) durante la pirólisis para inducir cristalinidad y porosidad en los biocarbones procesados.
- Evaluación de la influencia de la temperatura de pirólisis y del precursor vegetal empleado en la microestructura y las propiedades del biocarbón resultante.
- Caracterización microestructural, física y textural de los biocarbones, evaluando la correlación existente entre las condiciones de procesado, la microestructura y propiedades de los materiales obtenidos.
- Adición de óxidos metálicos como fase secundaria adicional al esqueleto de biocarbón y evaluación de las propiedades de los materiales compuestos resultantes.
- Medida de las propiedades electroquímicas de los materiales procesados como electrodos en sistemas de almacenamiento de energía.

## **3. Descripción general de esta memoria.**

Tras este capítulo de introducción general donde además se exponen los objetivos del trabajo, en el segundo capítulo se realiza una reseña teórica sobre los conceptos básicos de este trabajo y una revisión de los aspectos fundamentales y los modelos involucrados en la obtención de materiales de esta tesis, necesarios para comprender y discutir los

resultados emergentes de la investigación. En el tercer capítulo se presenta la metodología experimental empleada para la obtención y caracterización de los materiales presentados en los capítulos subsecuentes.

El capítulo cuarto recoge los resultados de la fabricación y caracterización de materiales de carbón biomiméticos, estudiando la influencia entre los parámetros experimentales empleados y la microestructura final obtenida. Los capítulos quinto y sexto recogen asimismo los resultados de fabricación y caracterización de materiales compuestos de biocarbón con una fase adicional de óxido metálico, trabajo que se ha realizado en colaboración con el grupo de investigación del profesor Sanjay Mathur, en la Universidad de Colonia (Alemania).

El capítulo séptimo engloba la caracterización electroquímica de los materiales presentados en los capítulos anteriores. De esta forma se discuten y comparan los resultados de materiales de carbón y materiales compuestos en un marco común: su aplicación como electrodos en sistemas de almacenamiento energético. Se evalúa el comportamiento de los mismos mediante voltametría cíclica, cronoamperometría galvanostática y espectroscopía de impedancia, explicando el comportamiento de los mismos teniendo en cuenta las fases constituyentes y los mecanismos intervinientes en cada una de ellas.

Finalmente se exponen las conclusiones más relevantes de este trabajo de investigación, así como un resumen en inglés del trabajo.

Como parte de la investigación realizada, se añade un anexo en el que se ha evaluado el comportamiento de los biocarbones como soporte de catalizador en catálisis heterogénea. Al ser esta investigación de índole preliminar y perseguir un objetivo diferente al resto del trabajo no se incluye como un capítulo más en la estructura principal de la tesis. No obstante, este estudio muestra una aplicación funcional diferente de los carbones biomiméticos procesados con resultados prometedores.

#### 4. Referencias.

1. Guo, Y.G., J.S. Hu, and L.J. Wan, *Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(15): p. 2878-2887.
2. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*. *Nature Materials*, 2008. **7**(11): p. 845-854.
3. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. *Nature Materials*, 2005. **4**(5): p. 366-377.
4. Dobrzanski, L.A., *Significance of materials science for the future development of societies*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006. **175**(1-3): p. 133-148.
5. Long, J.W., et al., *Three-dimensional battery architectures*. *Chemical Reviews*, 2004. **104**(10): p. 4463-4492.
6. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. *Carbon*, 2001. **39**(6): p. 937-950.
7. Parfen'eva, L.S., et al., *Heat capacity and thermopower coefficient of the carbon preform of sapele wood*. *Physics of the Solid State*, 2009. **51**(11): p. 2252-2256.
8. Parfen'eva, L.S., et al., *Thermal Conductivity of High-Porosity Cellular-Pore Biocarbon Prepared from Sapele Wood*. *Physics of the Solid State*, 2009. **51**(10): p. 2023-2031.
9. Popov, V.V., T.S. Orlova, and J. Ramirez-Rico, *Electrical and galvanomagnetic properties of biocarbon preforms of white pine wood*. *Physics of the Solid State*, 2009. **51**(11): p. 2247-2251.
10. Parfen'eva, L.S., et al., *Thermal and electrical properties of a white-eucalyptus carbon preform for SiC/Si ecoceramics*. *Physics of the Solid State*, 2006. **48**(3): p. 441-446.
11. Johnson, M.T. and K.T. Faber, *Catalytic graphitization of three-dimensional wood-derived porous scaffolds*. *Journal of Materials Research*, 2011. **26**(1): p. 18-25.

12. Varela-Feria, F.M., et al., *Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(14-15): p. 2719-2725.
13. de Arellano-Lopez, A.R., et al., *Biomorphic SiC: A new engineering ceramic material*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004. **1**(1): p. 56-67.
14. Fernandez, J.M., et al., *Microstructure-mechanical properties correlation in siliconized silicon carbide ceramics*. Acta Materialia, 2003. **51**(11): p. 3259-3275.

# CAPÍTULO 2

## **Antecedentes.**

### **1. Introducción.**

En este capítulo se ofrece una revisión condensada de diversos aspectos fundamentales para el desarrollo de la investigación que se presenta en esta tesis. Se comienza con una descripción de los dispositivos empleados para almacenar energía, aplicación perseguida con los materiales fabricados, y una clasificación de los supercondensadores en función de su modo de funcionamiento y de la composición de sus electrodos. A continuación se presentan los materiales biomiméticos, así como los precursores vegetales empleados en la preparación de muestras, pasando a una descripción de los biocarbones y de los procesos de fabricación empleados. Seguidamente se exponen las propiedades y ventajas de los materiales nanoestructurados, incluyendo las técnicas de fabricación y una descripción de los modelos de crecimiento involucrados en estos procesos, haciendo por último una revisión de los óxidos metálicos empleados y de sus aplicaciones, haciendo especial hincapié en su comportamiento electroquímico.

## 2. Dispositivos para almacenamiento de energía.

### 2.1. Introducción.

Un condensador es un componente pasivo que almacena energía en un campo electrostático, en lugar de en forma química. Consta de dos electrodos paralelos separados por un dieléctrico. El condensador se carga mediante la aplicación de una diferencia de potencial (voltaje) entre los electrodos, lo cual provoca que las cargas positivas y negativas migren hacia la superficie del electrodo de polaridad opuesta [1]. Cuando está cargado, un condensador conectado en un circuito actuará como una fuente de tensión durante un tiempo limitado. Su capacitancia, medida en Faradios (F), vendrá dada por el cociente entre la carga eléctrica en cada electrodo y la diferencia de potencial existente entre ellos:

$$C = \frac{Q}{V} \quad [2.1]$$

Para un condensador convencional, la capacitancia es directamente proporcional al área de cada electrodo e inversamente proporcional a la distancia entre los electrodos:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{D} \quad [2.2]$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad o constante dieléctrica en el vacío y  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica del material aislante entre los electrodos.

Las dos características principales de un condensador son su densidad de energía y su densidad de potencia. Para ambas, la densidad se puede calcular como una cantidad por unidad de masa o por unidad de volumen. La energía almacenada en un condensador es directamente proporcional a su capacitancia:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad [2.3]$$

En general, la potencia es la tasa de energía liberada por unidad de tiempo. La resistencia de los componentes internos del condensador (colectores de corriente, electrodos, material dieléctrico y separadores) han de ser tenidos en cuenta con el fin de



determinar la potencia para un determinado condensador. Ésta es medida en su conjunto, conocido como resistencia en serie equivalente (ESR). El voltaje máximo durante la descarga, y por lo tanto la energía y la potencia máximas del condensador están limitadas por esta resistencia:

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad [2.4]$$

Se denomina batería o acumulador eléctrico al dispositivo que consiste en una o más celdas electroquímicas que pueden convertir la energía química almacenada en electricidad. Cada celda consta de un electrodo positivo o cátodo, un electrodo negativo o ánodo y electrolitos que permiten que los iones se muevan entre los electrodos.

Las baterías han sido durante mucho tiempo la elección tecnológica en el desarrollo de la mayoría de dispositivos. Su vida útil y su descarga han sido un problema común en la mayoría de baterías, pero la gente ha aprendido a tolerar esta deficiencia debido a la falta de alternativas [2]. En los últimos tiempos, los requisitos de potencia en un gran número de dispositivos han aumentado notablemente y han excedido la capacidad de las baterías de diseño estándar. Los supercondensadores han nacido como un complemento atractivo, al exhibir mucha más potencia y vidas útiles mucho más largas.

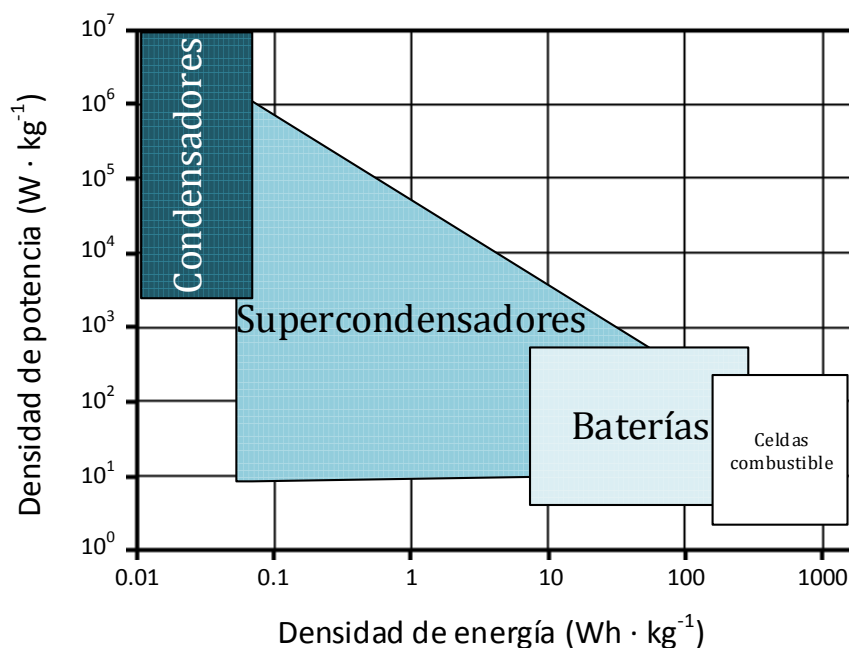
## 2.2. Supercondensadores.

Los condensadores electroquímicos, también conocidos como condensadores de alta densidad de energía, ultracondensadores o supercondensadores, son un tipo especial de condensadores basados en la carga y descarga en la interfaz electrodo-electrolito de materiales que presentan elevada área superficial, tales como carbones porosos o algunos óxidos metálicos. Se rigen por los mismos principios básicos que los condensadores convencionales y son ideales para un rápido almacenamiento y liberación de energía. Sus electrodos presentan áreas superficiales mucho más elevadas y se reduce la distancia entre las superficies cargadas de los electrodos lo que, de acuerdo a las ecuaciones [2.2] y [2.3], lleva a un aumento tanto de la capacitancia como de la energía [1-5]. Mientras que los condensadores convencionales suelen moverse en valores de micro y milifaradios, los supercondensadores pueden alcanzar valores de capacidad de decenas, cientos e incluso miles de faradios por dispositivo. Almacenan

carga eléctrica de una manera altamente reversible, como lo hace un condensador electrostático convencional, y pueden funcionar a una potencia específica sustancialmente superior a la mayoría de las baterías.

Mientras que los supercondensadores pueden funcionar como las baterías recargables, almacenando o liberando carga eléctrica, el mecanismo de almacenamiento de carga difiere, es de tipo electrostático o no farádico, y no existe transferencia de carga, frente a las baterías cuyo almacenamiento es químico o farádico [3]. Por lo tanto, los supercondensadores no deben ser considerados como reemplazos de las baterías sino más bien como dispositivos de almacenamiento de energía complementarios. A través de un diseño de celda apropiado, pueden cubrir intervalos de energía y potencia específicas de varios órdenes de magnitud, lo cual los hace extremadamente versátiles como un suministro de energía independiente para ciertas aplicaciones, o en combinación con baterías como un sistema híbrido. Esta combinación única de alta densidad de potencia junto a una buena densidad de energía, hace que los supercondensadores ocupen una posición funcional entre las baterías y los condensadores convencionales [1-5], como se muestra en la figura 2.1. Mientras que ofrecen unas tasas de carga y descarga muy rápidas respecto a baterías de un volumen comparable, su densidad de energía es menor que en éstas. Además de la elevada densidad de potencia, la otra gran ventaja de los supercondensadores es su larga vida útil, especialmente en supercondensadores formados por electrodos de carbono. La mayoría de las baterías recargables, si se dejan sin utilizar durante varios meses se degradan notablemente y quedan esencialmente sin utilidad después de este tiempo debido a los efectos de autodescarga y de la corrosión. Los supercondensadores presentan autodescarga tras un período de tiempo de baja tensión, pero conservan su capacitancia y por lo tanto se pueden recargar, volviendo a su estado original [2].

Los supercondensadores presentan por tanto varias ventajas sobre las baterías electroquímicas, En la tabla 2.1 se comparan algunas propiedades entre condensadores convencionales, supercondensadores y baterías.



**Figura 2.1.** Energía específica y capacidad de potencia en dispositivos de almacenaje/conversión de energía electroquímica (ref. [5]).

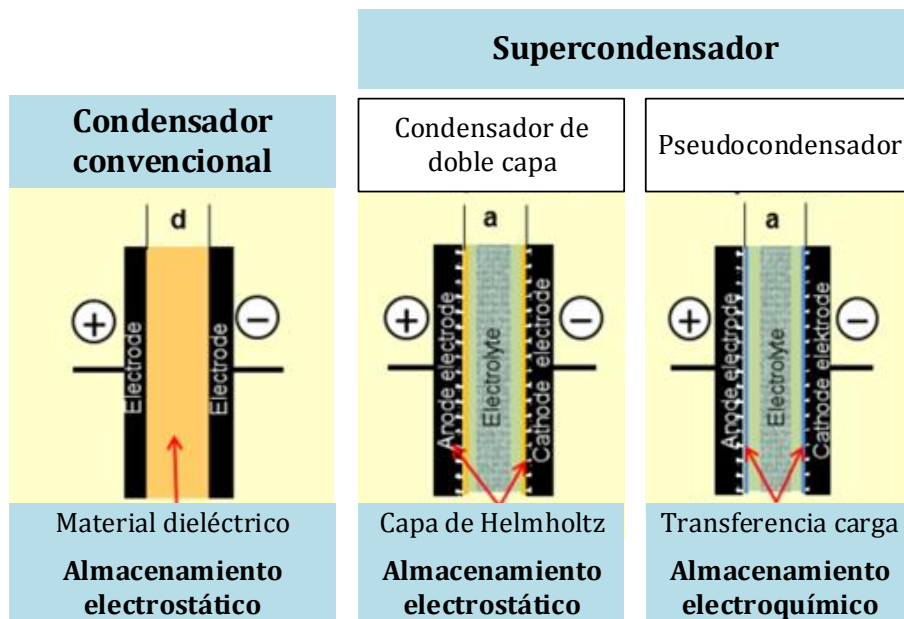
**Tabla 2.1.** Comparación entre las características de un condensador convencional, un supercondensador y una batería (ref. [1]).

	Condensador	Supercondensador	Batería
<b>Mecanismo de almacenamiento</b>	Electrostático	Electrostático	Químico
<b>Lugar almacenaje de carga</b>	Entre electrodos	Interfaz electrodo-electrolito	Electrodo entero
<b>Tiempo de descarga (<math>t_d</math>)</b>	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	Segundos a minutos	0.3 – 3 h
<b>Tiempo de carga (<math>t_c</math>)</b>	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	Segundos a minutos	1 – 5 h
<b>Eficiencia (<math>t_d/t_c</math>)</b>	$\sim 1.0$	0.85 – 0.99	0.70 – 0.85
<b>Ciclos vida útil</b>	$\gg 10^6$	$> 10^6$	$\sim 1500$
<b>Factores limitantes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diseño.</li> <li>• Materiales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Impurezas.</li> <li>• Reacciones secundarias.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reversibilidad química.</li> <li>• Estabilidad mecánica.</li> </ul>

En un condensador convencional, la energía se almacena por el movimiento de portadores de carga, normalmente electrones, de un electrodo a otro, que generalmente son placas de metal separadas por un dieléctrico o en el vacío. Esta separación de cargas crea una diferencia de potencial entre las dos placas. La energía total almacenada de esta manera incrementa tanto con la cantidad de carga almacenada como con el

potencial que se crea entre las placas. La cantidad de carga almacenada por unidad de voltaje es esencialmente una función del tamaño, la distancia y las propiedades del material de las placas y del material entre las placas (el dieléctrico), mientras que el potencial entre las placas está limitado por la tensión de ruptura del dieléctrico. La optimización del material del condensador conduce por tanto a una mayor densidad de energía para un tamaño dado [6].

Los condensadores electroquímicos no tienen un dieléctrico convencional. En lugar de dos placas separadas por un dieléctrico, estos condensadores están formados por dos placas del mismo sustrato, y sus propiedades electroquímicas dan lugar a la separación efectiva de la carga a pesar de la delgadísima separación física de las capas, del orden de nanómetros [1]. En ellos no es necesario un dieléctrico intermedio, y la porosidad del material utilizado permite que el embalaje de las placas con un área superficial mucho más grande en un volumen dado, lo que se traduce en altas capacitancias en paquetes pequeños. En la figura 2.2 se comparan los principios de almacenamiento de carga de los condensadores convencionales con los de los supercondensadores.

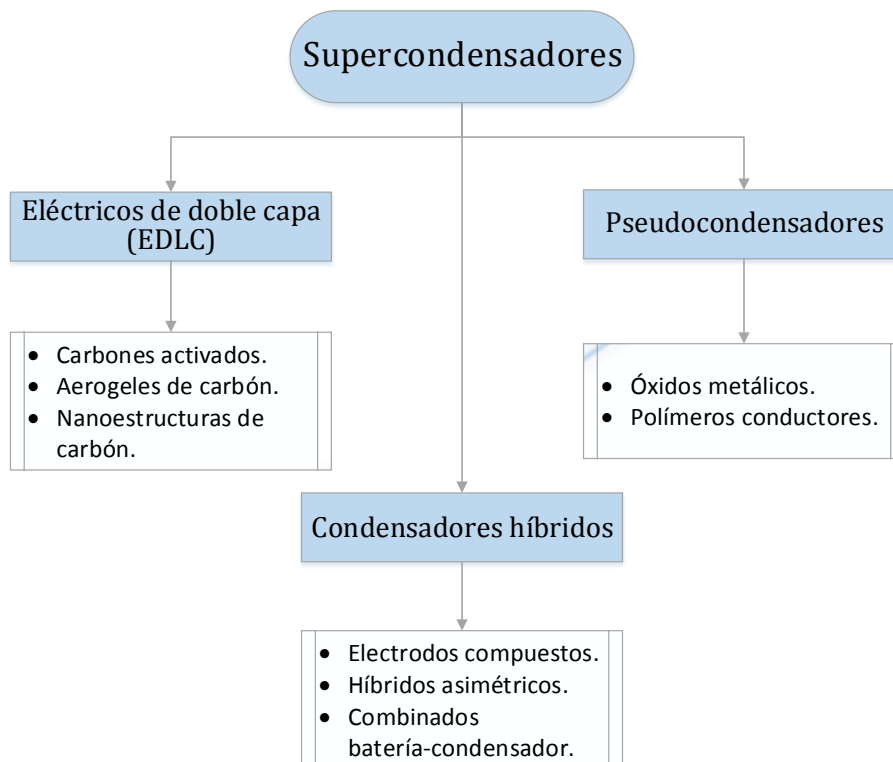


**Figura 2.2.** Principios de almacenamiento de carga en los diferentes tipos de supercondensadores (ref. [7]).

El primer supercondensador fue patentado por H.E. Becker para *General Electric* en 1957, y se basaba en la sustitución de la interfaz cerámica o polimérica entre las placas de un condensador electrostático por un material poroso de carbono en una disolución

electrolítica, produciendo un aumento en el área de las placas y por tanto en la capacitancia [8]. El primer éxito en la obtención de supercondensadores rentables comercialmente fue mediante el uso de dióxido de rutenio por Conway y colaboradores en 1991, ya que fue el primer supercondensador que presentó una baja resistencia interna [9]. Estos dispositivos generaron un gran interés debido a su aplicación en automóviles híbridos, lo que impulsó su investigación en todo el mundo. Actualmente los supercondensadores comerciales son de base carbono, con un electrolito de metal alcalino o alcalinotérreo. Los principales productores son *Panasonic* y *Maxwell Technologies*, y se emplean sobre todo para el diseño de sistemas de potencia para la estabilización de voltaje [10].

En diferentes revisiones bibliográficas de trabajos de investigación se describe la ciencia y tecnología de supercondensadores [2, 3, 5, 11-13], así como su clasificación en diferentes tipos, basados en el modo de almacenamiento de energía y su construcción [14-16], en el que se distinguen tres grandes grupos, como se muestra en el esquema de la figura 2.3. De ellos, los EDLC están más desarrollados y dominan el mercado actual. El carbón, en sus múltiples formas, es el material más empleado actualmente en la fabricación de electrodos de supercondensadores [1].

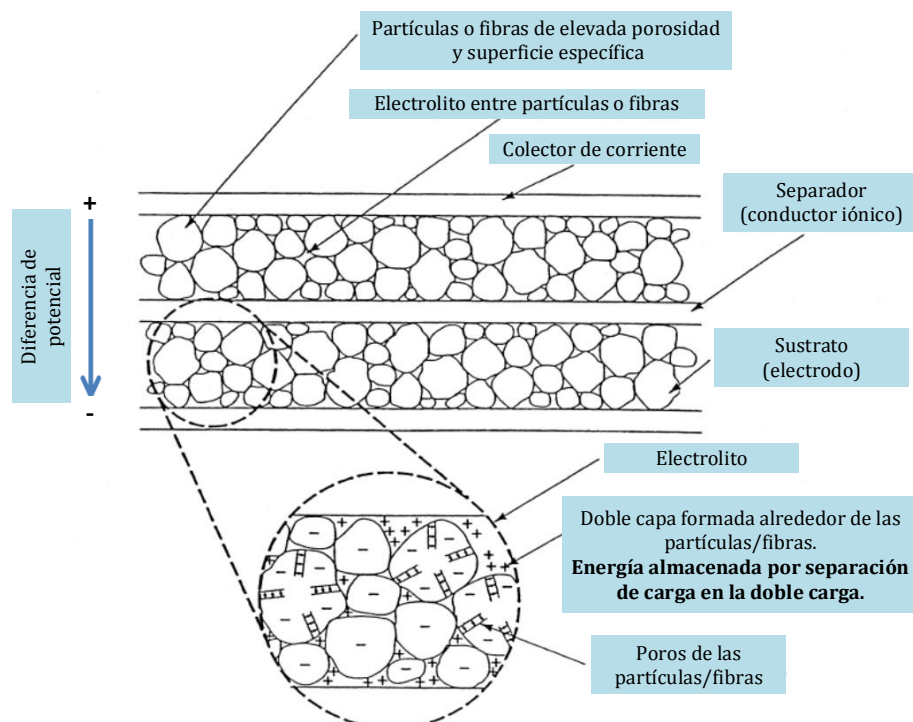


**Figura 2.3.** Clasificación de los supercondensadores (ref. [3]).

### 2.2.1. Condensadores eléctricos de doble capa.

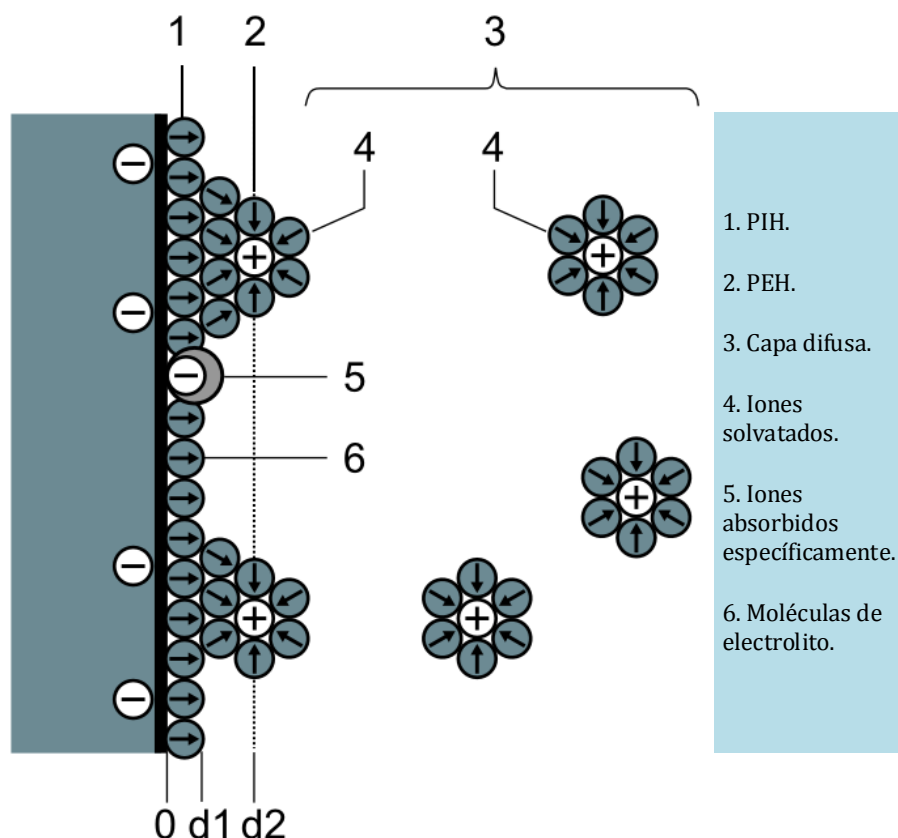
Los EDLCs utilizan una doble capa electroquímica de carga, formada en la intercara entre la superficie del material de electrodo sólido y el electrolito líquido en los microporos de los electrodos, para almacenar energía. Cuando se aplica un voltaje, la carga es acumulada en las superficies de los electrodos, y dada a la atracción natural de las cargas opuestas, los iones presentes en la disolución de electrolito se difunden a través del separador a los poros del electrodo de carga opuesta. Los electrodos están diseñados para prevenir la recombinación de los iones. Por lo tanto, una doble capa de carga se produce en cada electrodo. Esto, junto con un aumento en el área superficial y una disminución de la distancia existente entre electrodos, permiten a los EDLCs lograr densidades de energía más altas que los condensadores convencionales [2, 4].

Un diagrama esquemático de un supercondensador se muestra en la figura 2.4. Los iones desplazados en la formación de las dobles capas de carga en los poros se transfieren entre los electrodos, por difusión a través del electrolito. La capacitancia depende principalmente de las características del electrodo (área superficial del electrodo y distribución de tamaño de poro).



**Figura 2.4.** Representación esquemática de la doble capa de un supercondensador (ref. [2]).

La región de la doble capa que está en la disolución está dividida en otras capas más delgadas. La más cercana al electrodo contiene las moléculas del disolvente y otras especies que se adsorben específicamente. Se llama capa interna, de *Helmholtz* o de *Stern*. La zona en donde se encuentran los centros eléctricos de los iones adsorbidos específicamente se llama *plano interno de Helmholtz (PIH)* y está a una distancia  $d_1$ . Los iones solvatados pueden acercarse al metal hasta una distancia  $d_2$ . La zona donde se encuentran los centros eléctricos de los iones solvatados más cercanos es llamada *plano externo de Helmholtz (PEH)*. La interacción de los iones solvatados con el metal cargado son de "larga distancia", por lo que estos iones se denominan no adsorbidos específicamente. Debido a la agitación térmica en la solución, estos iones no adsorbidos específicamente se distribuyen en una región tridimensional que va desde el PEH hasta el resto de la solución, esta zona es llamada capa difusa [17]. La representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase electrodo-solución, propuesta por Bockris, Devanathan y Müller, se muestra en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase electrodo-solución (ref. [7]).

Dado que en los EDLCs no hay transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo, no hay cambios químicos o composicionales asociados a procesos farádicos. Por esta

razón, el almacenamiento de carga en ellos es altamente reversible, lo que les permite alcanzar una elevada estabilidad cíclica. Los EDLCs generalmente operan con un rendimiento estable para un gran número de ciclos de carga-descarga, llegando a alcanzar hasta más de  $10^6$  ciclos [1].

El rendimiento de un EDLC puede ajustarse cambiando la naturaleza de su electrolito, el cual puede ser una solución acuosa o un electrolito orgánico.

- Los *electrolitos acuosos*, ya sean ácidos o básicos, tales como  $H_2SO_4$  y  $KOH$ , son más baratos, tienen una alta conductividad iónica y presentan en general menores ESR y menores requisitos de tamaño mínimo de poro en comparación con electrolitos orgánicos. Sin embargo, presentan restricciones en el intervalo de voltaje, limitado por la ruptura electroquímica del agua ( $\sim 1,23$  V) [18], y hay que elegir correctamente los colectores de corriente y el embalaje para evitar la corrosión que se produce por los electrolitos ácidos o alcalinos.
- Los *electrolitos orgánicos* pueden operar en un amplio intervalo de voltaje, pero presentan como inconveniente una resistencia específica significativamente mayor. En comparación con un electrolito acuoso concentrado, la resistencia aumenta en un factor de al menos 20, típicamente por un factor de 50. Esta elevada resistencia de electrolito también afecta a la ESR del electrodo poroso y, por consiguiente, reduce la potencia máxima utilizable [5].

Por lo tanto, en la elección entre un tipo de electrolito u otro deben considerarse estos aspectos y adquirir una solución de compromiso [19]. A menudo, depende de la aplicación prevista del supercondensador.

Los electrodos de carbono son atractivos para esta aplicación dado que generalmente presentan una buena estabilidad térmica y química, alta conductividad eléctrica, buena resistencia frente a la corrosión, y tienen mayor área superficial, menor coste y unas técnicas de fabricación más sencillas y definidas que otros materiales [1, 16, 19].

Los tipos de EDLCs se distinguen principalmente por la forma del carbón que utilizan como material de electrodo. Los materiales carbonosos más estudiados para esta aplicación son carbones activados, aerogeles de carbón y nanotubos de carbón [3].



## **Carbones activados.**

El carbón activado es el material más comúnmente utilizado en electrodos de EDLCs, debido a que es más económico y posee un área superficial mayor que otros materiales de carbón. Poseen una estructura compleja compuesta por poros de diferente tamaño para alcanzar sus elevadas áreas superficiales, que se clasifican de acuerdo a la IUPAC en microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) [20]. Aunque la capacitancia tiene una relación creciente con el área superficial, la evidencia empírica ha comprobado que no todo el área superficial contribuye a la capacitancia del dispositivo [19, 21], debido principalmente a que los iones del electrolito son demasiado grandes como para difundirse en los microporos más pequeños de los carbones, de forma que algunos poros no contribuyen al almacenamiento de carga [22-24]. Aspectos tales como la distribución del tamaño de poros, la accesibilidad de los mismos, el tamaño de ion del electrolito o la mojabilidad superficial también están relacionados directamente con la capacidad intrínseca del electrodo [1, 2].

En general, es posible encontrar en la bibliografía valores de capacitancia entre 50-400  $F \cdot g^{-1}$  para electrolitos acuosos, y entre 120-150  $F \cdot g^{-1}$  para electrolitos orgánicos [12]. Esta diferencia es debida a que en los electrolitos orgánicos el tamaño de los iones es mucho mayor que en un electrolito acuoso. Shi obtuvo 412,8  $F \cdot g^{-1}$  en microperlas de carbón activado, material que presentaba un área superficial de  $\sim 1900 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ , usando como electrolito una disolución acuosa de KOH [23] mientras que Alonso y colaboradores obtuvieron valores superiores a 400  $F \cdot g^{-1}$ , en  $H_2SO_4$ , obteniendo áreas superficiales de hasta  $\sim 3200 \text{ m}^2/g$  en carbones activados comerciales [25].

## **Aerogeles de carbón.**

Los aerogeles se forman a partir de una red continua de nanopartículas conductoras de carbón con mesoporos intercalados. Debido a su estructura continua y a la capacidad para enlazar químicamente un colector de corriente, los aerogeles de carbono no requieren la aplicación de adhesivos o aglomerantes adicionales. Presentan una ESR más baja que los carbones activados [14, 19, 26] debido a que no necesitan el empleo de aditivos, lo cual hace posible que se alcancen mayores potencias. Ésta es la principal razón de interés para su investigación, junto a que generalmente presentan una estructura mesoporosa bastante uniforme y controlable.

Sin embargo, solo se han conseguido obtener superficies específicas moderadas (300-1000  $\text{m}^2/\text{g}$ ) en comparación a los carbones activados. Hwang y colaboradores alcanzaron 220,4  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  tras la activación térmica de los aerogeles de carbón para modificar la funcionalidad superficial y mejorar la afinidad con el electrolito, utilizando una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [27].

### **Nanoestructuras de carbón.**

Existe un interés creciente en el uso de nanotubos de carbono como material para electrodos de EDLC [19, 28-30], debido a las propiedades derivadas de su estructura tubular 1D y sus características eléctricas. Los electrodos de este material normalmente son paredes de nanotubos de carbono crecidos en una red abierta y accesible de mesoporos. A diferencia de otros electrodos de carbón, los mesoporos están interconectados, lo que permite una distribución de carga continua que utiliza casi todo el área superficial disponible, utilizándose de manera más eficiente, a pesar de que los electrodos de nanotubos de carbono (CNTs) tienen un área superficial modesta en comparación con los carbones activados [29]. Dado que los iones de electrolitos pueden difundirse más fácilmente en la red mesoporosa, los electrodos de nanotubos también tienen una ESR más baja que el carbón activado.

Los valores de capacitancia encontrados para estos electrodos se mueven en el intervalo entre 50 y 100  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  [12]. Niu y colaboradores obtuvieron una capacitancia específica de 102  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  en un electrolito ácido para un electrodo de supercondensador basado en MWNTs con un área superficial de 430  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [31]. Estos valores se han conseguido aumentar mediante funcionalización superficial o haciendo crecer los nanotubos directamente sobre el colector de corriente [32]. Otra alternativa consiste en preparar CNTs alineados muy próximos y densificarlos en un tratamiento posterior [33, 34].

### **2.2.2. Pseudocondensadores.**

Los pseudocondensadores almacenan carga de forma farádica a través de la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito. Esta capacitancia no es electrostática en origen, a diferencia de los EDLCs, y se produce cuando tiene lugar un proceso de transferencia de carga electroquímica, limitado por una cantidad finita de material activo o de superficie disponible [1]. La carga transferida en estas reacciones

depende del voltaje, resultando una pseudocapacitancia que también depende de la diferencia de potencial aplicada [2].

Tres tipos de procesos electroquímicos se han utilizado en el desarrollo de supercondensadores que presentan pseudocapacitancia. Éstos son reacciones de adsorción superficial de los iones del electrolito, reacciones de oxidación-reducción que implican iones del electrolito, y procesos de intercalación en el electrodo, produciéndose estos últimos principalmente en polímeros conductores [1-4, 9]. Los dos primeros procesos son principalmente mecanismos de superficie y son por lo tanto altamente dependientes de la superficie específica del material del electrodo. El tercer proceso que implica al material polímero conductor depende de las características del material masivo y la capacitancia específica del material es mucho menos dependiente de su área superficial, aunque se requiere un área superficial relativamente alta y presencia de mesoporos para distribuir los iones hacia y desde los electrodos en una celda. En todos los casos, los electrodos deben presentar alta conductividad electrónica para distribuir y recoger la corriente de electrones.

El hecho de que el almacenamiento de carga esté basado en un proceso *redox* presenta en cierto modo un comportamiento similar al de las baterías. Se pueden llegar a alcanzar mayores capacitancias y densidades de energía que en los EDLCs [35, 36]. Hay dos clases de materiales que se utilizan habitualmente como pseudocondensadores: polímeros conductores y óxidos de metales de transición.

### **Polímeros conductores.**

Los polímeros conductores presentan una capacitancia y una conductividad relativamente alta en comparación con materiales de los electrodos a base de carbono, además de una ESR y un coste relativamente bajos [21].

Normalmente los polímeros con configuración *n/p*, que se componen de un electrodo con carga negativa (dopado tipo *n*) y el otro cargado positivamente (tipo *p*), presentan mayores energías y densidades de potencia; sin embargo, los *n*-dopados han demostrado en algunos casos una falta de eficiencia [35, 37]. Además, la tensión mecánica que se crea en los polímeros durante las reacciones *redox* limita la estabilidad cíclica de éstos

con el uso continuado [38]. Esta reducción de la capacitancia con los ciclos ha limitado el desarrollo de polímeros para su uso en pseudocondensadores.

### **Óxidos metálicos.**

Los óxidos metálicos se han explorado ampliamente como material de electrodo para supercondensadores [2, 3, 5, 39-41]. Las investigaciones con mejores resultados se han obtenido con óxido de rutenio. La capacitancia de  $\text{RuO}_2$  se logra a través de la inserción y extracción, o intercalación, de protones en su estructura. En su forma hidratada, la capacitancia es superior a la de los electrodos de carbón y la de materiales poliméricos [39], y presenta menores ESR que éstos. Sin embargo, a pesar de este potencial, el éxito de óxido de rutenio se ha limitado por su coste prohibitivo. Además, debido a su mecanismo de almacenamiento de carga mediante reacciones *redox*, similar al de las baterías, presentan una pobre estabilidad cíclica.

Por lo tanto, existen varias áreas de investigación en este sentido, basadas en el desarrollo de métodos de fabricación para reducir el coste de óxido de rutenio [40], la exploración de otros óxidos metálicos, como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o  $\text{SnO}_2$  para este fin [1, 41] y la fabricación de materiales compuestos sin reducir el rendimiento [2].

### **2.2.3. Condensadores híbridos.**

Los condensadores híbridos tratan de explotar las ventajas y de mitigar los inconvenientes de los EDLCs y los pseudocondensadores para mejorar sus características. Utilizando los procesos tanto farádicos como no farádicos para almacenar carga, los condensadores híbridos han logrado mayores densidades de energía y de potencia que los EDLCs sin los problemas de estabilidad cíclica y de asequibilidad de los materiales que han limitado el éxito de los pseudocondensadores. La investigación se ha centrado en tres tipos de condensadores híbridos, que se distinguen por la configuración de sus electrodos.

### **Electrodos compuestos.**

Estos *composites* integran materiales de base carbón con polímeros conductores u óxidos metálicos, incorporando mecanismos de almacenamiento de carga físicos y químicos juntos en un solo electrodo.

Los materiales de carbón facilitan el almacenamiento de carga en la doble capa y también proporcionan un esqueleto de elevada área superficial que aumenta el contacto entre el electrolito y los materiales depositados en ellos que presentan pseudocapacitancia. Además, éstos contribuyen a la capacitancia total del electrodo a través de procesos farádicos [38, 42, 43]. Como ejemplo, se ha demostrado que electrodos compuestos contruidos a partir de nanotubos de carbono y polipirrol, un polímero conductor, han logrado mejores rendimientos que cada uno de ellos por separado [44].

Gracias a la accesibilidad de la estructura, se consigue un recubrimiento uniforme y una distribución tridimensional de carga. Por otra parte, la integridad estructural de la red formada limita la tensión mecánica causada por la inserción y extracción de los iones del electrolito, logrando una estabilidad cíclica comparable a la de EDLCs [38, 44].

### **Electrodos asimétricos.**

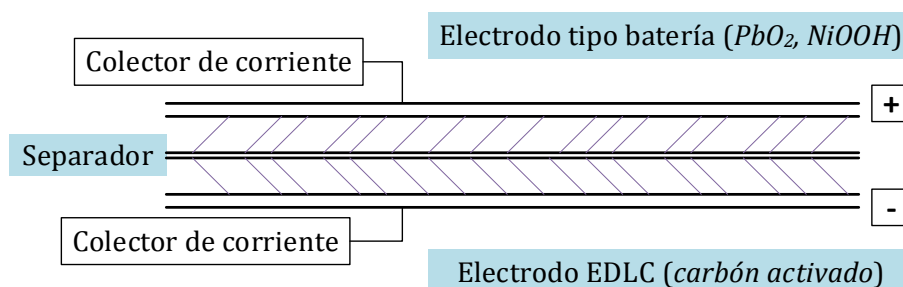
Los supercondensadores híbridos combinan procesos farádicos y no farádicos mediante el acoplamiento de un electrodo EDLC con un electrodo de pseudocondensador. En particular, los dispositivos híbridos formados por un electrodo negativo de carbón activado con un electrodo positivo de polímero conductor ha recibido una gran atención [21].

La falta de eficiencia de los polímeros con carga negativa ha limitado el éxito de los polímeros pseudocondensadores. El uso de un electrodo de carbón activado en el electrodo negativo intenta evitar este problema. Si bien los electrodos de polímero generalmente presentan mayores capacitancias y ESRs más bajas que los de carbón activado, también tienen voltajes máximos más bajos y una menor estabilidad cíclica. Se intenta con la combinación de estos dos electrodos se mitiguen en cierta medida estos efectos para lograr una mayor densidad de energía y de potencia que los EDLCs de dicho carbón, y presenten una mayor estabilidad cíclica que los pseudocondensadores de dicho polímero [45].

### Electrodos combinados batería-condensador.

Al igual que los híbridos asimétricos, los híbridos tipo batería están compuestos de dos electrodos diferentes: acoplan un electrodo típico de supercondensador con un electrodo de batería. Esta configuración especial refleja la demanda de mayores energías para los supercondensadores y de baterías de mayor potencia, puesto que el dispositivo combina las características de energía de las baterías con la potencia, los tiempos de recarga y la estabilidad cíclica de los supercondensadores.

La investigación se ha centrado principalmente en el uso de hidróxido de níquel,  $PbO_2$ , y LTO ( $Li_4Ti_5O_{12}$ ) como un electrodo y de carbón activado como el otro [18, 46-48] (figura 2.6). Aunque hay menos trabajos experimentales sobre este tipo de supercondensadores, los datos disponibles sugieren que estos híbridos pueden ser capaces de reducir la brecha entre los supercondensadores y baterías. A pesar de los resultados prometedores, el consenso general en estos trabajos es que será necesario realizar más investigaciones para determinar el potencial de los híbridos de tipo de batería.



**Figura 2.6.** Representación esquemática de un supercondensador asimétrico combinado (ref.[2]).

## 3. Materiales biomiméticos.

### 3.1. Introducción.

La mimetización o réplica de microestructuras naturales ofrece un gran potencial de optimización en el mundo de los materiales avanzados, así como en el ámbito de las cerámicas tecnológicas. En los últimos años se ha observado un aumento del interés por los materiales biomórficos y biomiméticos. De acuerdo al método de procesado podemos distinguirlos según:

- Los *bioinspirados* son materiales sintéticos cuyo diseño microestructural se inspira en la naturaleza. Entre estos materiales, se puede encontrar materiales basados en la estructura de la tela de araña [49], conchas de moluscos [50], recubrimientos antiadherentes que se basan en la piel de las patas de los insectos, tejidos impermeables y transpirables que imitan las membranas osmóticas orgánicas, etc.
- Los *biomórficos* son materiales cuya microestructura es una réplica de la de algún material natural, que se mantiene en el proceso de fabricación. Existen metales, cerámicos y polímeros biomórficos. El SiC biomórfico (bioSiC) es uno de los materiales que más interés ha suscitado en los últimos años, estudiado ampliamente en el grupo de investigación de *Materiales biomiméticos y multifuncionales* de la Universidad de Sevilla [51-54].

El biocarbón que se presenta en esta tesis es un material biomórfico. Mediante la pirólisis en atmósfera controlada de la madera en origen se obtiene una preforma porosa de carbón vegetal, que mantiene una microestructura morfológicamente análoga a la del precursor natural de origen.

### **3.2. Precursores vegetales: la madera.**

La madera es uno de los casos más extendidos del empleo de materiales naturales a lo largo de la historia. Se emplea desde tiempo inmemorial en la construcción de viviendas, enseres, muebles, vehículos y otros productos. La madera es una materia orgánica de estructura compleja ampliamente estudiada [55-57]. Posee una estructura altamente jerarquizada perfeccionada por el paso del tiempo y la evolución con una densidad típica entre  $0.3-1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [57] con un comportamiento mecánico anisótropo y una favorable relación entre su peso y sus propiedades mecánicas. La madera se puede considerar como un material natural formado principalmente por células de celulosa y hemicelulosa armadas con una sustancia polimérica denominada lignina y otros compuestos orgánicos [58].

La celulosa representa entre un 40-50 % en peso de la madera. Es la estructura básica de las células de las plantas y la sustancia más importante producida por este organismo vivo, siendo el principal componente de la pared celular. La celulosa es un polímero

lineal compuesto por unidades de glucosas que presenta un alto grado de cristalinidad, y es la responsable de las principales propiedades físicas y mecánicas de las maderas [55], ya que forma parte de los tejidos de sostén de la planta. La longitud y el espesor de la celulosa varían según el tipo de planta. La hemicelulosa representa el 20-40 % de la masa total, y se encuentra constituida por diferentes unidades de monosacáridos: pentosas, hexosas, y ácidos de urea, enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas. La lignina, que representa el 10-25 % de la madera [57, 59], está constituida por polímeros de unidades fenólicas complejas que poseen propiedades aglutinantes que proveen de consistencia a la madera y aportan rigidez a la pared de las células, realizando la función de sostén mecánico [59-61]. El agua también está presente en la composición de la madera en un 5-10 %. En cuanto a la composición química elemental, la madera se constituye de un 50 % en peso de carbono, un 42 % de oxígeno, un 6 % de hidrógeno, y el 2 % restante de nitrógeno y otros elementos [62, 63].

Los constituyentes básicos de la madera son células tubulares alineadas con la dirección de crecimiento del árbol. Hay dos tipos de madera atendiendo a sus diferencias estructurales básicas:

- Las *angiospermas* son árboles de maderas duras. La distribución de tamaño y las características de las células muestran una jerarquía que está orientada a la optimización de sus propiedades y la adaptación a las condiciones externas. La principal característica de estas maderas es la existencia de grandes células vasculares llamadas tráqueas, de diámetro incluso superior a las 100  $\mu\text{m}$ , y una distribución de tamaño de célula y de grosor de pared celular característico de cada especie de árbol. Entre ellas, las células más pequeñas con paredes gruesas son las responsables de la resistencia mecánica y se llaman fibras libriformes.
- Las *gimnospermas* son árboles de maderas blandas con una estructura menos compleja. Las células vasculares están ausentes, y la madera de gimnosperma está compuesta por unas células alargadas (3-5 mm) con un diámetro intermedio de 30-50  $\mu\text{m}$  que se denominan traqueidas. En ellas, todas las células desarrollan la doble función de transportar fluidos y contribuir a la resistencia mecánica.



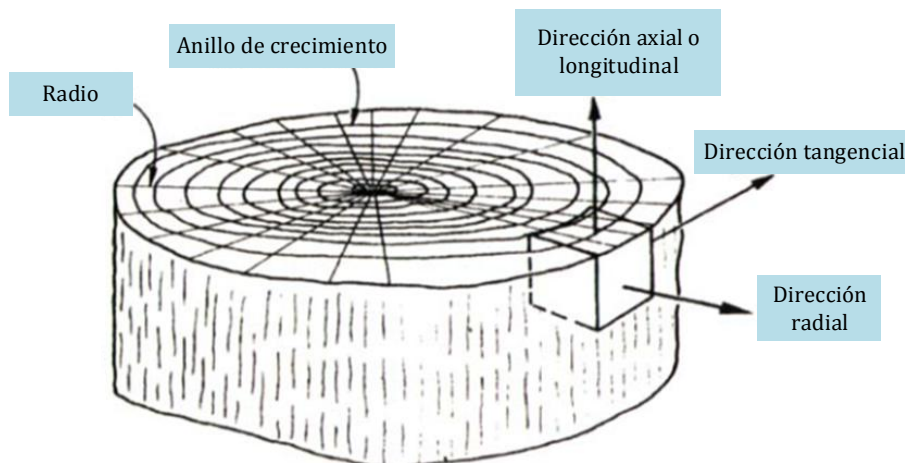
La apariencia de la madera depende de varios factores, entre los cuales se encuentran:

- *Color*: el color de la madera es variable, tanto entre especies como dentro de una misma especie.
- *Fibra*. Se refiere a la dirección de alineamiento de las tráqueas y traqueidas. Cuando se encuentran orientados paralelamente al eje longitudinal de la pieza se dice que la fibra es recta. Cuando el alineamiento de la madera no coincide con el eje longitudinal de la pieza, se dice que es de fibra sesgada.
- *Textura*: indica el tamaño o la variación de los elementos durante el crecimiento. La textura gruesa puede ser el resultado de la presencia de bandas anchas de grandes tráqueas y de gruesos radios, como ocurre en maderas con anillos porosos, y la textura fina de la presencia de tráqueas pequeñas y radios estrechos.
- *Densidad*: es el indicador más importante de consistencia de la madera y puede utilizarse para predecir características como la dureza y la resistencia. En general las maderas densas tienen un coeficiente de dilatación térmica mayor que las ligeras y una mayor resistencia mecánica.

El crecimiento del árbol en altura genera a su vez un crecimiento en grosor del mismo, apareciendo los llamados anillos de crecimiento, que son círculos concéntricos que equivalen normalmente a cada año de vida del árbol. El tamaño y forma de estos anillos dependen de las condiciones del entorno, como la cantidad de agua disponible, la luz, la temperatura o la duración de las estaciones. Esto conlleva a que en períodos cuyas condiciones son favorables, los anillos son anchos, mientras que en condiciones adversas son estrechos. En el caso de las especies presentes en las zonas templadas, puede observarse como el cambio de estación genera cambios abruptos en la forma del anillo de crecimiento. Así, las maderas provenientes de zonas áridas tienen estructuras especialmente diseñadas como reservas de agua, mientras que en las zonas lluviosas presentan estructuras y células abiertas sólo utilizadas como transporte y evacuación del agua.

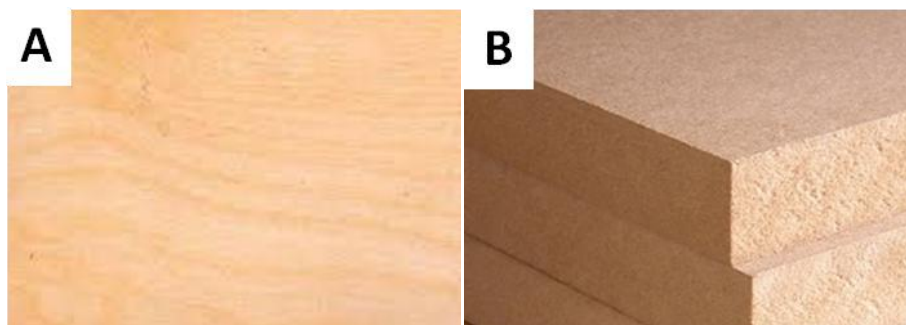
Existe una amplia variedad de maderas, que no son más que diversas estructuras adaptadas a su entorno. Tal es el desarrollo específico de la madera que incluso varía

dependiendo de las características climáticas año a año. Debido a su estructura vascular y a la forma alargada de las unidades estructurales que la forman, la madera tiene un fuerte comportamiento anisótropo. Para describir su comportamiento, es habitual definir tres direcciones principales en relación con la dirección de crecimiento. La figura 2.7 esquematiza los diferentes cortes y direcciones que se definen para la madera natural en función de la dirección de crecimiento del árbol (paralela a la dirección axial o longitudinal); de igual forma se observan los anillos de crecimiento del árbol.



**Figura 2.7.** Corte transversal de un árbol, en el que se observan las diferentes direcciones en función del corte realizado (ref. [56]).

Para la obtención de las muestras fabricadas en esta tesis, se han utilizado dos tipos diferentes de madera, que se muestran en la figura 2.8: una natural (madera de haya) y otra procesada industrialmente a partir de madera natural (tableros de DM).



**Figura 2.8.** (a) Madera natural de haya y (b) tableros de DM (derecha).

### 3.2.1. Madera de haya.

El haya (*Fagus silvática*) es una especie de madera angiosperma proveniente de Europa, de las zonas más templadas del continente. Son árboles de talla mediana o grande, que

suelen alcanzar más de 30 metros de altura. Con el tiempo el tronco se convierte en recto y limpio, por lo que la estructura de la madera es relativamente homogénea.

Es una madera de color blanco o marrón pálido. En las superficies aserradas aparece un dibujo en el que son claramente visibles los anillos del crecimiento. Presenta una distribución bimodal de poros. Los poros mayores ocupan la mayor parte de la superficie (~40% del área total), y están interconectados con otros poros grandes y con los pequeños. Los poros menores representan una proporción bastante más pequeña (~7%). Una vez seca su porosidad es de un 55% en promedio [64]. Su densidad media se sitúa entre 0,7-0,9 g/cm<sup>3</sup>, y sus células constituyentes poseen un diámetro entre 8-85 µm. Presenta una microestructura uniforme, lo que mejora su resistencia mecánica. Tiene un gran interés comercial debido a que es una madera dura y resistente pero fácil de trabajar y acabar, y se tornea sin dificultad.

### **3.2.2. Tableros de fibras de densidad media (DM).**

Las maderas artificiales se obtienen a partir de las maderas naturales como consecuencia de un proceso que consiste en triturar la madera en forma de virutas o partículas, para posteriormente pegarla, prensarla en forma de tableros o chapas y secarla. Aunque existen múltiples tipos de maderas reconstruidas, los tableros que se encuentran con mayor facilidad son los aglomerados, los contrachapados y los tableros de fibra. Estos tableros presentan algunas ventajas con respecto a la madera natural: no son atacados por polillas ya que las colas o resinas que se utilizan para su fabricación actúan también como fungicidas, se aprovecha una mayor cantidad de madera (usándose en su producción desechos como serrín y ramas pequeñas), son más económicos y se pueden construir tableros de gran tamaño y con propiedades específicas.

Estos tableros están formados por fibras reconstituidas para conseguir un material económico, estable y homogéneo. Las fibras se obtienen por molido de las partículas de madera, resultando pequeños hilos leñosos, y se someten a un proceso termomecánico de desfibrado separando el vapor de las partículas y eliminando la lignina que poseían. Posteriormente, se mezclan con una sustancia aglomerante como colas o resinas, aunque las fibras poseen propiedades autoaglomerantes, no siendo indispensable el empleo de dichas colas.

Se pueden encontrar diferentes tipos de tableros cuyos usos y aplicaciones dependen de su densidad, clasificándose en tableros de alta densidad (HDF) y de media densidad (MDF o DM). Los más usados son los de densidad media (DM), los cuales se forman mediante un proceso en seco por fibras lignocelulósicas aglomeradas con resinas sintéticas y prensadas en caliente. Son tableros muy resistentes ya que no se astillan ni se pudren.

El DM generalmente está hecho de virutas, obtenidas por procesos mecánicos, secadas y mezcladas para posteriormente se compactadas en un proceso que utiliza presión y temperatura. Utiliza en su fabricación adhesivos a base de resinas de urea formaldehído. El proceso de fabricación se divide en tres partes principales, como puede verse en la figura 2.9 [65]:

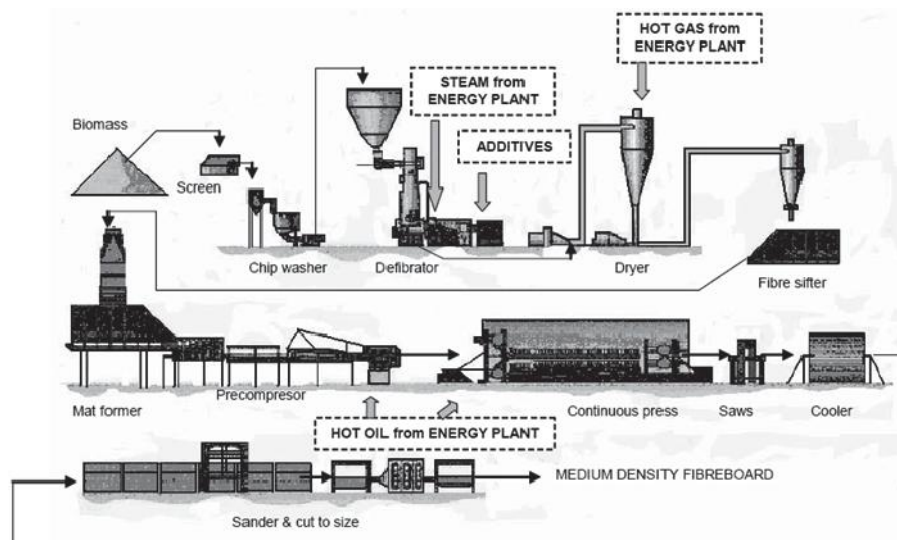


Figura 2.9. Diagrama de planta para la fabricación de tableros de DM (ref. [65]).

- **Preparación de la madera:** las virutas de madera, generalmente provenientes de desechos de fábricas que trabajan con maderas, se lavan para eliminar la suciedad, se secan con vapor, y en una cámara de refinación (desfibrilador) se les da un tamaño adecuado. Tras esto, se mezclan con resinas y otros aditivos y se someten a secado, siendo finalmente tamizadas para seleccionar el tamaño final.
- **Conformación del tablero:** las virutas se disponen como una alfombra, siendo sometidas a una pre-compresión. De ahí pasan a la prensa, donde se les aplica

presión y calor para que se activen las resinas y así enlazar las fibras, formando un panel sólido.

- **Acabado:** los tableros ya prensados se llevan a un enfriador, para finalmente ser lijados, recortados y cortados en las dimensiones deseadas.

La densidad promedio del DM está dentro del rango 0.5-0.8 g/cm<sup>3</sup>. Se encuentra en el mercado con una gran variedad de espesores, lo que incrementa sus posibles usos.

Debido a que se produce de forma controlada, la microestructura en el DM es más homogénea y reproducible y, por tanto, presenta propiedades que sobresalen sobre muchas de las maderas naturales, incrementando su interés para aplicaciones industriales [66-68]. Además, el DM presenta una menor isotropía, diferenciándose dos direcciones marcadas por el acomodamiento de las fibras en la conformación de los tableros, frente a las tres direcciones que se distinguen en las maderas naturales, como se ha indicado en la figura 2.7.

#### **4. Biocarbones.**

El diseño y fabricación de carbones porosos ha generado un creciente interés en los últimos años debido a su aplicación en diferentes campos, como inmovilización y separación de biomoléculas [69], captura de CO<sub>2</sub> [70], almacenamiento de hidrógeno [71], adsorción de contaminantes en fase líquida [72], soporte para catalizador en celdas de combustible [73] o almacenamiento de energía [74]. En este sentido, el desarrollo de nuevos materiales carbonosos macroporosos con porosidad y estructura controladas puede abrir una puerta hacia nuevas arquitecturas y diseños de dispositivo capaces de almacenar mayores densidades de energía [14, 15, 75]. Además, es posible infiltrar o recubrir los poros con una fase secundaria que proporcione funcionalidad adicional, obteniendo por ejemplo pilas de litio con arquitectura tridimensional [76] o los ya descritos electrodos compuestos de óxido/carbón en supercondensadores.

La mayoría de los materiales de carbón porosos necesitan para su aplicación práctica del empleo de aditivos, especialmente para su uso en dispositivos electroquímicos, lo cual puede suponer un inconveniente puesto que se bloquea parte de esa porosidad. El carbón macroporoso y monolítico presenta integridad mecánica y alta permeabilidad e

interconectividad, lo que se traduce en una buena conductividad eléctrica y térmica, eliminándose la necesidad de emplear aditivos [19, 77-79].

Una de las posibles rutas para la obtención de materiales monolíticos de carbón mesoporosos que presenten porosidad alineada e interconectada es la pirólisis de precursores vegetales celulósicos, como la madera, obteniendo carbones que mimetizan la microestructura del precursor empleado [80, 81].

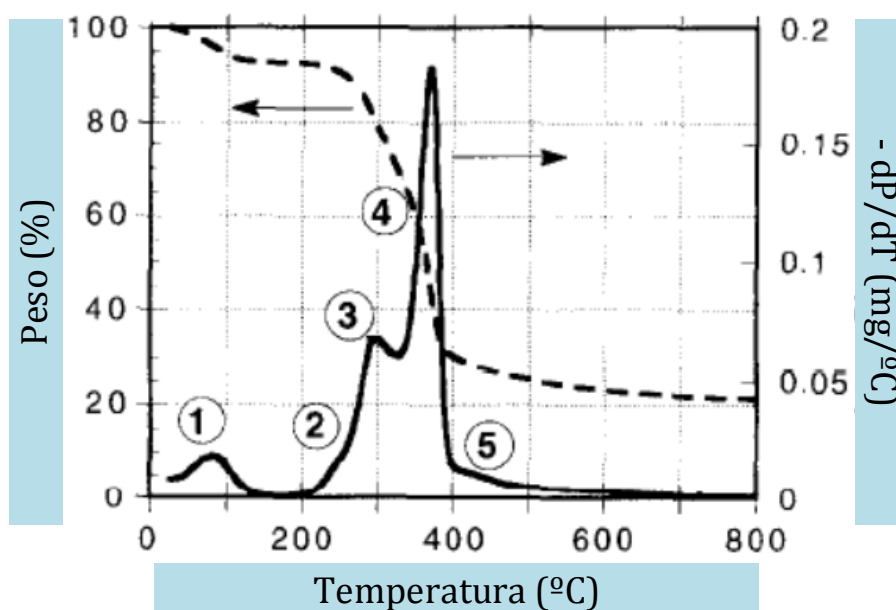
#### **4.1. Descomposición térmica de la madera. Pirólisis.**

El carbón vegetal se obtiene mediante el proceso de descomposición térmica inducida de la madera, en el cual además se producen productos gaseosos como vapor de agua, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y otros compuestos químicos más complejos, principalmente alquitranes volátiles olorosos, que se evacúan por los poros abiertos del material [81].

La mayor parte de la pérdida de peso, cerca del 80 %, se produce entre 200-400°C, cuando se producen las reacciones aromáticas. A medida que aumenta la temperatura, la proporción de carbón aumenta con relación a las materias volátiles, llegándose a obtener más de un 90% de carbono a 600°C [82]. A partir de 800°C se produce la descomposición térmica inducida y la reestructuración del carbono. A esta temperatura se desprende el hidrógeno residual y se eliminan los defectos aumentando el grado de cristalinidad del carbono con la temperatura. Debido a la alta cantidad de oxígeno presente en la celulosa, no se forma ninguna fase líquida en los residuos de la pirólisis de ésta y además el carbón procedente de tejidos de precursores ricos en celulosa no alcanza ni el orden cristalino ni la densidad del grafito.

En la pirólisis la descomposición de los tres componentes mayoritarios de la madera ocurre de manera secuencial: en primer lugar la hemicelulosa entre 200-260 °C, seguida de la celulosa entre 240-350°C y por último la lignina entre 280-500°C [81]. Esta secuencia de etapas es similar para todas las maderas. Pueden variar sin embargo las temperaturas de inicio y final de las reacciones, los porcentajes de pérdida de peso y la cinética de las reacciones para cada especie [81, 83, 84]. En el proceso de pirólisis se produce una pérdida de peso de alrededor del 75% y una contracción del volumen del 60%, por término medio y teniendo en cuenta la variabilidad en las maderas [51]. En la

figura 2.10 se presenta un análisis térmico diferencial típico de la pirólisis de la madera de roble rojo (*Quercus rubra*), donde representa el peso y la velocidad de la pérdida de peso frente a la temperatura, señalándose varias regiones, que corresponden a: (1) evaporación del agua; (2) la descomposición polimérica secuencial de los componentes de la madera se inicia con la hemicelulosa; (3) tras la descomposición de la hemicelulosa comienza la descomposición de la celulosa y la lignina; (4) rápida descomposición de celulosa y lignina y (5) descomposición de la lignina remanente hasta  $\sim 400^{\circ}\text{C}$  [81].



**Figura 2.10.** Análisis térmico diferencial realizado en madera de roble, donde se señalan las diferentes etapas correspondientes a la descomposición térmica de la madera (ref. [81]).

La descomposición térmica de la celulosa ha sido estudiada por diversos autores [62, 85, 86], y encontramos en estos trabajos una extensa descripción del comportamiento químico de la madera a alta temperatura e información acerca de la cinética y los mecanismos de descomposición, de la combustión y transferencia de calor, así como de la reactividad y los productos formados. Tang y Bacon realizaron un estudio detallado de los mecanismos involucrados en la conversión de celulosa en carbono sólido [87], planteando, bajo la hipótesis de velocidades de calentamiento lentas, un mecanismo simplificado en cuatro fases sucesivas para la descomposición de la celulosa:

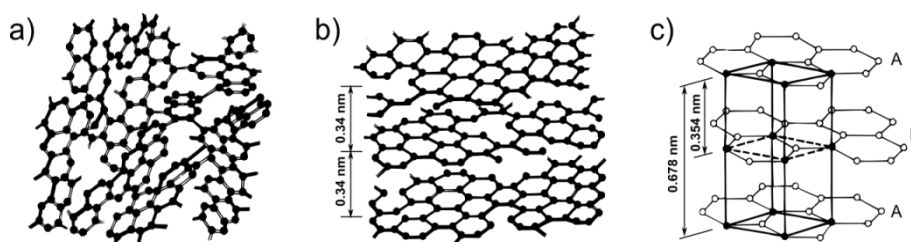
- (i) Desorción del agua adsorbida físicamente, a  $150^{\circ}\text{C}$ .

- (ii) Eliminación del agua de constitución de la estructura de celulosa, entre 150 y 240°C.
- (iii) Escisión de los enlaces C-O y C-C en los anillos aromáticos, formando agua, CO y CO<sub>2</sub>, entre 240 y 400°C.
- (iv) Expulsión de compuestos aromáticos y formación de las capas de carbón, a partir de 400°C.

El carbón procedente de la madera generalmente presenta habitualmente grietas cuando las velocidades de calentamiento son grandes, esto es debido a la baja conductividad térmica de la madera que hace que existan desequilibrios térmicos desde la superficie al interior de la madera, produciéndose tensiones que la agrietan [80].

#### 4.2. Grafitización catalítica.

El carbón obtenido mediante pirólisis de precursores naturales celulósicos es de tipo *isotrópico, duro o no grafitizable* (figura 2.11.a), presenta desorden estructural que impide su grafitización con un tratamiento térmico posterior [58, 88-90]. Debido a la formación de carbón *turboestrático* (figura 2.11.b) bajo condiciones de tratamiento térmico de grafitización, que se compone de capas de carbono mal orientadas con una distribución de espaciamiento mayor entre planos que en el grafito ideal (figura 2.11.c), el carbón obtenido a partir de madera y otros materiales celulósicos se considera duro o no grafitizable.



**Figura 2.11.** Estructura atómica del carbón (a) isotrópico, (b) turboestrático y (c) grafito (ref.[88]).

El grafito está formado por capas de carbono que tienen bien definido el apilamiento y el espaciamiento plano regular (0,354 Å). Los átomos de carbono presentan hibridación  $sp^2$ , formando tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal, con hexágonos regulares de 1,42 Å de lado) y un orbital  $\pi$  perpendicular a



ese plano queda libre, siendo estos orbitales deslocalizados fundamentales para definir su comportamiento eléctrico. El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales  $\pi$ , y son mucho más débiles [91].

Los grafitos comerciales son obtenidos mediante procesos industriales que emplean temperaturas por encima de 3000°C, lo cual los hace muy costosos [88]. La grafitización catalítica se basa en la mejora del ordenamiento cristalino del carbón por la formación de material gráfitico mediante la reacción química entre carbón amorfo y un metal o compuesto inorgánico que actúa como catalizador, consiguiéndose esto a temperaturas moderadas, incluso por debajo de 1000°C [92].

Existen numerosos trabajos en los que se demuestra el efecto de diferentes elementos de la tabla periódica como catalizadores gráfiticos [93, 94]. Oya y Otani estudiaron el efecto catalítico de 22 metales [95], determinando que con la mayoría de ellos, como se muestra en la figura 2.12, se producía el proceso de grafitización del carbón. También se ha estudiado el efecto empleando aleaciones de metales, con las que se consigue bajar el punto de fusión [96] y diferentes compuestos químicos [97, 98].

La figura muestra una tabla periódica con los elementos numerados del 1 al 118. Los elementos sombreados en azul representan catalizadores efectivos: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La-Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac-Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, Uut, Fl, Uup, Lv, Uus, Uuo. Los elementos sombreados en rojo representan catalizadores que no mostraron efecto: Zn, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi.

**Figura 2.12.** Metales evaluados como catalizadores del proceso de grafitización por Oya y Otani (ref. [95]). Los sombreados en azul presentaron efecto catalítico y los sombreados en rojo no.

Los elementos de transición del *grupo 8* de la tabla periódica (Fe, Co, Ni) han sido estudiados ampliamente como catalizadores del proceso de grafitización por diversos autores [93-95, 99-105]. Estos metales tienen los orbitales  $d$  de su capa de valencia

parcialmente ocupados, por lo que la configuración de sus niveles de energía cambia poco por la aceptación de electrones del carbono, el cual en metales es un ion positivo, creándose enlaces químicos fuertes con el carbono para la formación de carburos metálicos [88]. No ocurre lo mismo con los elementos del *grupo 2b* (Zn y Cd), que al presentar sus niveles de energía *d* completamente ocupados no reaccionan con el carbono [95].

Tanto el grado de ordenamiento de la estructura en la grafitización como el alcance del orden estructural, están relacionados con el tamaño de las partículas del catalizador empleado. Cuando el catalizador se encuentra en forma de partículas de gran tamaño, generalmente por encima de 500 nm, el proceso que tiene lugar es de tipo solución-reprecipitación, formándose cristales de grafito con orden tridimensional [106]. Convencionalmente, la actividad catalítica se ha relacionado con la obtención de grafito, pero cuando el catalizador se encuentra en forma de nanopartículas (~20 nm), la grafitización tiene lugar localmente, dando lugar a una fase de carbono más ordenada pero que no presenta orden tridimensional. En su lugar, aparecen nanoestructuras huecas, cerradas o parcialmente abiertas, formadas por apilamiento de láminas de grafeno curvadas [88, 107, 108].

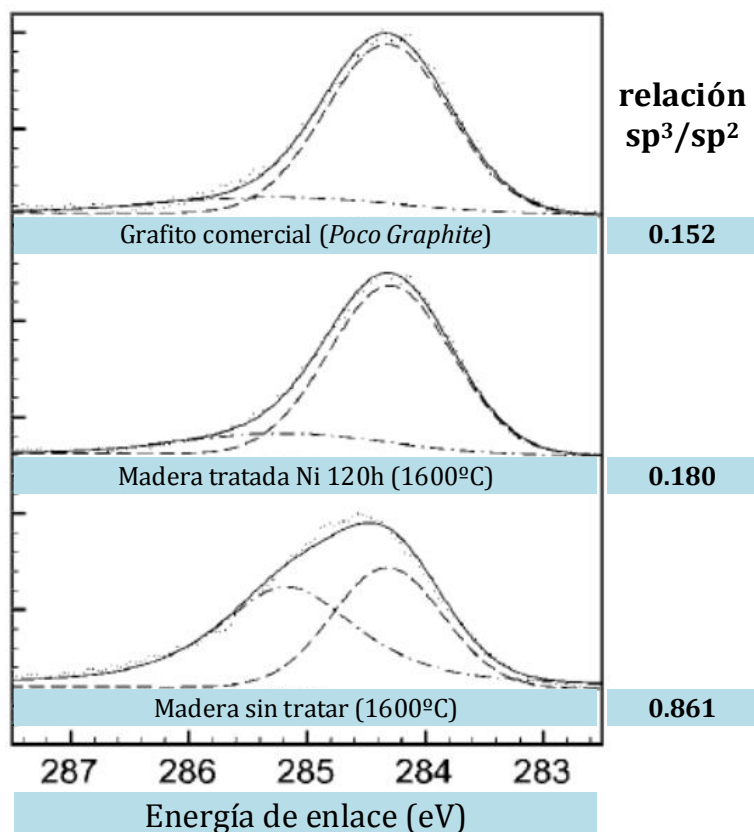
Si el catalizador se encuentra finamente dividido en pequeñas partículas y la pirólisis se realiza a temperaturas suficientemente altas, sobrepasando el punto de fusión del catalizador, se produce un fenómeno de engrosamiento (*coarsening*) de dichas partículas, adquiriendo un tamaño suficiente para dar lugar a la formación de grafito con orden tridimensional. De esta forma, es posible obtener carbones parcialmente grafitizados con una combinación de estructuras de carbono: desordenado, parcialmente ordenado y ordenado en 3D. La cantidad relativa de cada uno de ellos dependerá del tamaño inicial de las partículas de catalizador y de la temperatura de pirólisis empleada, que influirá el tamaño final de las mismas.

Existen diferentes teorías sobre el mecanismo de grafitización catalítica. Algunos autores sostienen que utilizando el exceso de energía libre del carbono desordenado como fuerza motriz, se forma una fase de carburo intermedia a partir de la especie catalítica que se mueve preferentemente a través de la estructura de carbón desordenado, rompiendo los enlaces covalentes entre las láminas de carbono y dando

lugar a la precipitación de cristales de grafito junto a partículas de metal en estado elemental [109, 110]. Mientras algunos trabajos aseguran la formación de ese carburo intermedio [110, 111], otros han demostrado mediante estudios de fotoelectrones de rayos X *in situ* que es posible que se produzca grafitización empleando óxidos como catalizadores sin que éstos se reduzcan y se formen carburos intermedios [112, 113].

Mientras que la mayoría de trabajos para evaluar el efecto catalítico en la formación de grafito han empleado estructuras sintéticas de carbón, como aerogeles de carbón [114], películas delgadas [115] o materiales que contienen celulosa pero en forma de polvo (serrín) [92], recientemente se ha demostrado que es posible obtener carbón de origen vegetal parcialmente ordenado mediante pirólisis [116]. Así, mediante el tratamiento previo del precursor celulósico con una disolución que contenga un metal de transición que actúe como catalizador, es posible conseguir al menos grafitización parcial *in-situ* durante la pirólisis del carbón, de forma que pirólisis y grafitización tienen lugar simultáneamente en un único paso, obteniendo estructuras gráficas que retienen la geometría del precursor natural empleado, así como la porosidad y la distribución de poros. El catalizador es eliminado posteriormente mediante un ataque químico, obteniendo carbones mesoporosos con orden estructural a medio alcance.

En este trabajo [116] se demuestra mediante análisis XPS del C *1s* que el carbón vegetal obtenido por pirólisis presenta hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  en similares proporciones, como cabe esperar para un material amorfo. Sin embargo, en el caso de ser tratado el precursor de madera con níquel, la proporción  $sp^3/sp^2$  es similar a la de los grafitos comerciales, aunque sigue existiendo una contribución  $sp^3$  en ambos casos probablemente como resultado de la naturaleza policristalina del carbono y de los bordes de las láminas de grafeno. Esto se muestra en la figura 2.13, junto a la relación  $sp^3/sp^2$  obtenida en cada caso.



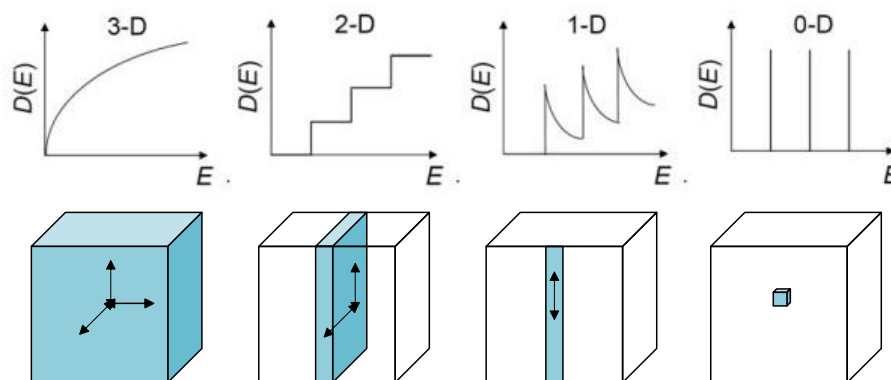
**Figura 2.13.** Espectros XPS de C 1s para grafito comercial, muestra de madera de haya pirolizada tras 120h tratada con un catalizador de Ni y madera de haya pirolizada sin tratamiento, junto a la relación entre  $sp^3/sp^2$  en cada caso. Las líneas discontinuas indican las contribuciones  $sp^2$  (284.2 eV) y  $sp^3$  (285.1 eV) tras el ajuste de los picos (ref. [116]).

## 5. Nanomateriales.

Los nanomateriales, que presentan al menos una de sus dimensiones confinada entre 1 y 100 nm, ofrecen grandes ventajas debido a que su escala de longitud está en el intervalo entre la separación y la difusión de cargas, lo que lleva a una conversión más eficiente de la energía. Las nanoestructuras están sujetas a interés constante como resultado de sus peculiares propiedades, superiores a las de sus materiales masivos homólogos [117-119]. Actualmente la capacidad para producir tales estructuras es esencial para una gran parte de la ciencia y la tecnología modernas, incluyendo la física, la química, la ciencia de los materiales y la ingeniería, entre otras [120].

Cuando el tamaño y la dimensionalidad disminuyen, la estructura electrónica de los nanomateriales cambia en comparación con sus equivalentes materiales masivos. Si tenemos en cuenta que los portadores de carga tienen grados de libertad y direcciones de confinamiento, los materiales masivos (3D) exhiben tres grados de libertad y ninguna

dirección confinada; en películas delgadas (2D), los portadores de carga tienen dos grados de libertad y una dirección limitada; en nanohilos existe un grado de libertad y dos direcciones confinadas; mientras que los puntos cuánticos (0D) presentan confinamiento de los portadores de carga en tres direcciones [121]. Un ejemplo del efecto del confinamiento en los estados de energía del sólido está en el cambio en la densidad de estados electrónicos, resultante de la cuantización de los estados en las direcciones de confinamiento y que puede ser explicada mediante un modelo sencillo basado en el comportamiento de un electrón en un pozo de potencial (figura 2.14).



**Figura 2.14.** Representación esquemática de la densidad de estados y el confinamiento cuántico en nanomateriales (ref. [121]).

## 5.1. Nanoestructuras 1D.

Entre todas las geometrías posibles, las nanoestructuras unidimensionales (1D), entre las que se incluyen nanohilos, nanotubos, nanocintas, nanofibras, nanocables, nanovarillas, etc., se sitúan en la vanguardia de la investigación científica siendo las estructuras más empleadas en aplicaciones de nanoelectrónica y nanodispositivos [117, 122], sobre todo desde principios de los años 90 con el descubrimiento de los procesos para producir grandes cantidades de nanotubos de carbono (*multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs*) [123].

La anisotropía de las nanoestructuras 1D permite por un lado la construcción de bloques nanoestructurados con propiedades funcionales definidas, que se pueden integrar fácilmente en dispositivos, y por otro lado, mejora las propiedades de transporte de portadores de carga a lo largo de su eje. Mientras en materiales masivos el transporte de electrones a través de ellos se produce normalmente de manera difusiva, en materiales 1D se ha observado transporte balístico o cuasi-balístico [124]. Esto ocurre cuando el

camino libre medio de los electrones es mucho mayor a la longitud que delimita el medio, en la dirección en la que se propaga el electrón. El confinamiento del tamaño en al menos una dimensión da como resultado en muchos casos una modificación de la anchura de la banda prohibida y velocidades de operación más rápidas con un consumo de potencia más bajo [125].

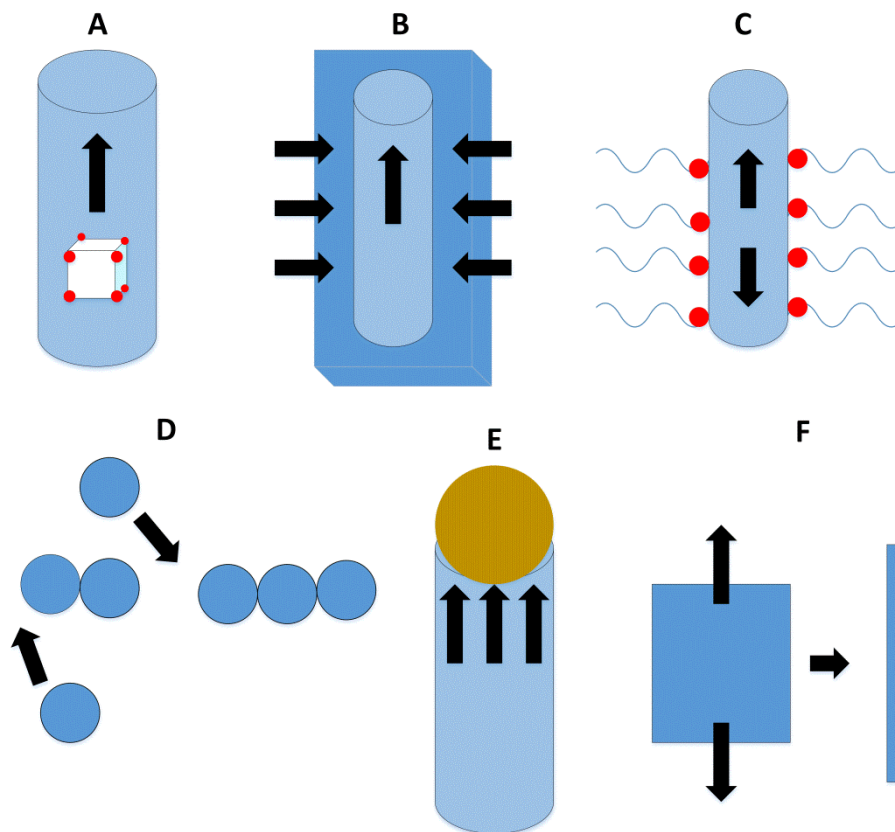
Estos efectos producen una serie de ventajas que hace que los óxidos metálicos nanoestructurados se empleen en distintas aplicaciones, como fotodetectores [126], diodos de emisión de luz [127], nanoláseres [128], sensores de gases [129], celdas solares [130], electrodos para baterías y supercondensadores [131], etc.

Los nanohilos o *nanowires*, como son más conocidos por su nombre en inglés, son nanoestructuras cuyo diámetro es mucho menor que su longitud. Normalmente presentan diámetros entre 10 y 100 nm o incluso inferiores y longitudes de 100 nm a decenas de micras. Alternativamente, pueden ser definidos como estructuras que tienen un diámetro limitado a decenas de nanómetro y una longitud sin restricciones. Pueden ser fabricados de una amplia gama de materiales, incluyendo tanto inorgánicos como orgánicos, conductores eléctricos, semiconductores y aislantes [132]. A diferencia de otras formas de nanopartículas como poliedros, varillas y/o esferas, los nanowires son largos (longitud  $\gg$  diámetro), lo que facilita su integración en las arquitecturas de nanodispositivos. La elevada anisotropía en las propiedades de los nanowires también presenta la ventaja de facilitar la propagación de la corriente eléctrica y la luz en direcciones espaciales específicas.

Los nanohilos pueden ser fabricados controlando en ellos con precisión las dimensiones, morfología, pureza y composición química, a partir de materiales cristalinos o amorfos, utilizando una amplia variedad de métodos a escala de laboratorio [117, 133]. Un nanohilo por sí mismo puede ser un componente útil: se han fabricado diodos de un solo nanohilo [134], aunque habitualmente se encuentra integrado con otros nanohilos o en un sustrato, dando lugar a dispositivos funcionales integrados. Existe la posibilidad de obtener nanohilos fabricados con múltiples segmentos heterogéneos, espaciados con precisión a lo largo de la longitud de los mismos. A continuación se van a describir los posibles métodos para hacer crecer e integrar los nanohilos con un sustrato, con el objetivo final de fabricar un dispositivo funcional.

### 5.1.1. Modelos de crecimiento anisotrópico.

Existen casos en los que el crecimiento anisotrópico se produce por las propiedades intrínsecas de la estructura del cristal [120]. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la energía total del sistema no es suficiente para promover la formación de nanoestructuras unidimensionales. La diferencia entre las energías superficiales normalmente no es lo suficientemente grande como para promover un crecimiento de nanohilos largos altamente anisotrópicos, y esto debe ser promovido por diferentes estrategias. Existen diferentes posibilidades para conseguir crecimiento preferente en una dirección, como se ilustra en la figura 2.15:



**Figura 2.15.** Diferentes posibilidades para conseguir crecimiento unidireccional (ref. [120]): (a) crecimiento anisotrópico intrínseco, (b) síntesis asistida por moldes, (c) uso de surfactantes, (d) autoensamblaje de nanoestructuras 0D, (e) reducción de una estructura a 1D, (f) adición de un metal catalizador.

- a) **Materiales con anisotropía intrínseca:** muchos materiales sólidos crecen de forma natural en nanoestructuras 1D, lo cual viene determinado por el carácter fuertemente anisotrópico de sus estructuras cristalinas. En estos materiales la contribución de las energías superficiales de las diferentes facetas del cristal a la

energía total del sistema bajo ciertas condiciones experimentales hace que existan facetas de crecimiento preferencial que conducen a la formación de nanocristales alargados. Ocurre por ejemplo en los elementos Se y Te.

- b) Síntesis asistida por moldes:** en ellos la plantilla sirve como un andamio, dentro (o alrededor) del que se genera un material diferente *in situ* y se conforma en una nanoestructura 1D con una morfología complementaria a la de la plantilla. Una gran cantidad de moldes se han empleado con éxito, presentando la desventaja de que ser tras el proceso de síntesis el molde se encuentra envuelto físicamente por las nanoestructuras generadas y debe ser eliminado, mediante un ataque químico o calcinación. Además, la cantidad de nanoestructuras que se obtienen en cada proceso está limitada, y normalmente son estructuras policristalinas, por lo que finalmente el proceso resulta complicado y costoso.
  
- c) Control cinético producido por modificadores de superficie:** mediante el empleo de reactivos surfactantes que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre las dos fases, y actúan reduciendo el crecimiento en esas superficies e induciendo a la elongación alrededor de una dirección específica para formar nanoestructuras 1D. Presentan el inconveniente de que a menudo permanecen en la superficie de los nanomateriales tras el crecimiento, afectando a sus propiedades funcionales.
  
- d) Autoensamblaje de nanoestructuras 0D:** las nanopartículas que se generan en disolución tienen una relación superficie-volumen elevada, y tienden a asociarse entre ellas de forma espontánea bajo condiciones de equilibrio, obteniendo estructuras más estables y reduciendo la energía total en el sistema. Las nanopartículas formadas no presentan capacidad para unirse a lo largo de una dirección específica como podría producirse en el caso de átomos o moléculas. Mediante la introducción de pequeñas moléculas que actúan como enlazadores, modificando la interacción entre las partículas, puede lograrse el alineamiento de partículas en una dirección específica, aunque al igual que en el caso anterior esto puede afectar a las propiedades finales [135].



- e) **Reducción del tamaño a nanoestructuras 1D:** mediante algunas técnicas es posible modificar la cinética para constreñir el tamaño de las nanoestructuras a una determinada dirección.
- f) **Adición de un metal que actúa como catalizador:** el crecimiento de nanoestructuras 1D promovido por un metal es el método más extendido al poder producirse éstas de forma controlable y económica.

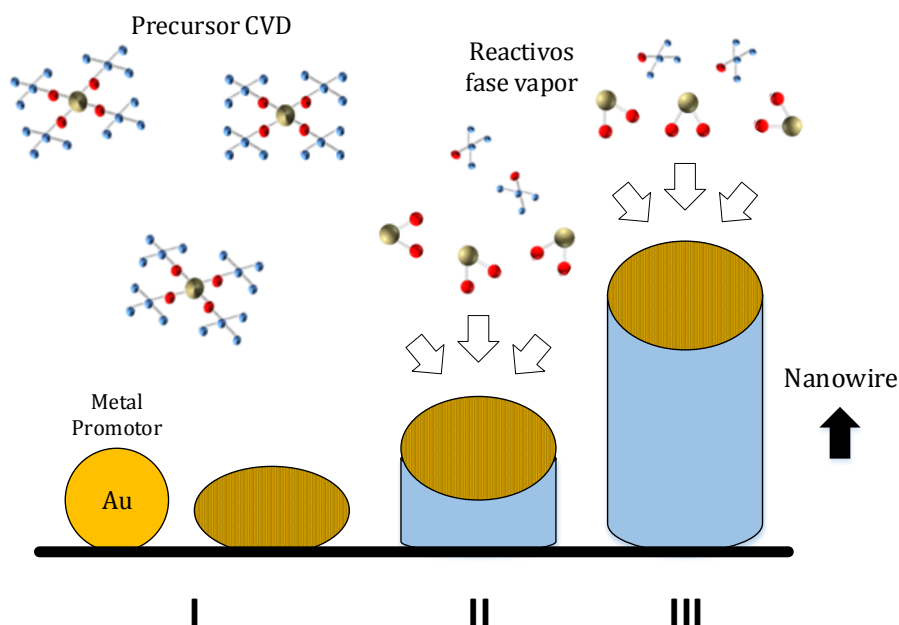
En función de las fases envueltas en el proceso de fabricación de las nanoestructuras 1D, éstos pueden clasificarse en procesos vapor-líquido-sólido (VLS), vapor-sólido (VS), disolución líquido-sólido (SLS) y fluido supercrítico líquido-sólido (SFLS). En los dos últimos, la formación de nanohilos se produce a partir de un precursor líquido, por lo general en presencia de un catalizador o una plantilla molecular, seguidos de la necesidad en algunos casos de añadir surfactantes para favorecer un crecimiento preferencial [136]. Suelen ser procesos complicados y son menos empleados.

### **Mecanismo de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS).**

El método vapor-líquido-sólido (VLS) implica la interacción química entre los reactivos gaseosos y un catalizador líquido o fundido para formar nanowires sobre un sustrato sólido. VLS es el método más atractivo para el crecimiento de nanowires monocristalinos de elevada pureza, puesto que ofrece un control exhaustivo sobre las propiedades de las nanoestructuras 1D.

El proceso incluye la adición de un catalizador sólido, que forma una aleación con un reactivo gaseoso a temperaturas elevadas. Normalmente esta aleación presenta un punto de fusión menor a la de los metales que la componen. La aleación se convierte en sobresaturada, lo que provoca la nucleación de nanohilos y la precipitación preferencial axial (crecimiento) de los mismos en la superficie de la aleación líquida [132]. Las imágenes de TEM *in situ* registradas durante el proceso de crecimiento de nanohilos de Ge obtenidas en 2001 [137] confirmaron esta teoría que fue propuesta por primera vez en 1964 para explicar el crecimiento de *nanowhiskers* de silicio a partir de una fase gaseosa de  $\text{SiCl}_4$  en presencia de una gota de oro líquido colocada sobre un cristal de silicio [138].

El modelo VLS por tanto es un proceso asistido por un catalizador, y su mecanismo de crecimiento presenta tres fases, como se muestra en la figura 2.16: aleación, nucleación y formación de nanohilos, y crecimiento axial de los mismos. Los nanowires producidos generalmente presentan tras su crecimiento partículas de catalizador en uno de sus extremos. Las características físicas de los NW crecidos de esta manera dependen del tamaño y de las propiedades físicas de la aleación que se forma.



**Figura 2.16.** Esquema del modelo vapor-líquido-sólido (VLS) que incluye las tres etapas en las que se produce (ref. [132]): (I) adición del metal y formación de una aleación, (II) formación de nanohilos y (III) crecimiento axial de los mismos.

En distintos trabajos puede encontrarse que mediante este mecanismo de crecimiento se han obtenido nanowires de Si [139, 140], Ge [137], GaN [141] y una amplia variedad de óxidos metálicos: ZnO [142], MgO [143], TiO<sub>2</sub> [144] o SnO<sub>2</sub> [145, 146], entre otros.

### **Mecanismo de crecimiento vapor-sólido (VS).**

Este modelo implica el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales sin la ayuda de promotores metálicos. El crecimiento anisotrópico en la fase gas es impulsado ya sea por energías superficiales o por defectos inducidos en el cristal. En él, los precursores del material se vaporizan bajo condiciones de alta temperatura y condensan directamente sobre el sustrato, a baja temperatura. Las moléculas condensadas inicialmente forman cristales de siembra que actúan como núcleos de formación de nanohilos, y el gradiente de temperatura existente es la fuerza promotora para su

crecimiento [147]. Como resultado, se facilita el crecimiento direccional para reducir al mínimo la energía superficial.

## 5.2. Heteroestructuras.

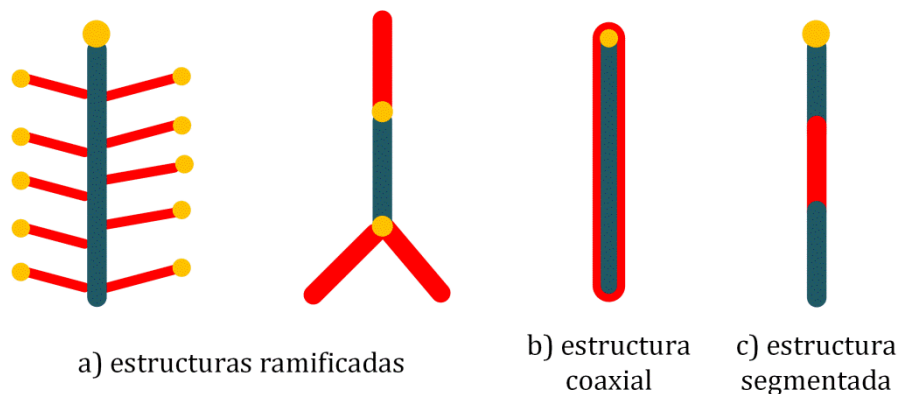
Las heteroestructuras son un paso innovador en la construcción e integración de las nanoarquitecturas 1D en dispositivos funcionales. Actualmente la expansión en el campo de las heteroestructuras avanza a un ritmo sorprendente, debido al alto grado de control para diseñar la estructura, la forma y la composición de las mismas [148, 149]. Estas heteroestructuras consisten en una nanoestructura 1D formada por al menos dos materiales, que se combinan por interfases de unión permanente bien definidos entre ellos, donde ambos materiales dan lugar tras la unión a una estructura anisotrópica 1D. En ellos, cada componente se puede optimizar por separado para lograr las propiedades globales deseadas.

Se han logrado fabricar heteroestructuras compuestas por nanoestructuras 1D de distintos materiales [150-153]. Gracias a su gran área superficial, resistencia mecánica y propiedades electrónicas superiores a las nanoestructuras que lo componen, estas nanoestructuras complejas son muy deseables para aplicaciones relacionadas con la energía [154]. Por ejemplo, es posible inducir cambios en la estructura de bandas de un material sin modificar su composición química. La capacidad para intercambiar eficientemente electrones y carga es importante para su aplicación en celdas solares o fotoelectroquímicas y en sistemas de almacenamiento electroquímico.

Las nanoestructuras 1D, descritas en el apartado anterior, actúan como la columna vertebral de estas heteroestructuras. En función de su morfología existen diferentes configuraciones [155], que se muestran en la figura 2.17:

- a) **Nanoestructuras ramificadas (*brush-like, branched nanostructures*):** Se componen de redes 3D compuestas de unidades 1D que tienen una estructura jerárquica de varios niveles. Su formación comprende dos o varias etapas consecutivas del mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) con adición previa de un promotor metálico en cada una de ellas para producir un nuevo nivel de ramas. Estas estructuras presentan áreas superficiales altas y se han aplicado a una variedad de materiales semiconductores [156, 157].

- b) Heteroestructuras coaxiales (*core-shell structures*):** Estas arquitecturas se forman normalmente en dos o más pasos y la ventaja principal radica en la formación de interfases de alta calidad, relativamente libres de defectos e impurezas. En primer lugar se sintetizan nanowires por un mecanismo VLS, que actúan como núcleo de la heteroestructura, y mediante otros mecanismos, ya sea en el mismo medio de reacción o en otro completamente diferente, se sintetiza una cobertura de un material diferente. Proporcionan un transporte eficiente los portadores a lo largo de su eje debido a sus propiedades anisotrópicas [158].
- c) Heteroestructuras segmentadas (*nanojunctions*):** estas estructuras formadas por múltiples segmentos se consiguen por el crecimiento secuencial de dos fases distintas dentro de la misma estructura siguiendo la misma direccionalidad. El crecimiento se limita en algunos casos por membranas o plantillas que lo confinan en dos grados de libertad, y en otros casos por la actividad de un metal promotor que actúa como catalizador de los dos materiales [159].



**Figura 2.17.** Clasificación de heteroestructuras 1D en función de su morfología (ref. [155]).

### 5.3. Películas delgadas.

El desarrollo tecnológico en el campo de los recubrimientos ha suscitado mucho interés dada la posibilidad de modificar las propiedades de un material otorgándole unas características que lo hagan idóneo para una aplicación determinada. A medida que se ha avanzado tanto en el conocimiento de los materiales como en el procesado de estos, se han desarrollado un gran número de técnicas muy diversas para la deposición de recubrimientos, las cuales proporcionan un control exhaustivo sobre la composición química y las propiedades de éstos [160, 161].

Se entienden por láminas delgadas las capas de un material en el rango de fracciones de nanómetro hasta varios micrómetros de espesor. Las aplicaciones actuales de los recubrimientos y láminas delgadas son muy numerosas, e incluyen tanto fines clásicos como pinturas y barnices como nuevas aplicaciones en áreas de tecnología moderna: microelectrónica, óptica, celdas fotovoltaicas, etc.

En la actualidad se pueden depositar láminas delgadas de cualquier tipo de material, como metales, óxidos o compuestos orgánicos. Para que el recubrimiento sea útil, debe poseer estabilidad química en las condiciones de uso, presentar buena adherencia a la superficie del sustrato, y una composición química controlada con una baja densidad de imperfecciones [162-164].

El empleo de una técnica de deposición u otra dependerá del resultado final que se desee obtener, teniendo en cuenta los tres elementos implicados en el proceso: recubrimiento, sustrato y técnica.

### 5.3.1. Modelos de crecimiento epitaxial.

El crecimiento de películas delgadas epitaxiales sobre la superficie de un sustrato es un proceso de nucleación heterogénea, en el que la nucleación se produce sobre una superficie que actúa como catalizador, y se reduce la energía de activación requerida. Ésta depende fundamentalmente de la fuerza de interacción entre los átomos (*adátomos*<sup>1</sup>) y la superficie, diferenciando tres casos diferentes en los que el signo de la energía libre de Gibbs en la superficie durante el proceso de deposición define el mecanismo de crecimiento [165]:

$$\Delta G_s = \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_{1,2} \quad [2.5]$$

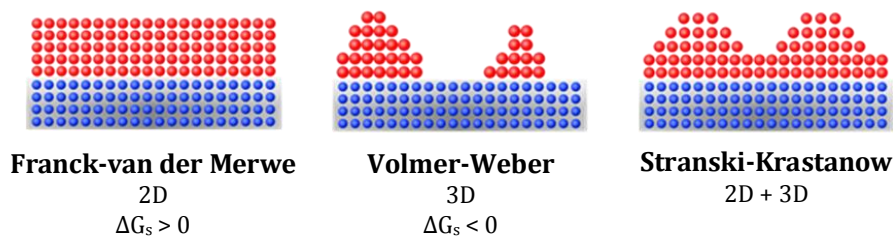
donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son las energías superficiales de los dos materiales en juego y  $\gamma_{1,2}$  la energía de la interfaz sólido-líquido o sólido-vapor. Si bien es posible crecer capas epitaxiales de una solución líquida, normalmente se producen a través de una técnica de

---

<sup>1</sup>Un adátomo es un átomo que se encuentra sobre la superficie de un cristal, y puede ser considerado como lo contrario de una vacante superficial. Este término se utiliza para describir átomos individuales que se encuentran sobre la superficie de un cristal. La palabra es una contracción de "átomo adsorbido".

fase de vapor. Los mecanismos de crecimiento de estas capas, esquematizados en la figura 2.18, se resumen en tres modelos fundamentales [166, 167]:

- **Franck-van der Merwe:** el crecimiento se produce capa por capa, es un crecimiento en dos dimensiones, lo que indica que cada película se forma completamente antes de iniciarse el crecimiento de las capas posteriores. Los átomos se unen preferentemente a la superficie los sitios resultantes en las capas lisas ya completamente formadas ( $\Delta G_s > 0$ ).
- **Volmer-Weber:** las interacciones adátomo-adátomo son más fuertes que los de un adátomo con la superficie, lo que conduce a la formación de agrupaciones tridimensionales o islas. Es el modo más común en los procesos de deposición de metales o compuestos metálicos utilizados en aplicaciones prácticas ( $\Delta G_s < 0$ ).
- **Stranski-Krastanow:** este modo sigue un proceso de dos etapas. Inicialmente, se forman películas completas, hasta varias monocapas de espesor, que crecen de un modo bidimensional sobre un sustrato. Una vez se llega a un espesor crítico de la capa, que depende de la tensión mecánica y el potencial químico de la película depositada, el crecimiento continúa a través de la nucleación y el crecimiento tridimensional de islas de átomos.

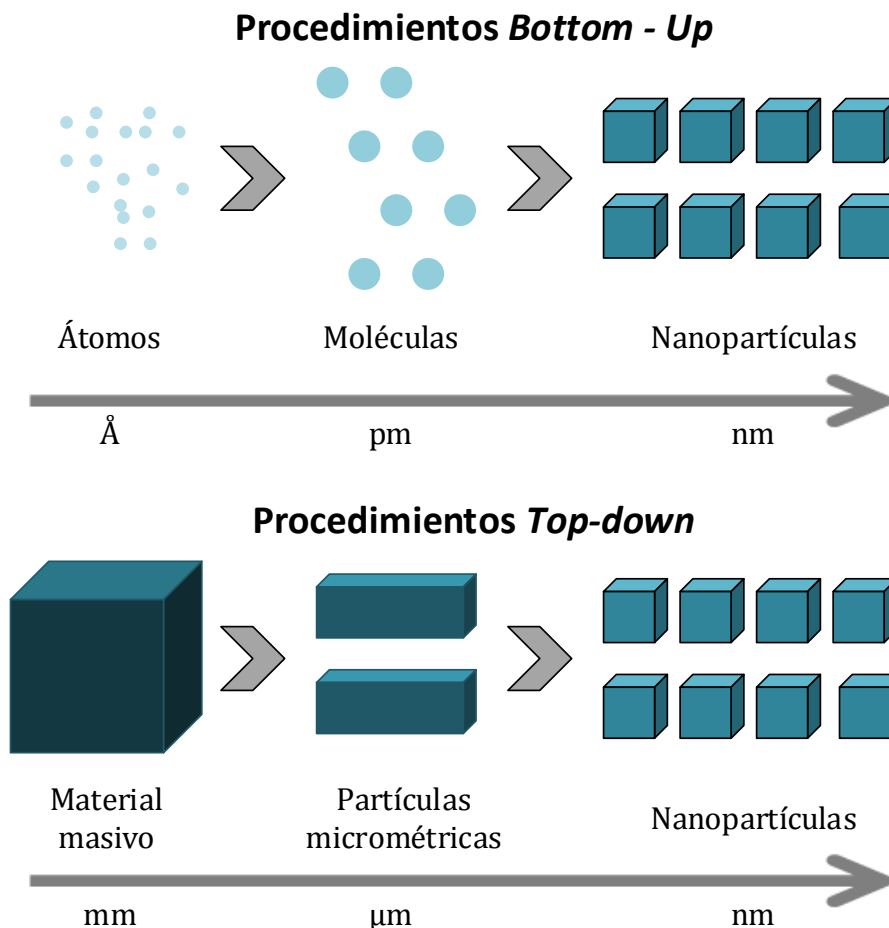


**Figura 2.18.** Modelos de deposición de películas delgadas sobre la superficie de un material (ref. [165]).

#### 5.4. Diseño y fabricación de nanomateriales.

El diseño y la producción de nuevos materiales avanzados funcionales, especialmente nanomateriales, es la clave para el futuro de la ciencia y la tecnología. Los materiales construidos mediante las técnicas *bottom-up* (de abajo hacia arriba) requieren un profundo conocimiento de las estructuras individuales moleculares, de sus ensamblajes y su comportamiento dinámico [168]. Estas técnicas utilizan las propiedades químicas

de las moléculas individuales para diseñar y fabricar materiales nanoestructurados con propiedades deseadas, utilizando el autoensamblaje molecular como herramienta de fabricación para extender esas propiedades a mediana y gran escala, en contraste con los procedimientos tradicionales *top down* (de abajo hacia arriba), como se muestra en la figura 2.19, en los que el material masivo es cortado o “dividido” sucesivamente mediante diferentes técnicas (litográficas, molienda, etc) [169].



**Figura 2.19.** Modelos *bottom-up* y *top-down* de obtención de nanomateriales.

De acuerdo a las fases físicas en las que tienen lugar las reacciones para obtener nanoestructuras, se pueden distinguir técnicas en fase líquida (electrodeposición, sol-gel, microemulsiones, electrospinning, etc.) y técnicas en fase vapor (CVD, ALD, sputtering, etc.). En general, las técnicas en fase de vapor son las más exploradas para la fabricación de nanoestructuras 1D y películas delgadas de óxidos metálicos, ya que permiten un control muy preciso sobre las dimensiones de los materiales.

La regulación de los parámetros termodinámicos y la cinética de crecimiento juegan un papel crucial en la fabricación de nanomateriales. El éxito de rutas químicas para fabricar nanomateriales con un alto grado de control sobre su composición, tamaño y morfología, y, por tanto, en sus propiedades físico-químicas, está en el diseño de precursores moleculares que se transforman en fases sólidas de forma más eficaz que mediante procedimientos convencionales.

#### **5.4.1. Deposición química en fase vapor.**

La deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapour deposition*) es una técnica de recubrimiento química por vía seca. En ella, los reactivos gaseosos reaccionan en las proximidades del sustrato dando lugar a un depósito sólido que conformará el recubrimiento y diversos subproductos gaseosos que son eliminados del medio de reacción. Este proceso se lleva a cabo en condiciones de vacío o con una atmósfera controlada, dependiendo del proceso concreto. Pueden dividirse en varios métodos de trabajo atendiendo al modo de activación de los vapores de reacción: activación térmica (CVD), de baja presión (LPCVD), asistida por plasma (PECVD), etc.

Entre los métodos empleados para sintetizar nanomateriales de óxidos metálicos, CVD es capaz de producir materiales cristalinos con una morfología y microestructura controladas, lo cual se consigue ajustando los parámetros del proceso. La técnica presenta las siguientes ventajas [170]:

- Amplia variedad de precursores del gas, puesto que casi todos los elementos metálicos tienen un compuesto metalorgánico<sup>2</sup> volátil conocido.
- Posibilidad de obtener materiales de elevada pureza y densidad.
- Buena cobertura de los sustratos, incluso si éstos presentan formas complejas.
- Alta reproducibilidad y control sobre la estructura cristalina, morfología superficial y orientación gracias al control de los parámetros experimentales del proceso.
- Coste razonable del proceso.

---

<sup>2</sup> Es importante diferenciar los compuestos metalorgánicos, que no contienen enlaces metal-carbón en su estructura, de los organometálicos que sí los poseen.



La morfología de los depósitos está altamente influenciada por factores como el precursor empleado, el flujo del mismo (controlado por la presión en el sistema), temperatura de descomposición del precursor, temperatura del sustrato, tiempo de deposición y/o naturaleza cristalina de los sustratos utilizados [170].

En CVD térmico tradicional, la cinética se determina experimentalmente mediante el estudio de la dependencia del crecimiento de los depósitos con parámetros tales como la temperatura del sustrato, la presión en el reactor, la concentración de reactivos o la arquitectura del sustrato. De todos ellos, la temperatura a la que se deposita el recubrimiento es el factor crítico a considerar, ya que controla tanto la termodinámica como la cinética del proceso de deposición.

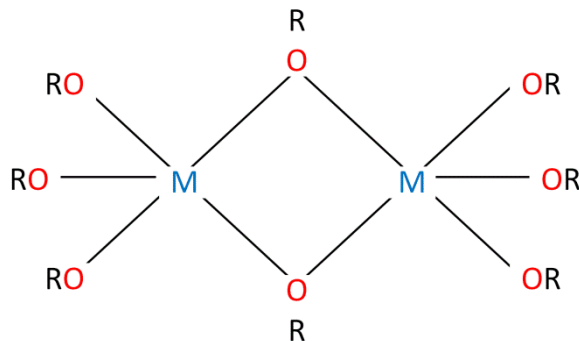
La deposición activada por plasma (PECVD) utiliza la energía cinética de los electrones presentes en un plasma para activar las especies gaseosas del precursor molecular, produciéndose la deposición a temperaturas bajas. Del suministro de una potencia elevada a un gas bajo condiciones de baja presión resulta la ruptura (ionización) del gas, que genera un plasma de descarga luminiscente consistente de electrones, iones y especies neutras excitadas. Los reactivos en fase vapor se ionizan y se disocian por impacto de electrones para generar iones químicamente activos y radicales que se someten a reacciones químicas heterogéneas en o cerca de la superficie del sustrato para depositar una película delgada del material deseado [171].

#### **5.4.2. Precursores de la fase gas.**

Los criterios generales para la elección de un precursor químico son su baja toxicidad, fácil almacenamiento, estabilidad a temperatura ambiente y baja temperatura de vaporización. Dada la relación existente entre la química del precursor y las propiedades del material, para la reproducibilidad de los procesos CVD se necesitan precursores que posean estabilidad en fase gaseosa y una adecuada presión de vapor. Debido a la miniaturización y la complejidad de las arquitecturas de dispositivo deseadas, aumenta la necesidad de controlar las propiedades a nivel atómico para el desarrollo de materiales funcionales avanzados con las propiedades deseadas. Los precursores de CVD deben mostrar suficiente estabilidad térmica y un proceso de descomposición limpio sobre el sustrato y que no ocurra prematuramente en la fase gas [172].

La ventaja de la utilización de compuestos metalorgánicos es que son plataformas ideales para el diseño de propiedades a nivel molecular. Pequeñas modificaciones de ligandos permiten el control de la composición elemental y estructural de la molécula, con enlaces metal-ligando bien definidos y una labilidad térmica necesaria para la descomposición. Por ejemplo, los grupos alquilo en la periferia del catión metálico en complejos alcóxidos pueden ser fácilmente sustituidos por ligandos quelantes bidentados [173, 174].

Carboxilatos ( $M(O_2CR)_n$ ),  $\beta$ -diacetonatos y alcóxidos ( $M(OR)_n$ ) son los compuestos químicos más utilizados como precursores de óxidos de metales, especialmente estos últimos debido a que presentan una elevada estabilidad térmica (figura 2.20) [175]. Sin embargo, muestran ciertos inconvenientes tales como tendencia a la oligomerización, estabilidad térmica limitada, bajas presiones de vapor y una elevada sensibilidad a la humedad y el aire, lo que requiere mucha precaución al trabajar con ellos. Los diacetonatos presentan mayor estabilidad térmica, pero esto se traduce en puntos de fusión elevados y contaminación de carbono en la fase depositada [176, 177].



**Figura 2.20.** Estructura química de los alcóxidos metálicos, compuestos empleados como precursores de CVD en este trabajo.

## 6. Óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos son compuestos predominantemente iónicos que constan de cationes metálicos y aniones de oxígeno organizados en diferentes estructuras cristalinas. Son abundantes y constituyen un grupo diverso que presentan propiedades térmicas y químicas modulables y cubren el intervalo entre materiales semiconductores y aislantes [178].

En general, las propiedades de los óxidos metálicos son altamente dependientes de la configuración electrónica del catión y de su estequiometría. De hecho, las desviaciones de la estequiometría exacta, ya sea debido a deficiencia catiónica (como en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o a deficiencia aniónica (como en  $\text{SnO}_2$ ) afectan tanto a la configuración de la celda cristalina como a su estructura electrónica [179].

En las últimas décadas, muchos trabajos de investigación se han centrado en la fabricación e integración de óxidos metálicos en diferentes aplicaciones funcionales [178, 180, 181]. Fenómenos como la pasivación de superficies metálicas contra la corrosión, catálisis para la oxidación parcial de hidrocarburos, la unión entre granos de alúmina en cerámicos sinterizados o la estabilidad de las intercaras entre electrodo y electrolito en celdas de combustible dependen de las propiedades de la superficie de los óxidos metálicos o de las interfaces entre el óxido metálico y un segundo material.

Además, los óxidos metálicos nanoestructurados exhiben propiedades físicas únicas, como gran anchura de la banda prohibida o constantes dieléctricas elevadas, que hacen que sean potencialmente interesantes para aplicaciones optoelectrónicas [180, 182, 183].

### 6.1. Óxidos de niobio.

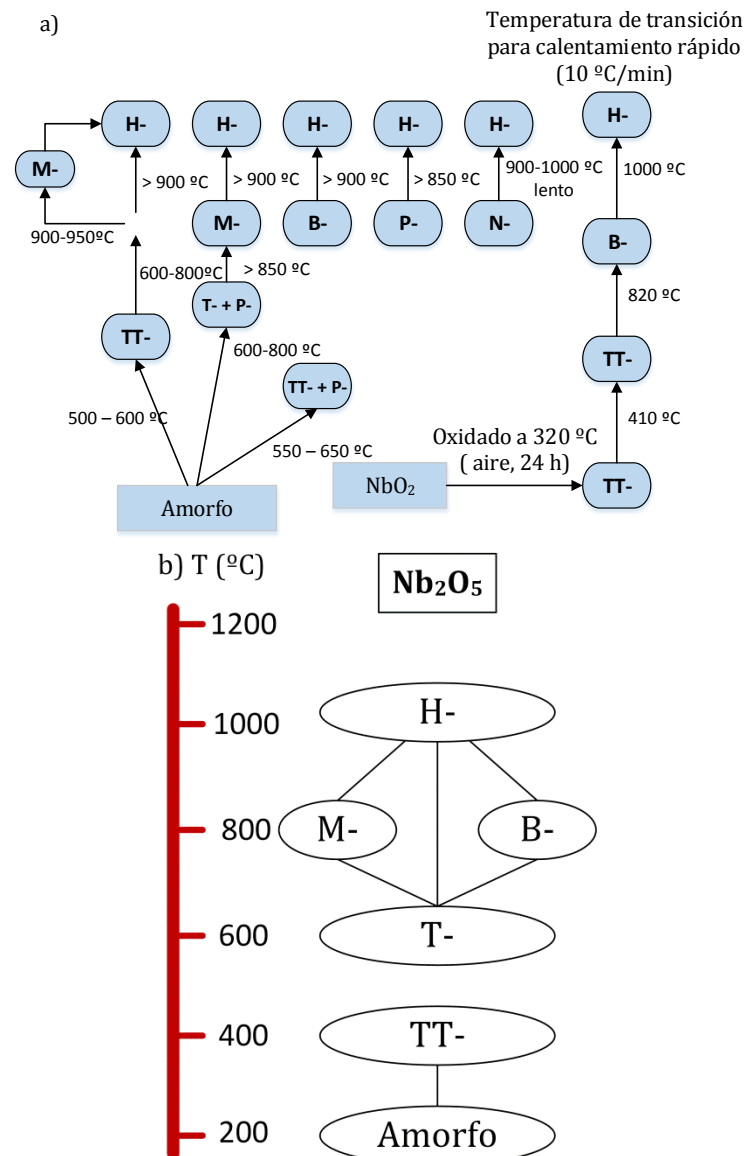
La amplia variedad en la estequiometría  $\text{M}:\text{O}$ , y por tanto en las propiedades de los mismos, hacen de los óxidos metálicos del grupo V ( $\text{VO}_x$ ,  $\text{NbO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ) unos materiales muy interesantes desde el punto de vista tecnológico.

El sistema niobio-oxígeno es bastante complejo [184]. A concentraciones elevadas de oxígeno se pueden formar distintos óxidos estables termodinámicamente con diferente estado de oxidación de niobio, desde 0 a +5: niobio metálico (Nb), monóxido de niobio (NbO), dióxido de niobio ( $\text{NbO}_2$ ) y pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Estas variaciones en la estequiometría hacen que las propiedades de los mismos sean completamente diferentes. Además, las desviaciones de la estequiometría exacta en estos óxidos de niobio afectan fuertemente a las propiedades físicas. Por ejemplo, una pequeña deficiencia de oxígeno en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  lleva de un comportamiento aislante a un semiconductor tipo *n*.

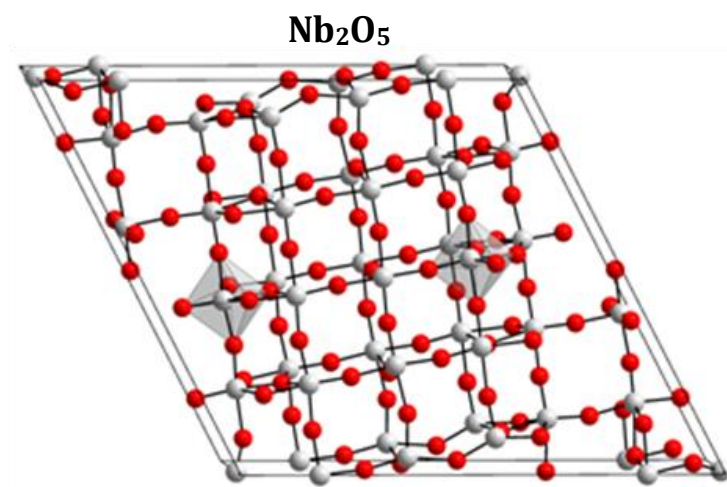
Los óxidos de niobio fueron ampliamente investigados por primera vez en 1941 por Brauer [185], que determinó que además de los nombrados en el párrafo anterior existían varios óxidos metaestables  $\text{NbO}_x$ , y tres modificaciones polimórficas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en función de su temperatura de síntesis, clasificación que fue ampliada posteriormente por Schäfer y colaboradores [186] a 6 fases: TT-, T-, B-, M-, H- y N- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Numerosas fases han sido citadas desde entonces, y es posible encontrar resultados contradictorios en cuanto a la formación, estructura y comportamiento de las fases, pero esta clasificación y terminología es la que se ha tomado como referencia en este trabajo. En ella, los distintos polimorfos se forman dependiendo de la temperatura a la cual el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo se cristaliza mediante tratamiento térmico, pero además la cristalización está influenciada por el material de partida y por interacciones con otros componentes (ver figura 2.21). A pesar de esta variabilidad, se puede concluir que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristaliza en las formas TT- o T- a baja temperatura (a partir de 500 °C), en las formas M- o B- a temperaturas intermedias (a partir de 800 °C), y en la forma H- a alta temperatura (a partir de 1000 °C aproximadamente) cuando se parte de una fase amorfa [187].

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  es el óxido de niobio más estable desde el punto de vista energético. Es un sólido blanco estable al aire e insoluble en agua. Es aislante eléctrico, su resistividad es de  $3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  con una banda prohibida de  $\sim 3.4 \text{ eV}$  [188, 189] y su celda unidad está formada por poliedros compartiendo sus aristas y esquinas (cada átomo de Nb es adyacente a 6 o 7 átomos de oxígeno, como se muestra en la figura 2.22).

Su comportamiento electroquímico fue investigado por primera vez en 1980 por Reichman y Bard [190] que demostraron que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permite la inserción de litio y de protones en su estructura, lo que llevó a investigación de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como electrodo de batería de ion-litio. La inserción de litio ocurre por debajo de 2V (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) y el material ha sido utilizado en baterías que emplean aleaciones de litio como electrodo negativo, demostrando la reversibilidad del proceso de intercalación [191, 192].

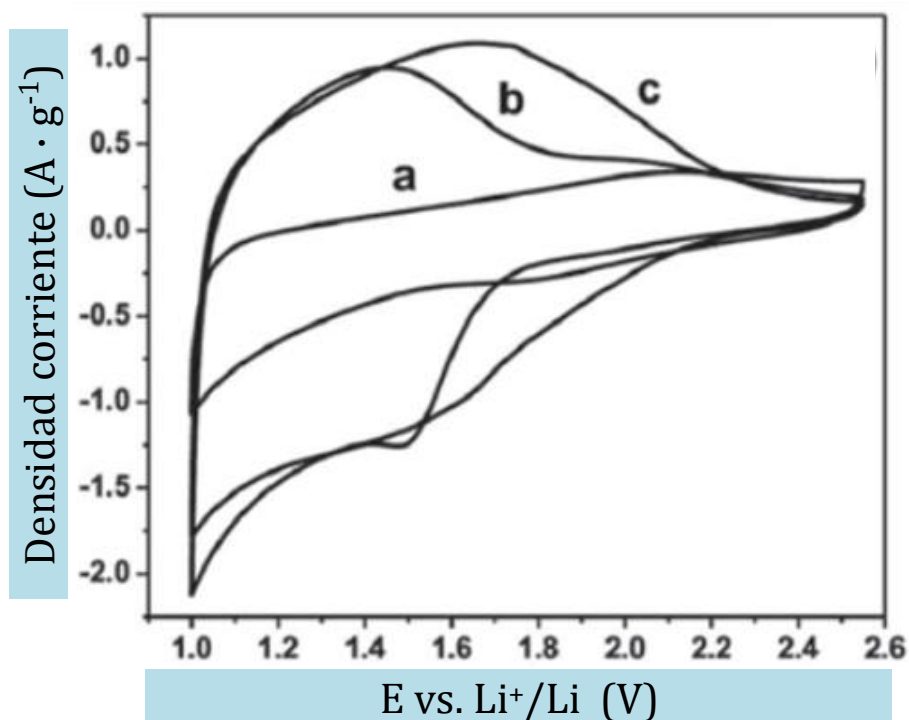


**Figura 2.21.** Clasificación de los polimorfos del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) según Schäfer [186], y (b) en función de la temperatura [187].



**Figura 2.22.** Estructura cristalina de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La cuestión clave es conocer cómo influye la estructura cristalina en el comportamiento electroquímico. Las primeras investigaciones sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no indicaron qué fase se comportaba mejor, y el área de aplicación parece determinar la fase de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deseada. Por ejemplo, la fase hexagonal es la que da mejores resultados en dispositivos electrocrómicos [193], mientras que la fase tetragonal ha presentado mejor comportamiento como electrodos de baterías [191]. En trabajos más recientes se demuestra que en las fases cristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se producen reacciones faradaicas rápidamente que conducen a una elevada capacitancia específica en tiempos de carga cortos [194]. La capacidad de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para almacenar carga a elevadas velocidades a pesar de su carácter aislante es inusual en comparación con la mayoría de los óxidos de metales de transición.



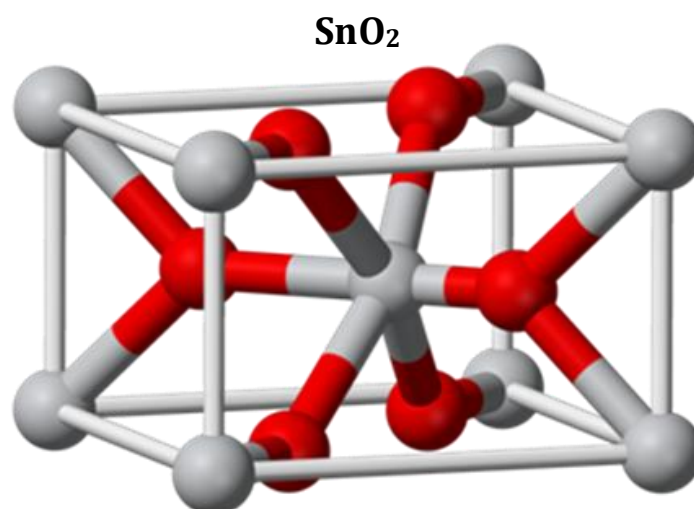
**Figura 2.23.** Voltamogramas de electrodos formados por (a) nanotubos de carbono, (b) nanocristales de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y (c) electrodos compuestos CNT/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a una velocidad de barrido de  $2\text{mV/s}$ , a temperatura ambiente. Electrolito:  $\text{LiClO}_4$  1M (ref. [196]).

En la bibliografía se encuentran algunos estudios sobre supercondensadores asimétricos formados por un electrodo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y otro de carbono [195] en los que se estudia el comportamiento electroquímico del material empleando como electrolito un compuesto de litio y se establece un comportamiento intermedio entre batería y supercondensador, y supercondensadores formados por electrodos compuestos de CNT/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  con estructura pseudo-hexagonal [196] en los que se mejora sustancialmente la capacitancia

respecto a la obtenida por cada uno de los materiales por separado y a la calculada teóricamente en función de la contribución de cada uno de ellos. En la figura 2.23 se muestran los voltamogramas obtenidos en este trabajo: los CNTs muestran comportamiento típico atribuido a la doble capa, los nanocristales de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  muestran un pico catódico y uno anódico simétricos a  $\sim 1.5$  V atribuidos al proceso de intercalación reversible de  $\text{Li}^+$ , y el electrodo compuesto exhibe picos más amplios, debido a la combinación de reacciones electroquímicas de intercalación con el efecto de la doble capa.

## 6.2. Óxidos de estaño.

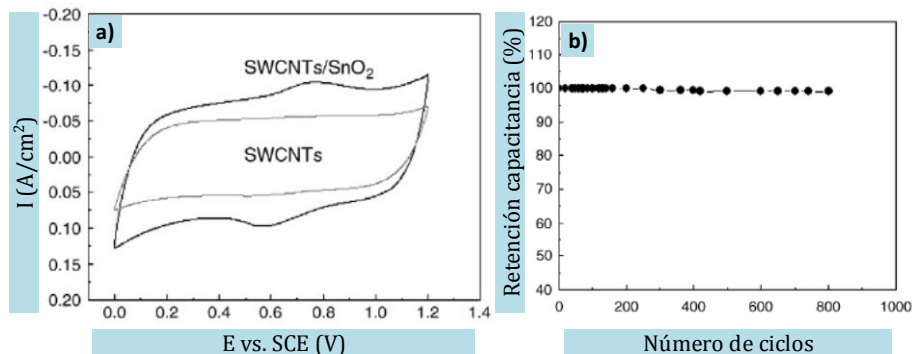
El estaño, en forma de óxido, puede presentar dos estados de oxidación:  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{SnO}$ ) y  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\text{SnO}_2$ ), mucho más estable [197]. Sólo una fase estable de  $\text{SnO}_2$  es conocida, se llama casiterita y es el principal mineral y la materia prima más importante del estaño. El material masivo es un sólido incoloro y diamagnético que presenta una disposición tetragonal de los átomos, con cada átomo de oxígeno coordinado a 3 átomos de estaño (figura 2.24). Aunque no presenta fases metaestables, su composición normalmente varía en la superficie debido a la presencia de enlaces libres y se forman vacantes de oxígeno que son compensadas por electrones de conducción, por lo que generalmente es considerado como un semiconductor tipo n [179].  $\text{SnO}_2$  es uno de los óxidos metálicos más importantes debido a que presenta gran anchura de la banda prohibida, estabilidad térmica en aire, bajo coste y elevada densidad de potencia [198].



**Figura 2.24.** Estructura cristalina de  $\text{SnO}_2$  (casiterita).

Las nanoestructuras 1D de  $\text{SnO}_2$  han sido sintetizadas por diversas técnicas, y utilizadas en diversas aplicaciones [199], especialmente como sensores de gases [200]. En los últimos años ha ganado atención como un candidato prometedor para electrodos en baterías de ion Li y supercondensadores [41, 201], en sustitución de otros óxidos metálicos como  $\text{RuO}_2$  de precio mucho más elevado.

Algunos autores han estudiado el comportamiento electroquímico de materiales combinados de  $\text{SnO}_2$ /carbón: la deposición de partículas de  $\text{SnO}_2$  en CNTs aumenta el rendimiento electroquímico del material en electrolitos acuosos, sin bajar su rendimiento cíclico [198, 202]. La forma de la curva de los voltamogramas para los electrodos CNT/ $\text{SnO}_2$  (núcleo/corteza) es casi rectangular, lo que indica que los nanowires coaxiales almacenan energía principalmente debido a la doble capa. Además, muestran una mayor densidad de corriente que los CNTs, lo que indica que su capacitancia específica mejora, como puede verse en la figura 2.25. Además, se ha evaluado la estabilidad cíclica del electrodo con su uso continuado, perdiendo tras 1000 ciclos solo un 2% de la capacitancia inicial [198].



**Figura 2.25.** (a) Curvas de voltametría cíclica de electrodos compuestos CNT/ $\text{SnO}_2$  comparadas con las obtenidas para CNTs, a una velocidad de barrido de  $6\text{mV/s}$ , a temperatura ambiente, empleando como electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1\text{M}$ . (b) Retención de la capacitancia de electrodos compuestos CNT/ $\text{SnO}_2$  en función del número de ciclos (ref. [198]).

En otros trabajos se han depositado pequeños nanowires de  $\text{SnO}_x$  en electrodos de grafito, obteniendo capacitancias de hasta  $\sim 300\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  y una buena estabilidad del recubrimiento y cíclica del electrodo, demostrando además que los metales alcalinos juegan un papel clave en la electroquímica de carga-descarga de  $\text{SnO}_x$  [203]. Otros autores han fabricado materiales compuestos en un solo paso, de forma que la interacción directa entre las partículas de  $\text{SnO}_2$  y las hojas de grafeno evita el deterioro de éstas [204].



Estudios recientes se han centrado en la modulación de las características estructurales y eléctricas de NW de  $\text{SnO}_2$  y en la fabricación de heteroestructuras mediante el uso secuencial de distintos precursores para su crecimiento [205].

### 6.3. Óxidos de hierro.

El hierro puede formar distintos óxidos en función de su estequiometría: óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), inestable termodinámicamente por debajo de  $575^\circ\text{C}$ ; el óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) el más común y que presenta varias formas estructurales, como la hematita ( $\alpha$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la maghemita ( $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); y el óxido férrico ferroso, o magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ).  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tiene una estructura de espinela cúbica inversa que consiste en una matriz cúbica empaquetada de iones óxido, donde los iones  $\text{Fe}^{2+}$  ocupan la mitad de las posiciones octaédricas y el  $\text{Fe}^{3+}$  se reparte entre los sitios octaédricos restantes y los sitios tetraédricos (figura 2.26).

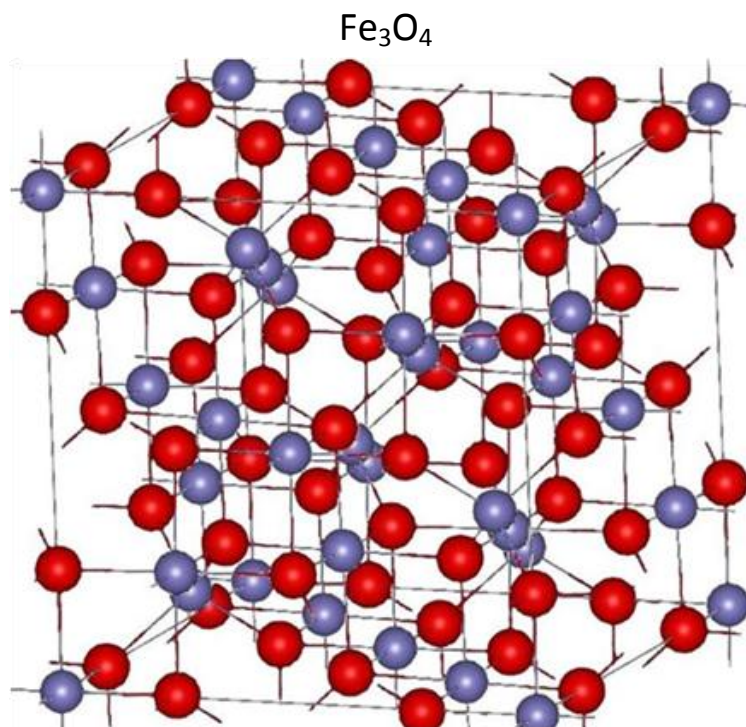


Figura 2.26. Estructura cristalina de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Las capas finas y nanopartículas de óxidos de hierro son en la actualidad ampliamente investigadas para aplicaciones como catálisis, sensores de gases, grabación magnética, y también como supercondensadores, donde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ha sido ampliamente estudiado [41].

Numerosos estudios de materiales compuestos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbón como electrodos de supercondensadores en medios acuosos han sido llevados a cabo [206-211]. Wang y colaboradores [207] investigaron el mecanismo de capacitancia de un supercondensador de magnetita en diferentes electrolitos acuosos, encontrando que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presenta una fuerte adsorción selectiva de aniones. Así, obtuvieron capacitancias de 170, 25 y 3 F·g<sup>-1</sup> para Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y KOH 1M, determinando que en Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> la capacitancia es debida a la combinación de la doble capa junto a la pseudocapacitancia que resulta de la reducción de los aniones sulfito adsorbidos. En Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toda la capacitancia es atribuida a la doble capa, y con KOH se forma una capa aislante en la superficie de la magnetita.

## 7. Referencias.

1. Béguin, F., Frackowiak, E., *Supercapacitors: materials, systems and applications*. 2013.
2. Burke, A., *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*. Journal of Power Sources, 2000. **91**(1): p. 37-50.
3. Halper, M.S., Ellenbogen, J.C., *Supercapacitors: a brief overview*. 2006.
4. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, ed. Springer. 1999. 736.
5. Kotz, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2483-2498.
6. Bird, J., *Electrical and electronic principles and technology*. 3 ed. 2007: Elsevier.
7. [http://en.wikipedia.org/wiki/Electric\\_double-layer\\_capacitor](http://en.wikipedia.org/wiki/Electric_double-layer_capacitor).
8. Becker, H.I., *Low voltage electrolytic capacitor*. 1957.
9. Conway, B.E., *Transition from Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy-Storage*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(6): p. 1539-1548.
10. Barrero, R., X. Tackoen, and J. Van Mierlo, *Analysis and configuration of supercapacitor based energy storage system on-board light rail vehicles*. 2008 13th International Power Electronics and Motion Control Conference, Vols 1-5, 2008: p. 1512-1517.

11. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*. Nature Materials, 2008. **7**(11): p. 845-854.
12. Zhang, L.L. and X.S. Zhao, *Carbon-based materials as supercapacitor electrodes*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(9): p. 2520-2531.
13. Sarangapani, S., B.V. Tilak, and C.P. Chen, *Materials for electrochemical capacitors - Theoretical and experimental constraints*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(11): p. 3791-3799.
14. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nature Materials, 2005. **4**(5): p. 366-377.
15. Guo, Y.G., J.S. Hu, and L.J. Wan, *Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices*. Advanced Materials, 2008. **20**(15): p. 2878-2887.
16. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 11-27.
17. Bockris, J.O., M.A.V. Devanathan, and K. Muller, *On Structure of Charged Interfaces*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1963. **274**(1356): p. 55-+.
18. Pell, W.G. and B.E. Conway, *Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes*. Journal of Power Sources, 2004. **136**(2): p. 334-345.
19. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, 2001. **39**(6): p. 937-950.
20. Rouquerol, J., et al., *Recommendations for the Characterization of Porous Solids*. Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**(8): p. 1739-1758.
21. Arbizzani, C., M. Mastragostino, and F. Soavi, *New trends in electrochemical supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2001. **100**(1-2): p. 164-170.
22. Qu, D.Y. and H. Shi, *Studies of activated carbons used in double-layer capacitors*. Journal of Power Sources, 1998. **74**(1): p. 99-107.
23. Shi, H., *Activated carbons and double layer capacitance*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(10): p. 1633-1639.

24. Gamby, J., et al., *Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2001. **101**(1): p. 109-116.
25. Alonso, A., et al., *Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors*. Carbon, 2006. **44**(3): p. 441-446.
26. Wang, J., et al., *Morphological effects on the electrical and electrochemical properties of carbon aerogels*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(6): p. D75-D77.
27. Hwang, S.W. and S.H. Hyun, *Capacitance control of carbon aerogel electrodes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **347**(1-3): p. 238-245.
28. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*. Carbon, 2002. **40**(10): p. 1775-1787.
29. Frackowiak, E., et al., *Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(15): p. 2421-2423.
30. Pico, F., et al., *Single-walled carbon nanotubes as electrodes in supercapacitors*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(6): p. A831-A837.
31. Niu, C.M., et al., *High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes*. Applied Physics Letters, 1997. **70**(11): p. 1480-1482.
32. Emmenegger, C., et al., *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*. Journal of Power Sources, 2003. **124**(1): p. 321-329.
33. Futaba, D.N., et al., *Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes*. Nature Materials, 2006. **5**(12): p. 987-994.
34. An, K.H., et al., *Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes*. Advanced Functional Materials, 2001. **11**(5): p. 387-392.

35. Mastragostino, M., C. Arbizzani, and F. Soavi, *Polymer-based supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2001. **97-8**: p. 812-815.
36. Ryu, K.S., et al., *Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes*. Journal of Power Sources, 2002. **103**(2): p. 305-309.
37. Arbizzani, C., M. Mastragostino, and L. Meneghello, *Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(1): p. 21-26.
38. Frackowiak, E., et al., *Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites*. Journal of Power Sources, 2006. **153**(2): p. 413-418.
39. Zheng, Y.Z., H.Y. Ding, and M.L. Zhang, *Hydrous-ruthenium-oxide thin film electrodes prepared by cathodic electrodeposition for supercapacitors*. Thin Solid Films, 2008. **516**(21): p. 7381-7385.
40. Kim, I.H. and K.B. Kim, *Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors*. Electrochemical and Solid State Letters, 2001. **4**(5): p. A62-A64.
41. Lokhande, C.D., D.P. Dubal, and O.S. Joo, *Metal oxide thin film based supercapacitors*. Current Applied Physics, 2011. **11**(3): p. 255-270.
42. Frackowiak, E., et al., *Nanotubular materials for supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2001. **97-8**: p. 822-825.
43. Kim, I.H., J.H. Kim, and K.B. Kim, *Electrochemical characterization of electrochemically prepared ruthenium oxide/carbon nanotube electrode for supercapacitor application*. Electrochemical and Solid State Letters, 2005. **8**(7): p. A369-A372.
44. Jurewicz, K., et al., *Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites*. Chemical Physics Letters, 2001. **347**(1-3): p. 36-40.
45. Laforgue, A., et al., *Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(5): p. A645-A651.
46. Amatucci, G.G., et al., *An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(8): p. A930-A939.

47. Du Pasquier, A., et al., *A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications*. Journal of Power Sources, 2003. **115**(1): p. 171-178.
48. Li, H.Q., L. Cheng, and Y.Y. Xia, *A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-ion battery cathode and active carbon*. Electrochemical and Solid State Letters, 2005. **8**(9): p. A433-A436.
49. Elices, M., et al., *Example of microprocessing in a natural polymeric fiber: Role of reeling stress in spider silk*. Journal of Materials Research, 2006. **21**(8): p. 1931-1938.
50. Kaplan, D.L., *Mollusc shell structures: novel design strategies for synthetic materials*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1998. **3**(3): p. 232-236.
51. Varela-Feria, F.M., et al., *Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(14-15): p. 2719-2725.
52. Martinez-Fernandez, J., F.M. Valera-Feria, and M. Singh, *High temperature compressive mechanical behavior of biomorphic silicon carbide ceramics*. Scripta Materialia, 2000. **43**(9): p. 813-818.
53. Martinez-Fernandez, J., et al., *Microstructure and thermomechanical characterization of biomorphic silicon carbide-based ceramics*. Environment Conscious Materials - Ecomaterials, 2000: p. 733-740.
54. Singh, M., J. Martinez-Fernandez, and A.R. de Arellano-Lopez, *Environmentally conscious ceramics (ecoceramics) from natural wood precursors*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2003. **7**(3): p. 247-254.
55. Browning, B.L., *Methods of Wood Chemistry*, ed. L.I. Publication. Vol. 2. 1967.
56. Gibson, L., Ashby, M., *Cellular Solids: Structure and Properties*, ed. C.U. Press. 1997.
57. Askeland, D.R., Pradeep, P., *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. 4 ed, ed. T. International. 2004.

58. Byrne, C.E. and D.C. Nagle, *Carbonized wood monoliths - Characterization*. Carbon, 1997. **35**(2): p. 267-273.
59. Greil, P., *Biomorphous ceramics from lignocellulosics*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(2): p. 105-118.
60. Yang, H.P., et al., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.
61. Askeland, D.R., Pradeep, P., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 4 ed. 2004: Thomson Internationes.
62. Reina, J., E. Velo, and L. Puigjaner, *Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood*. Thermochemica Acta, 1998. **320**(1-2): p. 161-167.
63. Reina, J., E. Velo, and L. Puigjaner, *Kinetic study of the pyrolysis of waste wood*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. **37**(11): p. 4290-4295.
64. Greil, P., T. Lifka, and A. Kaindl, *Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and microstructure*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(14): p. 1961-1973.
65. Rivela, B., T. Moreira, and G. Feijoo, *Life cycle inventory of medium density fibreboard*. International Journal of Life Cycle Assessment, 2007. **12**(3): p. 143-150.
66. Bautista, M.A., et al., *Optimization of the fabrication process for medium density fiberboard (MDF)-based biomimetic SiC*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009. **27**(2): p. 431-437.
67. Orlova, T.S., et al., *Electrical properties of biomorphic SiC ceramics and SiC/Si composites fabricated from medium density fiberboard*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(7): p. 1317-1323.
68. Kercher, A.K. and D.C. Nagle, *Evaluation of carbonized medium-density fiberboard for electrical applications*. Carbon, 2002. **40**(8): p. 1321-1330.
69. Sevilla, M., et al., *Magnetically separable bimodal mesoporous carbons with a large capacity for the immobilization of biomolecules*. Carbon, 2009. **47**(10): p. 2519-2527.

70. Sevilla, M. and A.B. Fuertes, *Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(5): p. 1765-1771.
71. Gogotsi, Y., et al., *Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(15): p. 6314-6319.
72. Choi, M. and J. Jang, *Heavy metal ion adsorption onto polypyrrole-impregnated porous carbon*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **325**(1): p. 287-289.
73. Zhao, J.Z., et al., *Facile synthesis of hierarchically porous carbons and their application as a catalyst support for methanol oxidation*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(24): p. 4108-4116.
74. Mysyk, R., et al., *Microporous carbons finely-tuned by cyclic high-pressure low-temperature oxidation and their use in electrochemical capacitors*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3367-3374.
75. Kossyrev, P., *Carbon black supercapacitors employing thin electrodes*. Journal of Power Sources, 2012. **201**: p. 347-352.
76. Long, J.W., et al., *Three-dimensional battery architectures*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4463-4492.
77. Liu, M.C., et al., *Porous wood carbon monolith for high-performance supercapacitors*. Electrochimica Acta, 2012. **60**: p. 443-448.
78. Ruiz, V., et al., *An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors*. Carbon, 2009. **47**(1): p. 195-200.
79. Garcia-Gomez, A., et al., *Why Carbon Monoliths are Better Supercapacitor Electrodes than Compacted Pellets*. Electrochemical and Solid State Letters, 2010. **13**(8): p. A112-A114.
80. Byrne, C.E. and D.C. Nagle, *Cellulose derived composites - A new method for materials processing*. Materials Research Innovations, 1997. **1**(3): p. 137-144.
81. Byrne, C.E. and D.C. Nagle, *Carbonization of wood for advanced materials applications*. Carbon, 1997. **35**(2): p. 259-266.



82. Oberlin, A., *Carbonization and Graphitization*. Carbon, 1984. **22**(6): p. 521-541.
83. Ehrburger, P., J. Lahaye, and E. Wozniak, *Effect of Carbonization on the Porosity of Beechwood*. Carbon, 1982. **20**(5): p. 433-439.
84. Di Blasi, C., *Modeling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis*. Aiche Journal, 2002. **48**(10): p. 2386-2397.
85. Rath, J., et al., *Heat of wood pyrolysis*. Fuel, 2003. **82**(1): p. 81-91.
86. Shafizadeh, F., *The Chemistry of Pyrolysis and Combustion*. Advances in Chemistry Series, 1984(207): p. 491-529.
87. Tang, M.M. and R. Bacon, *Carbonization of Cellulose Fibers .1. Low Temperature Pyrolysis*. Carbon, 1964. **2**(3): p. 211-&.
88. Oya, A. and H. Marsh, *Phenomena of Catalytic Graphitization*. Journal of Materials Science, 1982. **17**(2): p. 309-322.
89. Pappacena, K.E., et al., *Effect of pyrolyzation temperature on wood-derived carbon and silicon carbide*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(14): p. 3069-3077.
90. Cheng, H.M., et al., *Graphitization behavior of wood ceramics and bamboo ceramics as determined by X-ray diffraction*. Journal of Porous Materials, 1999. **6**(3): p. 233-237.
91. Delhaes, P., *Graphite and precursors*, ed. G.a.B. Science. 2001.
92. Sevilla, M., et al., *Synthesis of graphitic carbon nanostructures from sawdust and their application as electrocatalyst supports*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(27): p. 9749-9756.
93. Weisweil.W, Subraman.N, and Terwiesc.B, *Catalytic Influence of Metal Melts on Graphitization of Monolithic Glasslike Carbon*. Carbon, 1971. **9**(6): p. 755-&.
94. Li, P.C., *Preparation of Single-Crystal Graphite from Melts*. Nature, 1961. **192**(480): p. 864-&.
95. Oya, A. and S. Otani, *Catalytic Graphitization of Carbons by Various Metals*. Carbon, 1979. **17**(2): p. 131-137.

96. Baraniec.C, Pinchbec.Ph, and Pickerin.Fb, *Some Aspects of Graphitization Induced by Iron and Ferro-Silicon Additions*. Carbon, 1969. **7**(2): p. 213-&.
97. Bokros, J.C. and R.J. Price, *Radiation-Induced Dimensional Changes in Pyrolytic Carbons Deposited in a Fluidized Bed*. Carbon, 1966. **4**(3): p. 441-&.
98. Yokokawa, C., K. Hosokawa, and Y. Takegmi, *Low Temperature Catalytic Graphitization of Hard Carbon*. Carbon, 1966. **4**(4): p. 459-&.
99. Courtney, R.L. and S.F. Duliere, *Catalytic Graphitization of Naphthalenediol and a Urethane Foam - Feasibility Study*. Carbon, 1972. **10**(1): p. 65-&.
100. Huo, J.P., et al., *Structural transformation of carbon-encapsulated iron nanoparticles during heat treatment at 1000 degrees C*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **101**(1): p. 221-227.
101. Huo, J.P., H.H. Song, and X.H. Chen, *Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene*. Carbon, 2004. **42**(15): p. 3177-3182.
102. Tan, D.X., T.J. Shi, and Z. Li, *A Structural Evaluation of Fir Powder in the Graphitization Process with Iron Oxide at a Low Temperature*. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2012. **20**(8): p. 639-647.
103. Cai, Y.B., et al., *Catalyzing carbonization function of ferric chloride based on acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/organophilic montmorillonite nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(3): p. 490-496.
104. Marsh, H., D. Crawford, and D.W. Taylor, *Catalytic Graphitization by Iron of Isotropic Carbon from Polyfurfuryl Alcohol, 725-1090 K - a High-Resolution Electron-Microscope Study*. Carbon, 1983. **21**(1): p. 81-87.
105. Kodama, Y., et al., *Electron microscope study of the formation of graphitic nanostructures in nickel-loaded wood char*. Carbon, 2012. **50**(10): p. 3486-3496.
106. Derbyshi.Fj, D.L. Trimm, and A.E. Presland, *Formation of Graphite Films by Precipitation of Carbon from Nickel Foils*. Carbon, 1972. **10**(1): p. 114-&.
107. Oya, A. and S. Otani, *Effects of Aluminum on Structural Development of a Carbon Derived from Phenolic Resin*. Carbon, 1976. **14**(4): p. 191-194.

108. Oya, A. and S. Otani, *Effects of Calcium Vapor on Structural Development in Carbons*. Carbon, 1975. **13**(5): p. 450-451.
109. Krivoruchko, O.P. and V.I. Zaikovskii, *A new phenomenon involving the formation of liquid mobile metal-carbon particles in the low-temperature catalytic graphitisation of amorphous carbon by metallic Fe, Co and Ni*. Mendeleev Communications, 1998(3): p. 97-100.
110. Glatzel, S., Z. Schnepf, and C. Giordano, *From Paper to Structured Carbon Electrodes by Inkjet Printing*. Angewandte Chemie-International Edition, 2013. **52**(8): p. 2355-2358.
111. Sevilla, M. and A.B. Fuertes, *Graphitic carbon nanostructures from cellulose*. Chemical Physics Letters, 2010. **490**(1-3): p. 63-68.
112. Steiner, S.A., et al., *Nanoscale Zirconia as a Nonmetallic Catalyst for Graphitization of Carbon and Growth of Single- and Multiwall Carbon Nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(34): p. 12144-12154.
113. Derbyshire, F.J., A.E.B. Presland, and D.L. Trimm, *Graphite Formation by Dissolution-Precipitation of Carbon in Cobalt, Nickel and Iron*. Carbon, 1975. **13**(2): p. 111-113.
114. Maldonado-Hodar, F.J., et al., *Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals*. Langmuir, 2000. **16**(9): p. 4367-4373.
115. Sinclair, R., T. Itoh, and R. Chin, *In situ TEM studies of metal-carbon reactions*. Microscopy and Microanalysis, 2002. **8**(4): p. 288-304.
116. Johnson, M.T. and K.T. Faber, *Catalytic graphitization of three-dimensional wood-derived porous scaffolds*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(1): p. 18-25.
117. Hu, J.T., T.W. Odom, and C.M. Lieber, *Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes*. Accounts of Chemical Research, 1999. **32**(5): p. 435-445.
118. Alivisatos, A.P., et al., *From molecules to materials: Current trends and future directions*. Advanced Materials, 1998. **10**(16): p. 1297-1336.

119. Ozin, G.A., *Nanochemistry - Synthesis in Diminishing Dimensions*. Advanced Materials, 1992. **4**(10): p. 612-649.
120. Xia, Y.N., et al., *One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications*. Advanced Materials, 2003. **15**(5): p. 353-389.
121. Kushwaha, M.S., *Plasmons and magnetoplasmons in semiconductor heterostructures*. Surface Science Reports, 2001. **41**(1-8): p. 5-416.
122. Wang, Z.L., *Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities*. Advanced Materials, 2000. **12**(17): p. 1295-+.
123. Iijima, S., *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
124. Wharam, D.A., et al., *One-Dimensional Transport and the Quantization of the Ballistic Resistance*. Journal of Physics C-Solid State Physics, 1988. **21**(8): p. L209-L214.
125. Dresselhaus, M.S.L., Y-M.; Rabin, O.; Black, M. R.; Dresselhaus, G., *Springer Handbook of Nanotechnology*. 2004: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
126. Soci, C., et al., *Nanowire Photodetectors*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. **10**(3): p. 1430-1449.
127. Lai, E., W. Kim, and P.D. Yang, *Vertical Nanowire Array-Based Light Emitting Diodes*. Nano Research, 2008. **1**(2): p. 123-128.
128. Huang, M.H., et al., *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers*. Science, 2001. **292**(5523): p. 1897-1899.
129. Arafat, M.M., et al., *Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review*. Sensors, 2012. **12**(6): p. 7207-7258.
130. Krogstrup, P., et al., *Single-nanowire solar cells beyond the Shockley-Queisser limit*. Nature Photonics, 2013. **7**(4): p. 306-310.
131. Jiang, J.A., et al., *Building one-dimensional oxide nanostructure arrays on conductive metal substrates for lithium-ion battery anodes*. Nanoscale, 2011. **3**(1): p. 45-58.
132. Gu, Z., Gracias, D.H., *Nanofabrication: Fundamentals and Applications*. 2008: A A Tseng.

133. Cerrina, F. and C. Marrian, *A path to nanolithography*. Mrs Bulletin, 1996. **21**(12): p. 56-62.
134. Park, S., S.W. Chung, and C.A. Mirkin, *Hybrid organic-inorganic, rod-shaped nanoresistors and diodes*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(38): p. 11772-11773.
135. Srivastava, S. and N.A. Kotov, *Nanoparticle assembly for 1D and 2D ordered structures*. Soft Matter, 2009. **5**(6): p. 1146-1156.
136. Gou, L.F. and C.J. Murphy, *Fine-tuning the shape of gold nanorods*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(14): p. 3668-3672.
137. Wu, Y.Y. and P.D. Yang, *Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(13): p. 3165-3166.
138. Wagner, R.S. and W.C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth ( New Method Growth Catalysis from Impurity Whisker Epitaxial + Large Crystals Si E )*. Applied Physics Letters, 1964. **4**(5): p. 89-&.
139. Sharma, S., T.I. Kamins, and R.S. Williams, *Diameter control of Ti-catalyzed silicon nanowires*. Journal of Crystal Growth, 2004. **267**(3-4): p. 613-618.
140. Sharma, S., T.I. Kamins, and R.S. Williams, *Synthesis of thin silicon nanowires using gold-catalyzed chemical vapor deposition*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2005. **80**(6): p. 1225-1229.
141. Stach, E.A., et al., *Watching GaN nanowires grow*. Nano Letters, 2003. **3**(6): p. 867-869.
142. Simon, H., et al., *Metal-Seeded Growth Mechanism of ZnO Nanowires*. Crystal Growth & Design, 2013. **13**(2): p. 572-580.
143. Yanagida, T., et al., *Mechanism of catalyst diffusion on magnesium oxide nanowire growth*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6).
144. Zhuge, F., et al., *Fundamental Strategy for Creating VLS Grown TiO<sub>2</sub> Single Crystalline Nanowires*. Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(45): p. 24367-24372.

145. Mathur, S., et al., *Size-dependent photoconductance in SnO<sub>2</sub> nanowires*. *Small*, 2005. **1**(7): p. 713-717.
146. He, J.H., et al., *Beaklike SnO<sub>2</sub> nanorods with strong photoluminescent and field-emission properties*. *Small*, 2006. **2**(1): p. 116-120.
147. Sears, G.W., *A Mechanism of Whisker Growth*. *Acta Metallurgica*, 1955. **3**(4): p. 367-369.
148. Dick, K.A., et al., *The morphology of axial and branched nanowire heterostructures*. *Nano Letters*, 2007. **7**(6): p. 1817-1822.
149. Fang, X.S., et al., *Heterostructures and superlattices in one-dimensional nanoscale semiconductors*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(32): p. 5683-5689.
150. Yin, Y.D., et al., *Silver nanowires can be directly coated with amorphous silica to generate well-controlled coaxial nanocables of silver/silica*. *Nano Letters*, 2002. **2**(4): p. 427-430.
151. Li, Q. and C.R. Wang, *One-step fabrication of uniform Si-core/CdSe-sheath nanocables*. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(33): p. 9892-9893.
152. Kong, X.Y., Y. Ding, and Z.L. Wang, *Metal-semiconductor Zn-ZnO core-shell nanobelts and nanotubes*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(2): p. 570-574.
153. Mokari, T. and U. Banin, *Synthesis and properties of CdSe/ZnS core/shell nanorods*. *Chemistry of Materials*, 2003. **15**(20): p. 3955-3960.
154. Liu, X.H., et al., *Complex Nanostructures: Synthesis and Energetic Applications*. *Energies*, 2010. **3**(3): p. 285-300.
155. Mieszawska, A.J., et al., *The synthesis and fabrication of one-dimensional nanoscale heterojunctions*. *Small*, 2007. **3**(5): p. 722-756.
156. Lan, Z.H., et al., *Nanohomojunction (GaN) and nanoheterojunction (InN) nanorods on one-dimensional GaN nanowire substrates*. *Advanced Functional Materials*, 2004. **14**(3): p. 233-237.

157. Dick, K.A., et al., *Synthesis of branched 'nanotrees' by controlled seeding of multiple branching events*. Nature Materials, 2004. **3**(6): p. 380-384.
158. Lauhon, L.J., et al., *Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures*. Nature, 2002. **420**(6911): p. 57-61.
159. Hu, J.Q., et al., *Fabrication of silica-shielded Ga-ZnS metal-semiconductor nanowire heterojunctions*. Advanced Materials, 2005. **17**(16): p. 1964-+.
160. Venables, J., *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, ed. C.U. Press. 2000.
161. Crowell, J.E., *Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2003. **21**(5): p. S88-S95.
162. Maissel, L.I., Glang, R., *Handbook of Thin Film technology*. 1970: McGraw-Hill.
163. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*. 2002: Academic Press, san Diego.
164. Pulker, H.K., *Coatings on Glass*. 1984: Elsevier.
165. Markov, I.V., *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of nucleation, crystal growth and Epitaxy*. 2 ed, ed. W. Scientific. 2003.
166. Vahlas, C., et al., *Principles and applications of CVD powder technology*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2006. **53**(1-2): p. 1-72.
167. Carlsson, J.O. and U. Jansson, *Progress in Chemical-Vapor-Deposition*. Progress in Solid State Chemistry, 1993. **22**(4): p. 237-292.
168. Zhang, S., *Building from the bottom up*. Materials Today, 2003. **6**(5): p. 20-27.
169. Sabatier, P.A., *Top-down and Bottom-up Approaches to Implementation research*. Journal of public policy, 1986. **6**: p. 21-47.
170. Choy, K.L., *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, 2003. **48**(2): p. 57-170.
171. Mathur, S. and P. Kuhn, *CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes*. Surface & Coatings Technology, 2006. **201**(3-4): p. 807-814.

172. Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Rothwell, I.P., Singh, A., *Alkoxo and ariloxo derivatives of metals*. 2001.
173. Appel, L., et al., *New iso-propoxides, tert-butoxides and neo-pentoxides of niobium(v): Synthesis, structure, characterization and stabilization by trifluoroheteroarylalkenolates and pyridine ligands*. Dalton Transactions, 2012. **41**(7): p. 1981-1990.
174. Mathur, S., J. Altmayer, and H. Shen, *Nanostructured ZrO(2) and Zr-C-N coatings from chemical vapor deposition of metal-organic precursors*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2004. **630**(12): p. 2042-2048.
175. Hubertpfalzgraf, L.G., *Metal Alkoxides and Beta-Diketonates as Precursors for Oxide and Nonoxide Thin-Films*. Applied Organometallic Chemistry, 1992. **6**(8): p. 627-643.
176. Bruckmann, L., et al., *Novel Air-Stable and Volatile Bis(pyridylalkenolato)palladium(II) and -platinum(II) Derivatives*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(1): p. 536-542.
177. Giebelhaus, I., et al., *First air stable tin(II) beta-heteroarylalkenolate: Synthesis, characterization and application in chemical vapor deposition*. Inorganica Chimica Acta, 2011. **372**(1): p. 340-346.
178. Henrich, V.E., Cox, P., *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press, 2000. **1**.
179. Batzill, M. and U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*. Progress in Surface Science, 2005. **79**(2-4): p. 47-154.
180. Kalyanasundaram, K. and M. Gratzel, *Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices*. Coordination Chemistry Reviews, 1998. **177**: p. 347-414.
181. Kolmakov, A. and M. Moskovits, *Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures*. Annual Review of Materials Research, 2004. **34**: p. 151-180.
182. Lu, W. and C.M. Lieber, *Semiconductor nanowires*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006. **39**(21): p. R387-R406.



183. Meyer, J., et al., *Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications*. Advanced Materials, 2012. **24**(40): p. 5408-5427.
184. Elliott, R.P., *Columbium-oxygen system*. Transactions of The American Society for metals, 1960. **52**: p. 990-1014.
185. Brauer, G., *Oxide of niobium*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1941. **248**(1): p. 1-31.
186. Schäfer, H., Gruehn, R., Schulte, F., *The modifications of niobium pentoxide*. Angewandte Chemie-International Edition, 1966. **5**(1): p. 40-52.
187. Nowak, I. and M. Ziolk, *Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis*. Chemical Reviews, 1999. **99**(12): p. 3603-3624.
188. Cava, R.J., et al., *Electrical and Magnetic-Properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Delta Crystallographic Shear Structures*. Physical Review B, 1991. **44**(13): p. 6973-6981.
189. Filho, D.D.B., et al., *Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process*. Journal of Materials Science, 1998. **33**(10): p. 2607-2616.
190. Reichman, B. and A.J. Bard, *Electrochromism at Niobium Pentoxide Electrodes in Aqueous and Acetonitrile Solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 1980. **127**(1): p. 241-242.
191. Kodama, R., et al., *Electrochemical and in situ XAFS-XRD investigation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for rechargeable lithium batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(3): p. A583-A588.
192. Reichman, B. and A.J. Bard, *The Application of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a Cathode in Non-Aqueous Lithium Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 1981. **128**(2): p. 344-346.
193. Schmitt, M. and M.A. Aegerter, *Electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : X sol-gel coatings (X = Sn, Zr, Li, Ti, Mo)*. Switchable Materials and Flat Panel Displays, 1999. **3788**: p. 93-102.

194. Kim, J.W., V. Augustyn, and B. Dunn, *The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. *Advanced Energy Materials*, 2012. **2**(1): p. 141-148.
195. Park, G.J., et al., *A Novel Hybrid Supercapacitor Using a Graphite Cathode and a Niobium(V) Oxide Anode*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009. **30**(4): p. 817-820.
196. Wang, X.L., et al., *High-Performance Supercapacitors Based on Nanocomposites of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocrystals and Carbon Nanotubes*. *Advanced Energy Materials*, 2011. **1**(6): p. 1089-1093.
197. Cahen, S., et al., *Thermodynamic modelling of the O-Sn system*. *Thermochimica Acta*, 2003. **403**(2): p. 275-285.
198. Li, Z.J., et al., *Coating single walled carbon nanotube with SnO<sub>2</sub> and its electrochemical properties*. *Powder Technology*, 2012. **224**: p. 306-310.
199. Li, Z.M. and F.Q. Xu, *Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> one-dimensional nanostructures*. *Chinese Journal of Chemistry*, 2005. **23**(3): p. 337-340.
200. Wilfert, J., et al., *Electrospinning of preceramic polymers for the preparation of SiBNC felts and their modification with semiconductor nanowires*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(5): p. 2099-2104.
201. Pusawale, S.N., P.R. Deshmukh, and C.D. Lokhande, *Chemical synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films for supercapacitor application*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(22): p. 9498-9502.
202. Reddy, A.L.M. and S. Ramaprabhu, *Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(21): p. 7727-7734.
203. Wu, M.Q., et al., *Cathodic deposition and characterization of tin oxide coatings on graphite for electrochemical supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2008. **175**(1): p. 669-674.
204. Li, F.H., et al., *One-step synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors*. *Nanotechnology*, 2009. **20**(45).

- 
205. Mathur, S. and S. Barth, *Molecule-based chemical vapor growth of aligned SnO<sub>2</sub> nanowires and branched SnO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures*. *Small*, 2007. **3**(12): p. 2070-2075.
206. Wu, N.L., et al., *Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2003. **113**(1): p. 173-178.
207. Wang, S.Y., et al., *Investigation on capacitance mechanisms of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrochemical capacitors*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006. **153**(1): p. A75-A80.
208. Mishra, A.K. and S. Ramaprabhu, *Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Supercapacitor Application*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(29): p. 14006-14013.
209. Mu, J.B., et al., *Highly dispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets on one-dimensional carbon nanofibers: Synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance as supercapacitor electrode materials*. *Nanoscale*, 2011. **3**(12): p. 5034-5040.
210. Kim, Y.H. and S.J. Park, *Roles of nanosized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on supercapacitive properties of carbon nanotubes*. *Current Applied Physics*, 2011. **11**(3): p. 462-466.
211. Liu, D.Q., et al., *Ultrathin nanoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon nanosheets with enhanced supercapacitor performance*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(6): p. 1952-1955.



# CAPÍTULO 3

## Técnicas experimentales.

### 1. Fabricación de materiales.

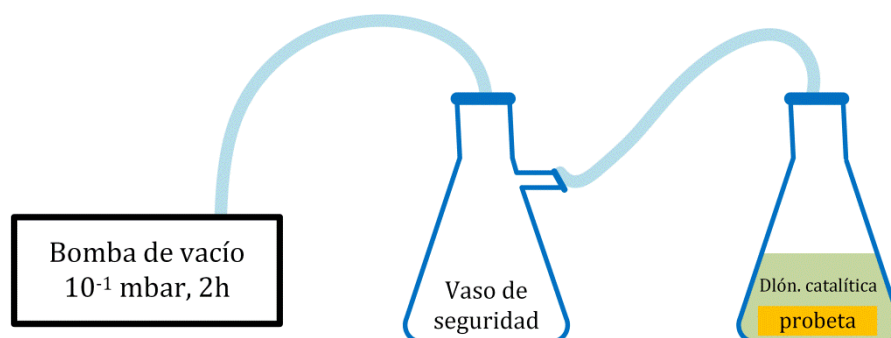
Como se ha explicado en el capítulo anterior, la madera es un producto con una estructura compleja, que varía sus características tanto entre especies como dentro de una misma especie. Además, las maderas naturales presentan anisotropía direccional, lo que hace que sus propiedades varíen según la orientación de su porosidad en las muestras. Los procesos que sigue la madera desde que se tala un árbol hasta que llega como producto comercial están normalizados [1, 2]. Todas las maderas empleadas en la fabricación de las muestras estudiadas en este trabajo han sido tomadas del mismo lote comercial, lo cual supone una estandarización de sus características. Además, se ha trabajado en la misma orientación, en el caso de muestras de haya perpendiculares al eje de crecimiento, intentando conseguir de esta forma una homogeneidad en las propiedades de la materia de partida.

Para la fabricación de biocarbones, en primer lugar se han cortado probetas de madera natural de haya y de tableros de DM con unas dimensiones aproximadas (75 x 75 x 15)

mm<sup>3</sup>, y se han secado en estufa a 100 °C para liberar la humedad existente en los poros y evitar la aparición de grietas en procesos posteriores. Cada probeta se pesa y se mide antes de los siguientes procesos.

### 1.1. Impregnación catalítica.

Se han estudiado dos elementos de transición como catalizadores de la grafitización: hierro y níquel. El catalizador se prepara a partir de una disolución saturada que contenga el metal responsable. Las probetas de madera son impregnadas en esta disolución durante 2 horas, con ayuda de una bomba de vacío para garantizar que se evacua el aire y la disolución rellena los poros de la madera, como se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1.** Esquema del montaje empleado para impregnación en disolución catalítica de las probetas de madera.

Tras la impregnación, las muestras son secadas durante 24 horas a presión y temperatura ambiente, y en estufa a 100°C durante 4-5 días hasta su secado completo, evaluado mediante el cambio de peso de las mismas, para evitar el agrietamiento en los procesos posteriores. Tras este paso, las muestras se introducen en el horno tubular y se lleva a cabo el proceso de pirólisis.

Tras la pirólisis, se obtienen los monolitos de biocarbón. Se corta una parte de la muestra con una sierra adiamantada y se retira para su estudio. El metal remanente se elimina del resto de la pieza mediante lavado en ácido, formando una sal soluble que elimina el catalizador de la estructura del biocarbón.

### **Grafitización con Ni.**

El catalizador se ha preparado a partir de una disolución saturada de nitrato de níquel en isopropanol,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  4M. En las experiencias preliminares, la disolución ha sido preparada en agua destilada en lugar de isopropanol.

El níquel remanente ha sido eliminado mediante lavado en HCl concentrado (37%, Panreac), formando una sal soluble de níquel que elimina el catalizador de las muestras. Tras el ácido, las muestras son lavadas y agitadas varias veces con agua destilada hasta pH neutro, y secadas en estufa.

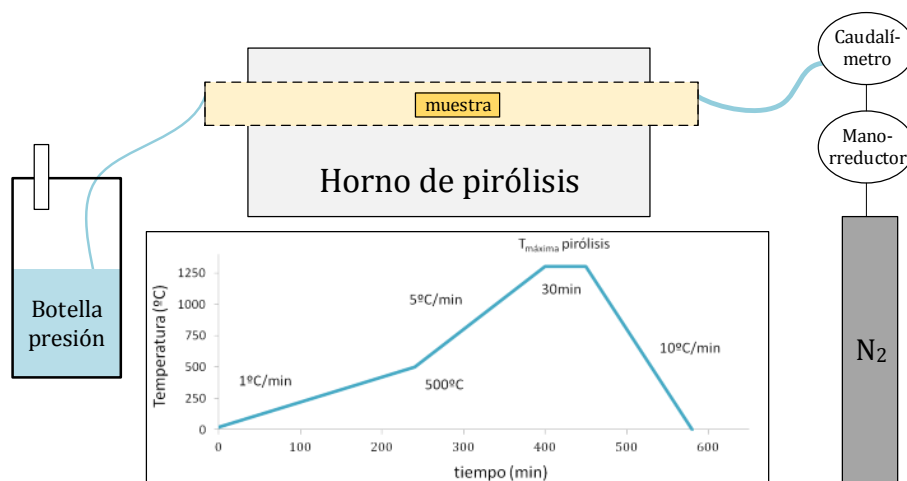
### **Grafitización con Fe.**

El catalizador para la grafitización en este caso ha sido preparado a partir de una disolución saturada de cloruro de hierro,  $\text{FeCl}_3$  3M, en isopropanol.

El catalizador de hierro se ha eliminado de las muestras tras la pirólisis mediante  $\text{HNO}_3$  concentrado (69%, Panreac), y se han lavado con agitación varias veces con acetona hasta pH neutro. Las muestras son secadas finalmente en estufa.

## **1.2. Pirólisis.**

Para fabricar las muestras de biocarbón mediante pirólisis en condiciones controladas, se ha utilizado un sistema compuesto por un horno tubular (modelo Thermolyne 59300) en el que se pueden controlar la temperatura máxima de pirólisis así como las velocidades de calentamiento y de enfriamiento. El tubo de alúmina del horno se encuentra cerrado en los extremos por bridas metálicas. En uno de sus extremos se ha conectado a una botella de nitrógeno (Alphagaz, 99.9999 %) con un manorreductor y un caudalímetro que permitan regular la entrada de gas inerte en el sistema, y por el extremo opuesto se dispone un orificio con una tubería con salida a un recipiente con agua para expulsar al exterior los gases que se originan durante el proceso de pirólisis y mantener la presión en el sistema, como puede verse en la figura 3.2. El horno se ha calibrado mediante un termopar de platino/platino-rodio (10%) para comprobar la temperatura real que se alcanza en el sistema.



**Figura 3.2.** Esquema del sistema de pirólisis y de las rampas de calentamiento y enfriamiento empleadas en los procesos.

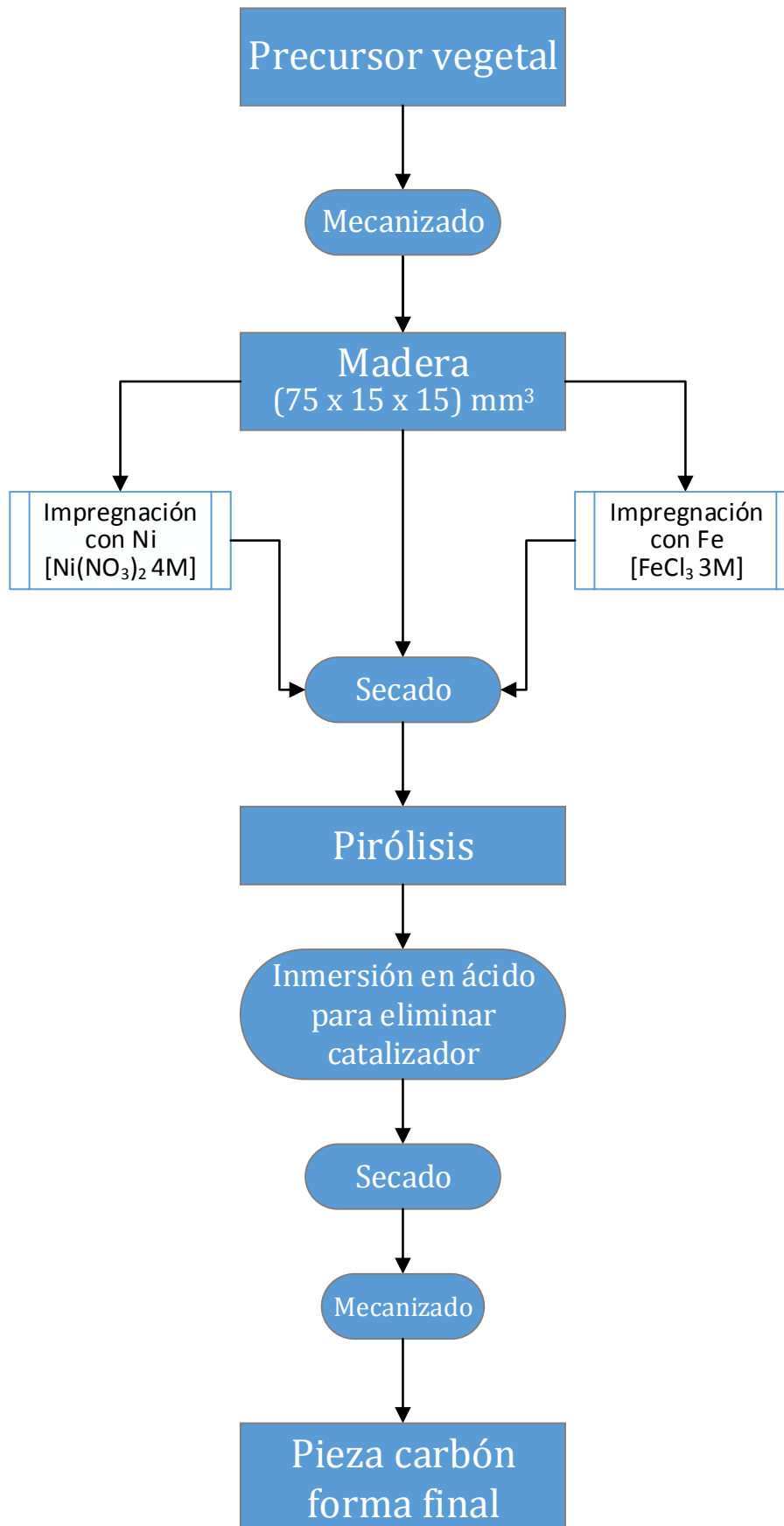
Se han empleado las siguientes rampas de calentamiento en los procesos: 1 °C/min hasta 500°C, temperatura a la cual ya se han descompuesto los principales compuestos estructurales de la madera, para evitar la formación de grietas en el material debido a la rápida liberación de compuestos volátiles y alquitranes [3]; 5°C/min hasta la temperatura máxima de pirólisis, que ha variado desde 600 hasta 1600°C según el proceso. Se ha mantenido a la temperatura máxima durante 30 minutos, y una rampa de enfriamiento de 10°C/min hasta temperatura ambiente (ver esquema en la figura 3.2). Los procesos se han llevado a cabo en atmósfera inerte con un flujo constante de 0,2 L/minuto de nitrógeno.

Mediante el proceso de pirólisis de la madera se obtiene como resultado final una pieza de carbón con una microestructura semejante a la de la madera precursora y una serie de productos orgánicos secundarios que podrían usarse en otras aplicaciones [4, 5].

Los monolitos de carbón son caracterizados tras el proceso mediante la medida de sus dimensiones y su peso, y examinados en detalle para revisar su calidad y confirmar que no existen grietas ni defectos significativos.

Se han utilizado maderas de haya y de DM, sin impregnar, impregnadas en disolución con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e impregnadas en FeCl<sub>3</sub>. El diagrama de flujo de la figura 3.3 resume las diferentes etapas llevadas a cabo en el proceso de fabricación de los biocarbones.

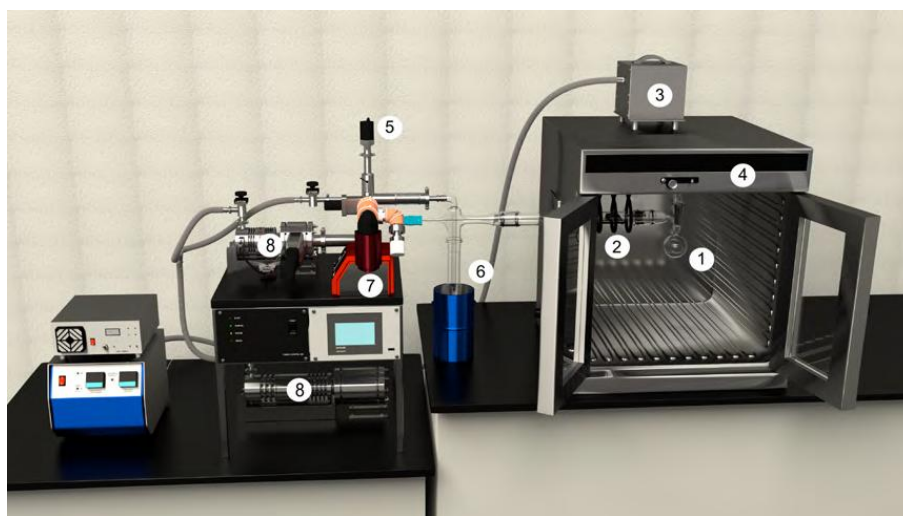




**Figura 3.3.** Diagrama de flujo del proceso de fabricación de muestras de biocarbón.

### 1.3. Deposición química en fase vapor.

La descomposición química en fase vapor activada térmicamente envuelve la descomposición de un precursor gaseoso (1) sobre un sustrato (2) que es calentado por inducción con ayuda de un generador de frecuencia (3). El uso de precursores de una sola fuente en este trabajo no requiere la incorporación de un gas de arrastre. El flujo de precursor ha sido regulado ajustando la temperatura del sistema (4), y se estima a partir de la variación de presión medida en el reactor durante el proceso (5). La cámara de reacción es un tubo de cuarzo, el cual presenta una trampa fría (6) que permite el análisis químico de los subproductos de la descomposición. Un espectrómetro de masas (Pfeifer QMG 220) (7) unido directamente al escape de la cámara de reacción CVD permite el seguimiento *in situ* de las reacciones que se producen en la fase gaseosa y la descomposición de los subproductos de la reacción de CVD. Todo el proceso de deposición ocurre a bajo vacío (8). Una representación esquemática del dispositivo utilizado en este trabajo es mostrado en la figura 3.4.



**Figura 3.4.** Esquema del reactor CVD empleado.

La morfología de los depósitos está influenciada por factores debidos al sustrato (la temperatura y su naturaleza cristalina), debidos al precursor (como su flujo, relacionado directamente con la presión en el sistema, y la temperatura de descomposición) y debidos al proceso (tiempo de deposición).

Como sustratos en los procesos de CVD se han empleado muestras de biocarbón con un tamaño de  $(10 \times 10 \times 1) \text{ mm}^3$  obtenidas mediante pirólisis de madera de haya a una temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , con la porosidad de los monolitos de carbón orientada en la

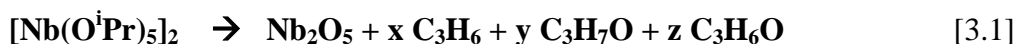
dirección en la que el flujo de precursor que recorre el sistema. Se han empleado biocarbones sin tratar, tratados con Ni tras la eliminación de las partículas de catalizador, y tratados con Fe, antes y después de su eliminación del esqueleto de biocarbón tras el proceso de pirólisis. Estos sustratos van a denominarse, respectivamente: UC, TC (Ni), TC (Fe sin elim) y TC (Fe elim).

Todos los sustratos empleados se han lavado con una mezcla de etanol:isopropanol 2:1 en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos y se han secado previamente a los procesos de CVD.

La síntesis de precursores para CVD se ha realizado siguiendo los procedimientos establecidos y utilizando una línea de vacío bajo atmósfera inerte de nitrógeno y tomando la máxima precaución para que no entren en contacto con el aire y así evitar su hidrólisis. Los precursores empleados en el caso de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  han sido descubiertos y ampliamente caracterizados por el grupo de investigación del profesor Sanjay Mathur (Universidad de Colonia) que centra una parte importante de su actividad investigadora en la síntesis y el desarrollo de nuevos precursores de óxidos metálicos con propiedades mejoradas en comparación con los precursores convencionales [6]. Las reacciones de fragmentación propuestas para estos precursores orgánicos se han obtenido tras el análisis mediante espectrometría de masas de los subproductos gaseosos durante los procesos de CVD.

### **Precursor $[\text{Nb}(\text{O}^i\text{Pr})_5]_2$**

El dímero pentaisopropóxido de niobio  $[\text{Nb}(\text{O}^i\text{Pr})_5]_2$  se ha preparado siguiendo el método descrito en los trabajos [7] [8]. Este alcóxido es un polvo blanco inestable a presión y temperatura ambientes, presenta un punto de fusión de 70 °C y se descompone a partir de 250 °C, de la siguiente forma:



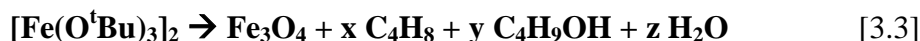
donde x, y, z varían según la temperatura del proceso CVD. Los detalles de la fabricación y el comportamiento del precursor se han descrito ampliamente en [9].

**Precursor Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>.**

Para la obtención de nanoestructuras de SnO<sub>2</sub> se ha empleado tetra tert-butóxido de estaño [Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>], que es un polvo blanco, altamente inestable en condiciones ambientales [10-12], el cual descompone a partir de 550 °C sobre los sustratos según la siguiente reacción:

**Precursor [Fe(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.**

Se ha empleado como precursor del óxido de hierro bis(tri tert-butóxido de hierro) [Fe(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> el cual se descompone según la siguiente reacción:



donde x, y, z varían según la temperatura del proceso CVD. La influencia de la temperatura y otros parámetros de los procesos de CVD en la descomposición de este precursor han sido ampliamente descritos en [13-15].

La tabla 3.1 resume los parámetros experimentales que se han seguido en los diferentes sistemas de óxidos metálicos, indicando en cada caso las variables.

**Tabla 3.1.** Condiciones experimentales de los procesos de CVD llevados a cabo.

Precursor	Sustrato	T <sup>a</sup> precursor	T <sup>a</sup> sustrato	Tiempo deposición
[Nb(O <sup>i</sup> Pr) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	UC TC (Ni)	80 °C	500 °C 600 °C 900 °C 1000 °C	30 min
Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	UC TC (Ni) TC (Fe elim) TC (Fe sin elim) con/sin Au	25 °C	750 °C	10 min 20 min 30 min
Fe <sub>2</sub> (O <sup>t</sup> Bu) <sub>6</sub>	SnO <sub>2</sub> @TC (Fe elim) SnO <sub>2</sub> @TC (Fe sin elim)	80 °C	500 °C	6 min 8 min

## **2. Caracterización de materiales.**

Las propiedades físicas de los materiales están directamente relacionadas con su estructura. Por tanto, la caracterización de un material es de crucial importancia para entender su comportamiento y estudiar sus posibles aplicaciones potenciales. En este apartado se van a describir brevemente las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, y la preparación necesaria de las muestras para su estudio con cada una de ellas. Los equipos empleados en la caracterización de materiales, salvo que se indique lo contrario en su descripción, pertenecen al Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

### **Análisis termogravimétrico.**

Las técnicas de análisis térmico permiten estudiar los cambios físicos o químicos que ocurren en los sólidos en función de la temperatura y que conllevan modificaciones en su masa o intercambios de calor con su entorno [16]. Se ha utilizado un equipo *Thermal Advantage Q-600 SDT* que realiza análisis termogravimétricos (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), en los que se monitoriza simultáneamente la pérdida de peso y el flujo de calor en función de la temperatura.

Para determinar las características termodinámicas del proceso de grafitización junto al de pirólisis, se realizaron análisis de muestras de madera en seco, impregnadas con disolución de  $\text{FeCl}_3$  e impregnadas con disolución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en isopropanol, tras el secado de éstas, en el intervalo de temperaturas entre 20 y 1400°C, empleando una rampa de calentamiento de 20°C/min y un flujo de gas nitrógeno de 0,1 l/min.

El contenido en óxidos metálicos respecto al peso total en las muestras compuestas de óxido metálico@BioC se ha estimado también mediante análisis termogravimétrico, desde temperatura ambiente hasta 950 °C, con un flujo de 0.1 l/min de aire, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min, quemándose de esta forma el carbón y quedando los depósitos de óxido, como ha sido comprobado posteriormente mediante observación en microscopía electrónica de la sustancia remanente de los procesos.

**Picnometría de helio.**

La densidad de los carbones monolíticos ha sido determinada mediante picnometría de Helio, cuyo radio atómico es tan pequeño que puede penetrar en la porosidad de las muestras [17]. Se ha utilizado un equipo *Ultrapyc 1200e*, de *Quantachrome Instruments*.

Las muestras se cortan en pequeños trozos y se introduce cantidad suficiente para rellenar al menos el 60% del portamuestras empleado, con objeto de minimizar errores en la medida. El equipo incorpora un software por el que realiza al menos 8 medidas sucesivas a cada muestra para asegurar una purga completa del sistema y obtener una buena precisión en la medida.

**Microscopía electrónica.**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización microestructural de muestras sólidas [18-20]. Consiste en la interacción de un haz de electrones extraídos de un filamento por calentamiento sobre la superficie relativamente conductora de una muestra. Estos electrones incidentes interactúan con la muestra que emite electrones secundarios, que permiten un estudio topográfico de la superficie de la muestra, y electrones retrodispersados, que proporcionan información acerca de la composición química de la muestra, permitiéndose distinguir las distintas fases presentes en la misma. Además, los espectros energéticos de rayos X dispersados (EDS) permiten obtener una información cuantitativa complementaria sobre la composición química del material [21].

Para este trabajo se han utilizado un microscopio electrónico de barrido convencional, Jeol 6460-LV, equipado con microanálisis EDAX y uno de alta resolución *Hitachi S-5200*. Algunas micrografías de las muestras obtenidas via CVD han sido tomadas con un equipo *FEI Nova NanoSEM 430*, perteneciente a la Universidad de Colonia.

Con la ayuda de una sierra adiamantada se han cortado pequeñas piezas de biocarbón para su observación en los equipos. En nuestro caso, al tratarse de muestras conductoras, no se ha necesitado preparación previa.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) emplea un haz de electrones que atraviesa una muestra delgada transparente a este tipo de radiación, aprovechando la transmisión de los electrones para formar la imagen. Además de información morfológica, se obtiene información cristalográfica (difracción de electrones) y composicional (EDS) del material [22, 23].

Las muestras fueron preparadas mediante molienda y dispersión en ultrasonidos de las muestras de biocarbón en etanol. Una gota de esta dispersión se ha depositado sobre una rejilla reticulada de cobre con una película de carbono amorfo, y se ha dejado secar antes de su observación. En este trabajo se han utilizado un microscopio *Hitachi H-800*, y uno *Philips CM-200* equipado con una unidad de microanálisis EDAX.

### **Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X (DRX) se basa en las desviaciones que sufre un haz monocromático de rayos X al interactuar con el material, proporcionando un conjunto de picos de posición e intensidad característicos de cada sustancia cristalina, identificando las fases cristalinas existentes en la estructura del sólido por comparación con diagramas patrones registrados en una base de datos [24, 25].

Mediante un difractómetro de polvo modelo *D8 Advance A25*, de la marca *Bruker*, se ha determinado la cristalinidad de las muestras de biocarbón, previamente molidas, estudiando la dependencia del catalizador empleado, de la especie de madera y de la temperatura máxima de pirólisis en el grado de grafitización, utilizando radiación  $\text{Cu K}_\alpha$ , en un tubo de 40kV y 30 mA en una geometría  $\theta$ - $2\theta$ , a un paso de ángulo de  $0,03^\circ$ .

Las medidas de difracción de rayos X de películas delgadas que utilizan métodos de exploración  $\theta$ - $2\theta$  convencionales generalmente producen una señal débil de la película y una señal intensa del sustrato. Por ello, las propiedades estructurales de los óxidos depositados vía CVD se han estudiado mediante microdifracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante (GI-XRD) [26]. Se ha utilizado un equipo *D8 Discover* de la marca *Bruker*, que tiene alta sensibilidad superficial debido a que los rayos X pasan a través de un sistema de colimadores e inciden sobre la muestra, monolítica, con un ángulo fijado de  $15^\circ$ , eliminándose de esta forma la contribución del sustrato en la señal,

aunque en la medida de nuestro material, que presenta una superficie rugosa y porosidad elevada, pueden aparecer algunos picos debidos al sustrato.

### **Espectroscopía Raman.**

La espectroscopia Raman estudia los modos vibracionales, rotacionales y de baja frecuencia de un sistema. La luz procedente de un láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, lo que nos da información sobre los modos del fonón en el sistema, característicos de cada material sólido y que nos permiten identificarlo [27]. Las medidas han sido tomadas en un espectrómetro *LabRAM Horiba Jobin Yvon* dotado de un microscopio confocal a una longitud de onda de excitación de  $532\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS). El tiempo de exposición se ha fijado en 3 segundos y se han realizado 40 acumulaciones en cada muestra para minimizar el ruido de fondo en las medidas.

Los materiales carbonosos presentan en espectroscopía Raman las siguientes bandas características: la banda G, que representa la vibración de red de grafito ideal, es un modo de simetría de primer orden ( $E_{2g}$ ) y es la más prominente en materiales grafiticos, está situada a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Otras bandas indican imperfecciones estructurales: la banda  $D_1$ , situada a  $1350\text{ cm}^{-1}$  (simetría  $A_g$ ), la más acentuada, representa la vibración de los bordes de la capa de grafeno; la banda  $D_2$  ( $1620\text{ cm}^{-1}$ , simetría  $E_{2g}$ ) representa las vibraciones de superficie; la banda  $D_3$  ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ), las vibraciones de las regiones amorfas; y la banda,  $D_4$  ( $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ) da cuenta del desorden local de las láminas de grafito por la presencia de impurezas iónicas [28, 29]. Por tanto, para evaluar el grado de desorden estructural en el carbono se ha realizado un barrido general del espectro, y se ha escogido el intervalo entre  $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  por ser la región donde se concentran los picos significativos de las muestras de carbón.

El orden estructural de las capas depositadas, así como los posibles cambios en la estructura del biocarbón empleado como sustrato durante el proceso CVD, también han sido evaluados mediante espectroscopía Raman. Los picos atribuidos a los modos de vibración de los óxidos metálicos depositados son:

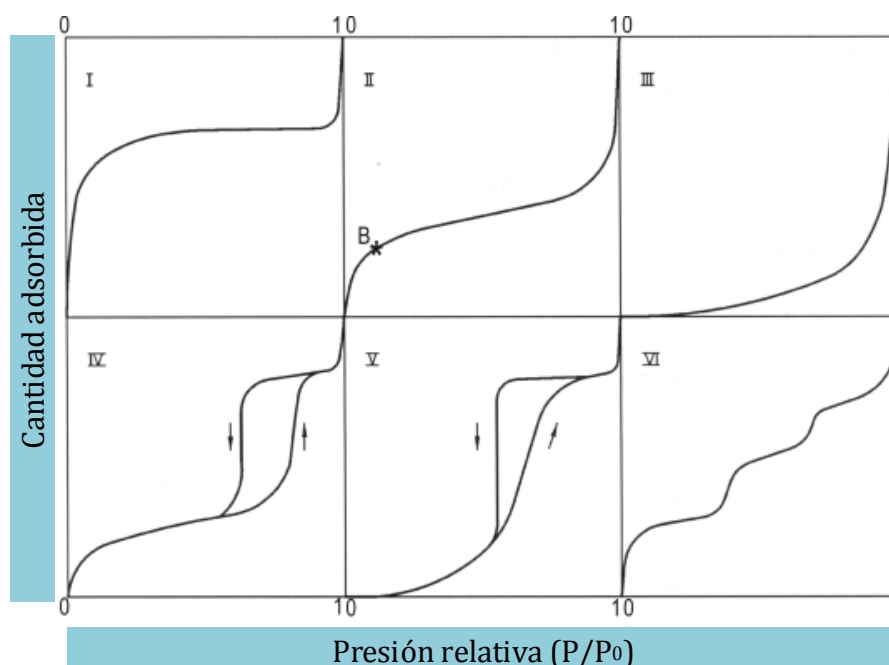
- **SnO<sub>2</sub>**: el  $A_{1g}$ , el más intenso, está situado a  $636\text{ cm}^{-1}$ ; el  $B_{2g}$ , a  $779\text{ cm}^{-1}$ ; y el  $E_g$ , a  $474\text{ cm}^{-1}$  [30, 31].



- **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**: el A<sub>1g</sub> es el más intenso, a 670 cm<sup>-1</sup>; el T<sub>2g</sub>, situado a 540 cm<sup>-1</sup>; y el E<sub>g</sub>, a 306 cm<sup>-1</sup> [32, 33].
- **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**: el sistema es más complejo puesto que presenta varias fases en función de la temperatura. Los picos situados entre 740 y 580 cm<sup>-1</sup> se deben a las uniones Nb-O-Nb, los situados entre 350 y 180 cm<sup>-1</sup> a las deformaciones angulares de los enlaces Nb-O-Nb, y los picos alrededor de 850 cm<sup>-1</sup> a las uniones entre enlaces Nb-O-Nb que forman las unidades de NbO<sub>6</sub> [34, 35].

### Fisiorción.

La adsorción física es un fenómeno por el cual un compuesto químico se adhiere a una superficie conservando su naturaleza química. Cuando una molécula en fase vapor se aproxima a una superficie y se encuentra a distancias atómicas, sentirá una atracción debida a interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals o de dispersión de London) con las moléculas de la superficie del sólido [36]. La cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Existen 6 tipos diferentes de isotermas, como se muestra en la figura 3.5.



**Figura 3.5.** Representación esquemática de los tipos de isotermas de adsorción (ref. [37]).

De éstos, la *isoterma tipo IV* es característica de sólidos mesoporosos. Su característico ciclo de histéresis, formado porque las curvas de adsorción y desorción de gas difieren,

es debido a la condensación capilar por la forma irregular de los mesoporos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas [37].

Se ha utilizado un analizador *Micromeritics ASAP 2420*. Las muestras de carbón, previamente cortadas en pequeños trozos e introducidas en un tubo de cristal, se han desgasificado durante 10 horas a 400 °C para eliminar en ellas el agua y otros contaminantes atmosféricos, de esta forma se consigue una buena limpieza de la superficie de las muestras y por tanto unos resultados óptimos y reproducibles en las curvas de adsorción-desorción de isothermas de nitrógeno. Las muestras se colocan en un vaso Dewar para analizar la cantidad absorbida y desorbida de nitrógeno en el material a 77K, en el intervalo de presiones relativas  $P/P_0$  entre 0 y 1.

El área superficial de las muestras de carbón se ha determinado por el método BET (Brunauer, Emmett, and Teller), el más ampliamente usado para la determinación de áreas superficiales en materiales carbonosos mediante adsorción física de moléculas de gas [50-52] [38], mediante el cual conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área superficial del sólido.

### **Espectroscopía XPS.**

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica de alta precisión cuantitativa que mide la composición elemental, estado químico y estequiometría de la superficie de un material. Por lo general, se obtienen dos tipos de espectros: el *espectro general* suele dar una instantánea de los elementos presentes en la muestra, sin embargo, para obtener información sobre los estados de oxidación y el porcentaje atómico relativo se deben obtener los *espectros elementales* por zonas que presentan una mayor precisión [39].

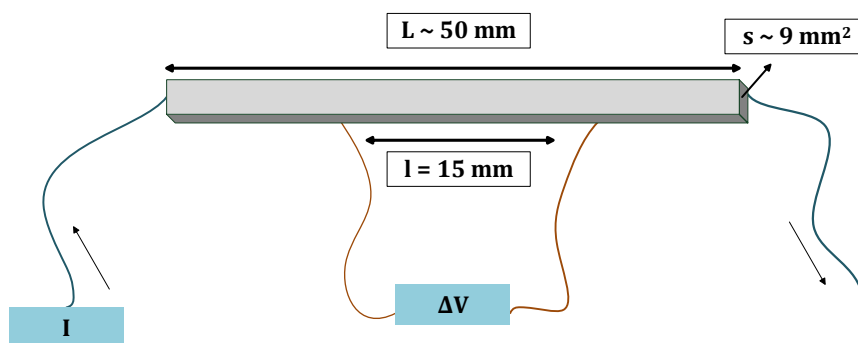
Se ha utilizado un espectrómetro de fotoelectrones *Leybold-Hereus* modelo *LHS-10/20*, empleando una fuente monocromática de Al ( $K_{\alpha}$ ) para irradiar la muestra, con un paso de energía de 1,00 eV para el espectro general y de 0,05 eV para los espectros por zonas, para determinar el estado de oxidación de los diferentes óxidos metálicos depositados sobre los biocarbones mediante CVD.

### Resistividad eléctrica.

La resistividad eléctrica ha sido medida a temperatura ambiente usando el método Kelvin o método de las cuatro puntas. Las muestras de carbón han sido cortadas en barras de dimensiones aproximadas  $(50 \times 3 \times 3) \text{ mm}^3$ , y utilizando una fuente de alimentación *Iso-Tech Ips 3202* se han aplicado intensidades de corriente entre 1 y 100 mA en los extremos de la mismas, midiendo el voltaje entre dos puntos fijos de las probetas distanciados 15 mm, como se muestra en la figura 3.6. La resistencia eléctrica fue obtenida a partir de la ley de Ohm ( $V = IR$ ), y la resistividad calculada a partir de la resistencia utilizando las dimensiones de la muestra:

$$\rho = R \frac{s}{l} \quad [3.4]$$

siendo  $s$  la sección transversal y  $l$  la longitud de la probeta entre los puntos donde se mide el voltaje.



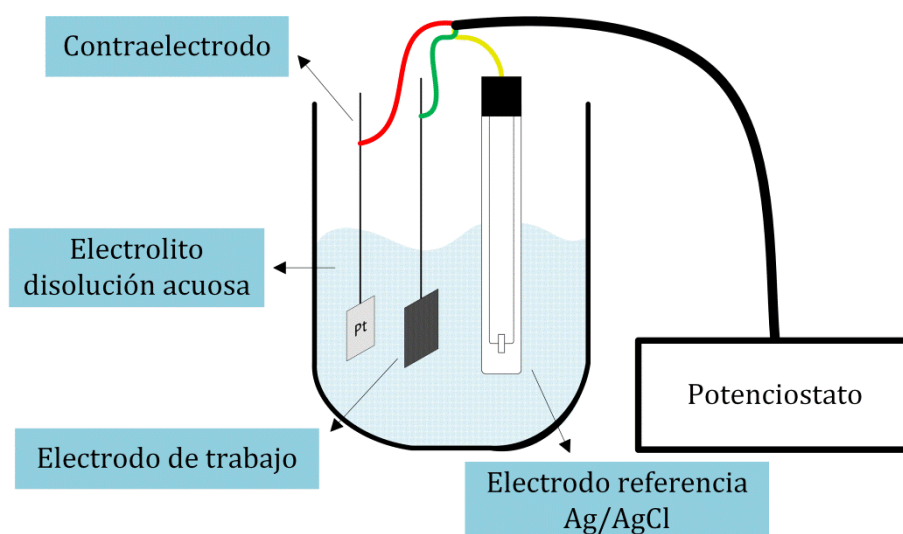
**Figura 3.6.** Esquema del método de las cuatro puntas para el estudio de la resistividad eléctrica.

### 3. Técnicas electroquímicas.

Las diferentes muestras fabricadas y caracterizadas en este trabajo han sido preparadas para la medida de sus propiedades electroquímicas en un sistema de tres electrodos, en el que se tiene un *electrodo de trabajo*, que va a ser el material de carbón poroso objeto de estudio; un *electrodo de referencia*, el cual presenta un potencial electroquímico constante y conocido, se ha empleado un electrodo de Ag/AgCl, con disolución de KCl 3M, (+0.210 V vs. ENH, a 25 °C); y un electrodo auxiliar o *contraelectrodo*, un material inerte que completa el circuito eléctrico, en este caso se ha utilizado platino, como se muestra en la figura 3.7.

Los electrodos de trabajo han sido preparados a partir de muestras de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie y 1 mm de espesor. Para las conexiones eléctricas se ha utilizado hilo de cobre y pintura de plata para los contactos.

La masa de material activo ha sido calculada mediante pesada directa en el caso de electrodos de carbón, y en el caso de electrodos compuestos mediante TGA para obtener la fracción en peso de óxido metálico respecto al peso total del electrodo.



**Figura 3.7.** Representación esquemática de la celda de tres electrodos empleada para el estudio de medidas electroquímicas.

### 3.1. Voltametría cíclica.

La voltametría es una técnica electroanalítica a partir de la que se obtiene información electroquímica de un material midiendo la corriente cuando se modifica el potencial [40]. En voltametría cíclica, el potencial del electrodo de trabajo es variado de forma lineal con el tiempo, y cuando se alcanza un potencial determinado la rampa de potencial se invierte hasta el potencial de partida, pudiendo hacerse esto varias veces. El potencial es aplicado entre el electrodo de referencia y el de trabajo y la corriente es medida entre el de trabajo y el contraelectrodo [41].

Los datos obtenidos se representan normalmente como corriente frente a potencial. Cuando la forma de las curvas obtenidas en voltametría cíclica es prácticamente rectangular, indica que el material presenta un buen comportamiento electroquímico, altamente reversible. En ese caso, la capacitancia específica del electrodo por unidad de

masa ( $F \cdot g^{-1}$ ) se puede calcular a partir de las curvas obtenidas de voltametría cíclica de acuerdo a la ecuación:

$$C = \frac{(I_{\text{máx}} + |I_{\text{mín}}|)/2}{V \times m} \quad [3.5]$$

Donde  $I_{\text{máx}}$  y  $I_{\text{mín}}$  son las intensidades de corriente (A) en los extremos de las curvas,  $V$  es el potencial de barrido ( $V \cdot s^{-1}$ ) y  $m$  la masa de material activo del electrodo (g).

Se ha estudiado el efecto de la grafitización, la temperatura de pirólisis y la deposición de diferentes óxidos metálicos en el comportamiento electroquímico de los biocarbones, así como la variación de la velocidad de barrido de potencial en la voltametría cíclica. Las medidas fueron realizadas empleando un equipo *EDAQ ERZ-101 Advanced Electrochemistry System*, utilizando como electrolito una disolución acuosa KOH 1M, a temperatura ambiente, en el intervalo de potenciales entre -1 y 0 V. Para medir la capacitancia específica del material, se ha variado el potencial de barrido de 1 a 30  $mV \cdot s^{-1}$ . Para evaluar la estabilidad cíclica del electrodo, se han acumulado 1000 ciclos de voltametría a un potencial de barrido de 10  $mV \cdot s^{-1}$ .

#### 4. Referencias.

1. Fernandez-Golfin, J.I., Conde-García, M., *Manual técnico de secado de maderas*. 2007: AITIM.
2. De la Poza Lleida, J.M., *La madera y su secado artificial*. 1991: Oikos-Tau.
3. Byrne, C.E. and D.C. Nagle, *Cellulose derived composites - A new method for materials processing*. *Materials Research Innovations*, 1997. **1**(3): p. 137-144.
4. Morf, P., P. Hasler, and T. Nussbaumer, *Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips*. *Fuel*, 2002. **81**(7): p. 843-853.
5. Sharypov, V.I., et al., *Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part 1: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002. **64**(1): p. 15-28.

6. *mathur.uni-koeln.de*. 2013.
7. Bradley, D.C., B.N. Chakravarti, and W. Wardlaw, *Structural Chemistry of the Alkoxides .8. Isomeric Butoxides and Pentyloxides of Niobium*. Journal of the Chemical Society, 1956(Nov): p. 4439-4442.
8. Bradley, D.C., B.N. Chakravarti, and W. Wardlaw, *Normal Alkoxides of Quinquevalent Niobium*. Journal of the Chemical Society, 1956(Jul): p. 2381-2384.
9. Appel, L., et al., *New iso-propoxides, tert-butoxides and neo-pentoxides of niobium(v): Synthesis, structure, characterization and stabilization by trifluoroheteroarylalkenolates and pyridine ligands*. Dalton Transactions, 2012. **41**(7): p. 1981-1990.
10. Mathur, S., et al., *Size-dependent photoconductance in SnO<sub>2</sub> nanowires*. Small, 2005. **1**(7): p. 713-717.
11. Wilfert, J., et al., *Electrospinning of preceramic polymers for the preparation of SiBNC felts and their modification with semiconductor nanowires*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(5): p. 2099-2104.
12. Mathur, S. and S. Barth, *Molecule-based chemical vapor growth of aligned SnO<sub>2</sub> nanowires and branched SnO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures*. Small, 2007. **3**(12): p. 2070-2075.
13. Mathur, S., et al., *Chemical vapor growth of one-dimensional magnetite nanostructures*. Advanced Materials, 2008. **20**(8): p. 1550-+.
14. Mathur, S., et al., *Phase selective deposition and microstructure control in iron oxide films obtained by single-source CVD*. Chemical Vapor Deposition, 2002. **8**(6): p. 277-283.
15. Mathur, S., et al., *Nanostructured films of iron, tin and titanium oxides by chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2006. **502**(1-2): p. 88-93.
16. Coats, A.W. and J.P. Redfern, *Thermogravimetric Analysis*. Analyst, 1963. **88**(105): p. 906-&.

17. Tamari, S., *Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles*. Measurement Science & Technology, 2004. **15**(3): p. 549-558.
18. González, R., Pareja, R., Ballesteros, C., *Microscopía electrónica*. 1991: Eudema Universidad.
19. Brandon, D., Kaplan, W.D., *Microstructural Characterization of materials*. 1990: J. Wiley.
20. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lishfin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., *Microscopy and X-ray microanalysis*. 2003: Springer.
21. Dijkstra, H., *Introduction to EDAX Microanalysis*. 2000: EDAX Europe.
22. Williams, D.B., Barry Carter, C., *Transmission Electron Microscopy*. 1996: Springer US.
23. Edington, J.W., *Monographs in nPractical Electron Microscopy in Materials Science*. 1975: McMillan.
24. Warren, B.E., *X-Ray Diffraction*. 1969: Addison-Wesley Publishing Company.
25. Klug, H.P., Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures: For polycrystalline and Amorphous Materials*. 1974: Wiley-VCH.
26. Als-Nielsen, J., McMorrow, D., *Elements of modern X-ray Physics*. 2011: Wiley.
27. Gardiner, D.J., Graves, P.R., *Practical Raman Spectroscopy*. 1989: Springer Berlin Heidelberg.
28. Sadezky, A., et al., *Raman micro spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*. Carbon, 2005. **43**(8): p. 1731-1742.
29. Jawhari, T., A. Roid, and J. Casado, *Raman-Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon-Black Materials*. Carbon, 1995. **33**(11): p. 1561-1565.
30. Scott, J.F., *Raman Spectrum of Sno2*. Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(2): p. 852-&.

31. Dieguez, A., et al., *The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(3): p. 1550-1557.
32. Shebanova, O.N. and P. Lazor, *Raman spectroscopic study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **174**(2): p. 424-430.
33. deFaria, D.L.A., S.V. Silva, and M.T. deOliveira, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. Journal of Raman Spectroscopy, 1997. **28**(11): p. 873-878.
34. Ikeya, T. and M. Senna, *Change in the Structure of Niobium Pentoxide Due to Mechanical and Thermal Treatments*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **105**(3): p. 243-250.
35. Pittman, R.M. and A.T. Bell, *Raman Studies of the Structure of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(47): p. 12178-12185.
36. Hudson, J.B., *Surface Science: An Introduction*. 1998: Wiley - Interscience.
37. Sing, K.S.W., et al., *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
38. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**: p. 309-319.
39. Watts, J.F., Wolstenhome, J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2003: Wiley.
40. Kissinger, P., Ieineman, W.R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. 2nd edition, revised and expanded*. 1996: CRC Press.
41. Heinze, J., *Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy*. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1984. **23**(11): p. 831-847.



# CAPÍTULO 4

## **Carbones biomiméticos grafitizados mediante tratamiento previo a la pirólisis de precursores.**

### **1. Introducción.**

El desarrollo de nuevos materiales carbonosos con un gran volumen de poros, y una porosidad y estructura controladas puede abrir una puerta hacia nuevas arquitecturas y diseños de dispositivo capaces de almacenar mayores densidades de energía [1-3]. La mayoría de los materiales de carbón porosos necesitan para su aplicación práctica del empleo de aditivos, lo cual puede suponer un inconveniente puesto que se bloquea parte de esa porosidad. El carbón poroso monolítico presenta dureza mecánica, y una alta permeabilidad e interconectividad, lo que se traduce en una buena conductividad eléctrica y térmica, eliminándose la necesidad de emplear aditivos para su uso [4-7].

La obtención de materiales monolíticos de carbón macroporosos que presenten porosidad alineada e interconectada es posible mediante pirólisis de precursores vegetales celulósicos [8, 9], obteniéndose carbones duros o no grafitizables que presentan desorden estructural que impide su grafitización con un tratamiento térmico

posterior [10]. Como ha sido descrito ampliamente descrito en el capítulo de antecedentes, mediante el tratamiento previo del precursor celulósico con un metal de transición que actúa como catalizador, es posible conseguir grafitización *in situ* durante el proceso de pirólisis. A continuación se elimina el catalizador, obteniendo un material que replica la microestructura del precursor y combina las propiedades del carbón obtenido mediante pirólisis con las propiedades del grafito.

Este capítulo comprende los resultados y discusión de la fabricación y caracterización de materiales de carbón biomiméticos. El comportamiento electroquímico de los mismos para su empleo en sistemas de almacenamiento de energía se estudiará en el capítulo 7 de este trabajo.

## 2. Resultados.

Tras la impregnación de las probetas de madera en las disoluciones que contienen el catalizador responsable de la grafitización durante 2 horas, y posterior secado de las mismas, se experimenta una subida de peso de las muestras, mientras que el volumen geométrico se mantiene invariable en las muestras en las que se emplea isopropanol en la disolución. Tras el proceso de pirólisis, las probetas retienen su forma prismática original, lo que hace posible cuantificar la reducción de peso y de volumen que se produce en las mismas, los cuales han sido independientes de la temperatura máxima empleada en el proceso y del precursor empleado. En la tabla 4.1 se resumen estos cambios dimensionales.

**Tabla 4.1.** Variaciones de peso y volumen en las probetas tras los procesos de impregnación en disolución catalítica de precursores y secado y de pirólisis de la madera.

Solutos que contienen el catalizador		Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		FeCl <sub>3</sub>
Impregnación y secado	Disolvente	H <sub>2</sub> O	2-propanol	2-propanol
	Peso (%)	+ 27 ± 3	+ 5 ± 1	+ 7 ± 2
	Volumen (%)	+ 35 ± 10	Invariable	Invariable
Pirólisis	Peso (%)	--	- 72 ± 3	+ 66 ± 2
	Volumen (%)	Polvo	- 62 ± 5	+ 68 ± 6

En los primeros ensayos se empleó la disolución catalítica utilizando agua destilada como disolvente, obteniendo que en el caso de emplear tableros de DM el volumen geométrico de las probetas aumentaba de forma considerable debido a la expansión de las fibras de madera en la disolución, perdiendo su adherencia. Tras la pirólisis de estas muestras el biocarbón tenía forma pulverulenta, por lo que, aunque se consiguió orden en un carbón de lo contrario no grafitizable, el agua destilada fue sustituida por isopropanol para mantener la integridad estructural del producto final, requisito necesario para la aplicación buscada. De ahí en adelante, se ha empleado isopropanol como disolvente de la disolución catalítica en todos los casos.

### **2.1. Análisis termogravimétrico.**

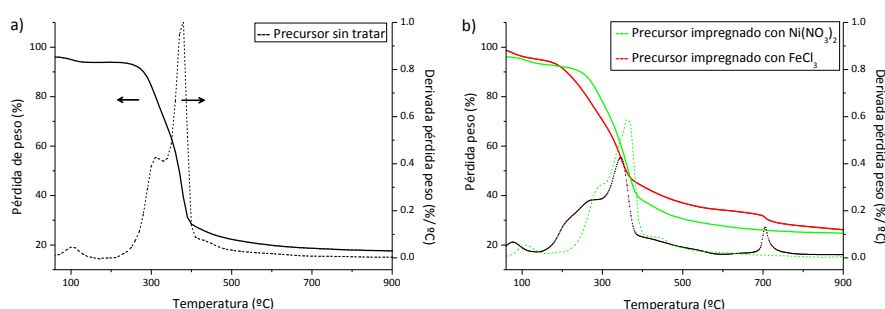
Los mecanismos involucrados en la conversión de la madera en carbón dependen de la temperatura. Mediante análisis termogravimétrico se ha estudiado el proceso de descomposición de la madera en atmósfera controlada (pirólisis). En la figura 4.1 se representa la pérdida de peso y su derivada frente a la temperatura de precursores de madera de haya, tratados y sin tratar.

En el caso de madera sin tratar (figura 4.1.a), los resultados experimentales se corresponden con lo descrito anteriormente por otros autores [9, 11]: se observa una pérdida inicial de peso hasta 150°C debida a la evaporación de moléculas de agua adsorbidas de la estructura del precursor. A partir de 200°C se produce la descomposición secuencial de los tres componentes estructurales mayoritarios de la madera: la hemicelulosa en primer lugar (entre 200-260°C), seguida de la celulosa (250-350°C), y por último la lignina, cuya descomposición es completa a 500°C. Esta secuencia de etapas es similar para todas las maderas. Las temperaturas de inicio y final de las reacciones y los porcentajes de pérdida de peso pueden variar ligeramente en función de la especie [9, 12, 13].

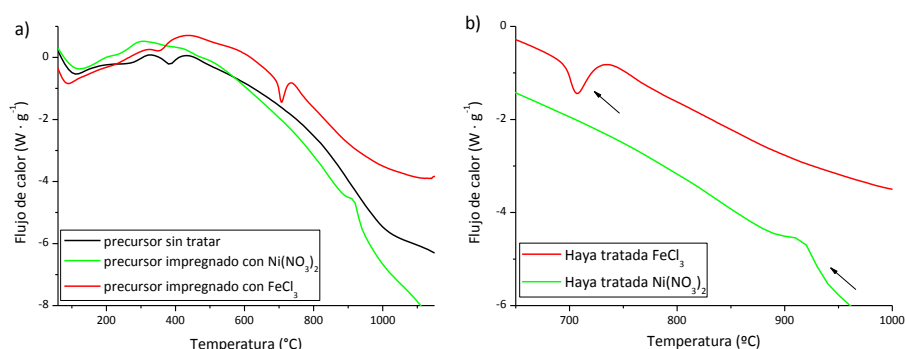
En el caso de maderas impregnadas con disoluciones catalíticas (figura 4.1.b), en ambos casos la pérdida de peso es similar hasta 500°C, con pequeñas variaciones debido a diferencias en la microestructura y densidad de las maderas. El porcentaje de masa final respecto a la inicial es de un 7-10% más alta en muestras impregnadas tras la pirólisis, debido a la masa de las partículas de hierro o níquel que quedan en las muestras tras el proceso, y la pérdida de peso debida a la descomposición de los polisacáridos

estructurales de la madera supone una fracción considerablemente menor del peso total de la muestra. Además, en el caso de muestras impregnadas con hierro se identifica otro pico alrededor de 700°C, que no aparece en los otros casos.

El flujo de calor frente a la temperatura se representa en la figura 4.2, para los tres casos estudiados. El proceso de pirólisis es endotérmico, y las curvas obtenidas son cualitativamente similares hasta temperaturas intermedias.



**Figura 4.1.** Pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura durante la pirólisis en atmósfera de nitrógeno de maderas de haya (a) sin tratar e (b) impregnada con disoluciones saturadas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub>.

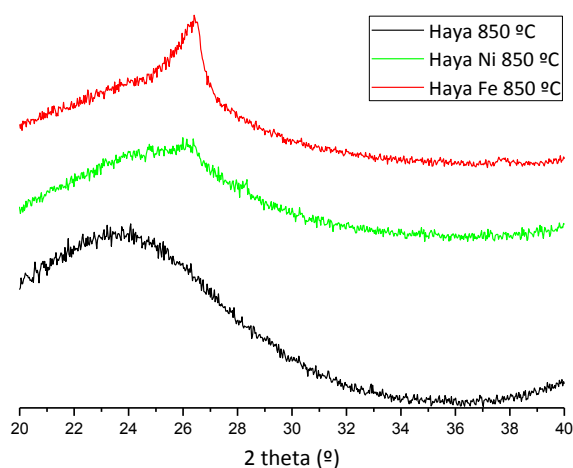


**Figura 4.2.** Flujo de calor en función de la temperatura durante la pirólisis de maderas de haya (a) sin tratar e impregnadas con disoluciones saturadas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub>. (b) Intervalo entre 650 y 1000 °C para muestras impregnadas donde se aprecia la diferencia de comportamiento entre los dos catalizadores empleados.

En el caso de maderas tratadas con Fe se observa un pronunciado pico endotérmico a 718°C, que se corresponde con la temperatura del pico observado en la representación de la derivada de peso en la figura 4.1, el cual se relaciona con el inicio del proceso de grafitización. Este proceso puede ser explicado por la formación de un carburo de hierro que se descompone de forma rápida en este rango de temperaturas en carbón grafitico y hierro elemental [14, 15].

En maderas tratadas con níquel, el inicio de la grafitización se relaciona con un pico presente a 918°C, en este caso exotérmico lo que implica una reducción en entalpía libre asociada al aumento de la cristalinidad. El proceso de grafitización, sujeto a debate por numerosos autores, podría deberse a la formación de una fase de carburo a partir del catalizador que se mueve preferentemente a través de la estructura de carbono desordenada, consumiendo carbono desordenado y precipitando cristales de grafito.

La diferencia de temperatura en el inicio del proceso de grafitización se ha confirmado con la presencia en el diagrama de rayos X del pico de grafito (0002) en una muestra impregnada con Fe pirolizada a 850 °C, que no aparece aún en el caso de emplear Ni como catalizador a dicha temperatura (figura 4.3).



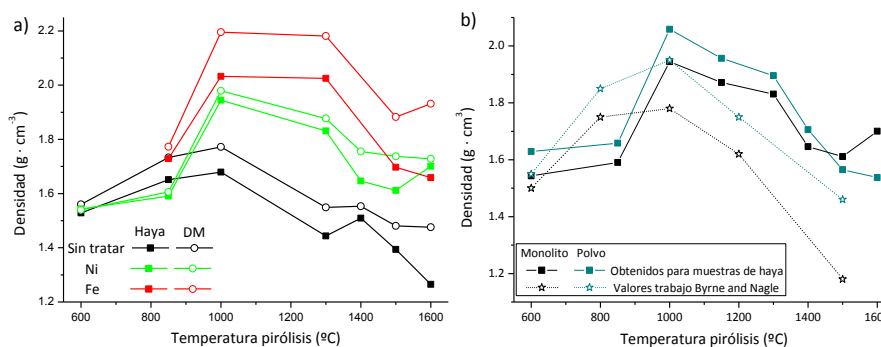
**Figura 4.3.** Difractogramas de rayos X de muestras pirolizadas a 850°C, sin tratar y tratadas con Fe o Ni, donde se evidencian las diferencias en la temperatura de inicio de la grafitización.

## 2.2. Densidad.

La variación de la densidad final de los monolitos de carbón en función de la temperatura de pirólisis se ha determinado mediante picnometría de helio, tras la eliminación de las partículas de catalizador de las muestras mediante ataque ácido. Los resultados se muestran en la figura 4.4.a.

En el caso de muestras sin tratar, el comportamiento es similar al descrito por otros autores [16-19]: el aumento de la densidad hasta 900°C se debe a la conversión de carbón desordenado, de baja densidad, en carbón turbostrático, de mayor densidad, junto a un aumento por unidad de volumen de carbón turbostrático debido a la contracción volumétrica que se produce en el proceso de pirólisis. Por encima de 900°C,

el crecimiento lateral de láminas de grafeno continúa, la ordenación atómica reduce el espaciado interlaminar entre las mismas, y comienzan a cerrarse los microporos de las muestras, produciéndose una disminución en los valores de la densidad. Estos microporos del monolito no son accesibles al helio, hecho que se demuestra al aumentar la densidad del carbón por la molienda de los monolitos y medida de las muestras en forma pulverulenta. En la figura 4.4.b se muestran los valores de densidad obtenidos al medir las muestras de madera natural de haya en forma monolítica y pulverulenta, comparando los resultados con los obtenidos por Byrne y Nagle [16], donde se comprueba que siguen la misma tendencia, tanto en función de la temperatura como en el estado.



**Figura 4.4.** Densidad en función de la temperatura a) para monolitos de biocarbón, pirolizados en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores. b) Valores obtenidos para muestras a partir de madera de haya, en forma de carbón monolítico y tras la molienda. Los valores obtenidos se comparan con los valores encontrados en (ref. [16])

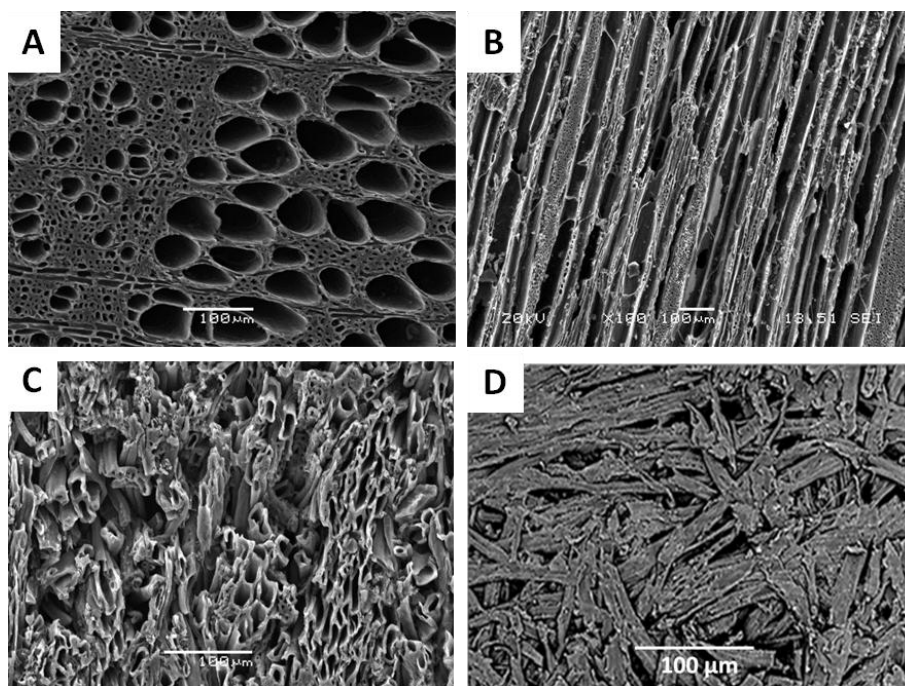
En el caso de muestras impregnadas con catalizador, el incremento de la densidad respecto a muestras sin impregnar se debe a la formación del carbón grafítico, de mayor densidad que el turbostrático. También está relacionado con la apertura de porosidad cerrada en las muestras debido al catalizador, aumentando el volumen accesible al helio y disminuyendo por tanto el volumen medido de la muestra. La grafitización catalítica produce un incremento de superficie específica y de mesoporosidad de las muestras, compensando de esta forma el cierre de microporosidad de las muestras con el aumento de la temperatura que se atribuye a muestras sin tratar, lo que se traduciría en un incremento de la densidad del sólido. Este fenómeno es más acentuado en el caso de que las partículas de catalizador se encuentren finamente divididas, como ocurre con Fe [20, 21]. Estas diferencias ocurren en el intervalo de temperaturas estudiadas excepto a 600°C, donde no se ha iniciado en ningún caso el proceso de grafitización.

En cuanto a las diferencias entre los precursores, en todos los casos la densidad de las muestras de DM es ligeramente superior a las muestras análogas procesadas utilizando madera de haya. Esto puede atribuirse a que en los tableros de DM las fibras se prensan y compactan para su fabricación, y por lo tanto se ha partido de un material más denso.

### **2.3. Caracterización microestructural.**

La microestructura de los biocarbones obtenidos se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión, para los dos tipos de madera de partida empleadas.

En el caso de haya, se observa una estructura de carbón porosa con una distribución bimodal del tamaño de poro. Se observa como los poros grandes se encuentran agrupados y rodeados por los anillos de crecimiento del árbol en los que se ubican preferentemente los poros pequeños. En la figura 4.5 se muestran micrografías SEM de corte transversal y paralelo a la dirección de crecimiento del árbol, si bien el estudio de las propiedades físicas y electroquímicas se ha centrado para este trabajo en secciones perpendiculares a la dirección de crecimiento. Para muestras de DM, la morfología está definida por la aglomeración de fibras de la madera, donde también es posible diferenciar un corte transversal, donde se observan las secciones de estas fibras, de un corte longitudinal, donde se observan las fibras alargadas. Presentan una gran cantidad de poros cortos, definidos por la longitud de las fibras, interconectados debido al acomodamiento particular de las fibras para conformar los tableros.

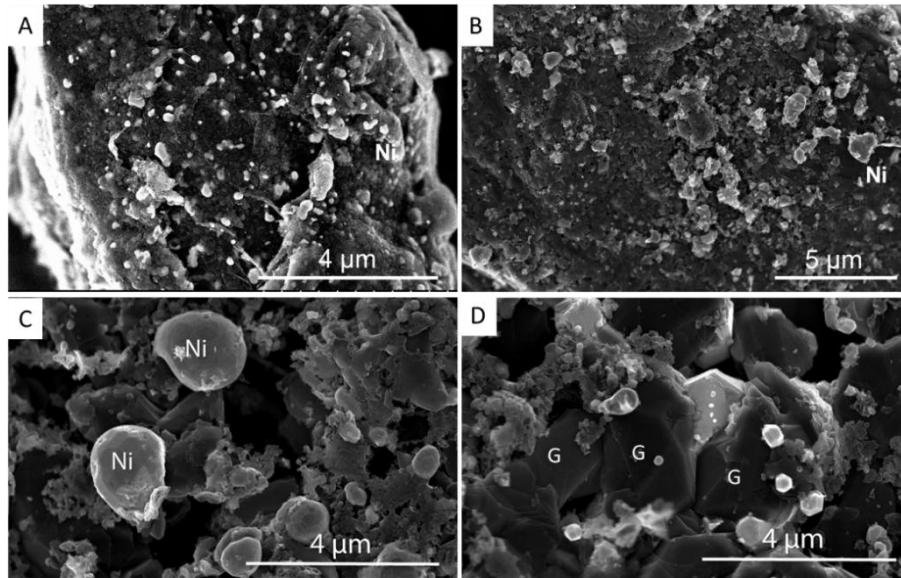


**Figura 4.5.** Biocarbones obtenidos a partir de madera de haya (A, B) y obtenidos a partir de DM (C, D), en las direcciones de corte (A, C) transversal y (B, D) longitudinal.

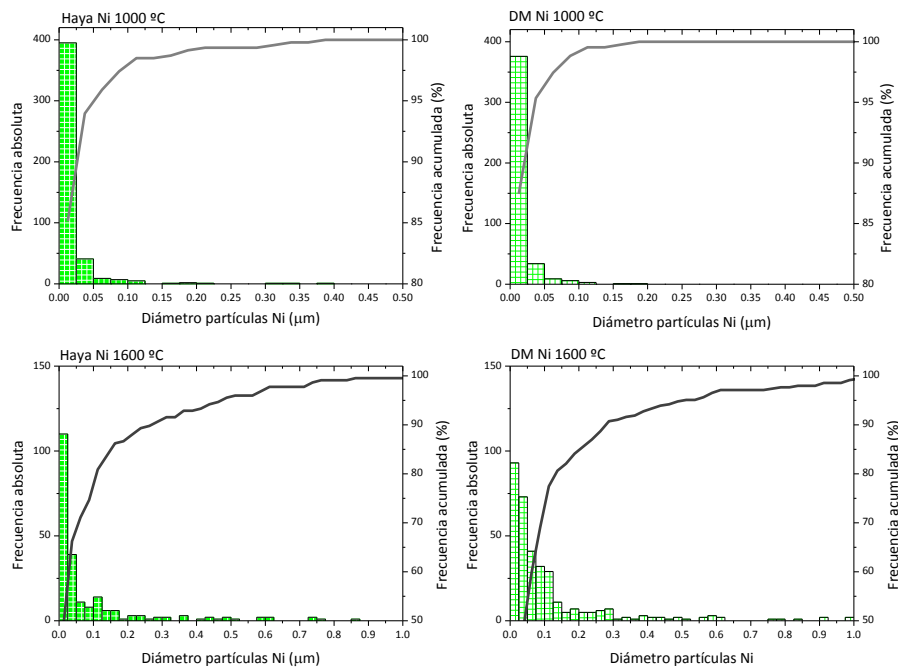
En las muestras tratadas con catalizador, se ha mantenido invariable la microestructura del precursor empleado en ambos casos, y se observan partículas metálicas embebidas en la superficie de los monolitos de carbón.

Utilizando nitrato de níquel como catalizador del proceso, se observa que el tamaño de partículas de níquel metálico que quedan tras la grafitización varía considerablemente con la temperatura máxima del proceso de pirólisis. Se produce un fenómeno de *coarsening* o engrosamiento de las partículas a medida que aumenta la temperatura: son más grandes y hay un menor número de las mismas, siendo este fenómeno mucho más acentuado a temperaturas por encima del punto de fusión del níquel, que es de 1453°C. Esto se ilustra con las micrografías de la figura 4.6, donde se observa que por debajo de dicha temperatura el níquel aparece en partículas de pequeño tamaño, mientras que para muestras pirolizadas por encima del punto de fusión se observan partículas globulares que resultan de la fusión y unión de partículas de níquel en el esqueleto del carbón, suficientemente grandes para promover la formación de grafito tridimensional, como se observa en la micrografía 4.6.d, por un mecanismo de solución-reprecipitación.





**Figura 4.6.** Micrografías obtenidas mediante SEM de muestras pirolizadas en presencia de Ni a (a) 1000°C, (b) 1300°C, (c,d) 1600°C.



**Figura 4.7.** Distribución de tamaño de partícula de catalizador en biocarbons obtenidos mediante pirólisis catalizada con níquel a 1000°C (arriba) y 1600 °C (abajo).

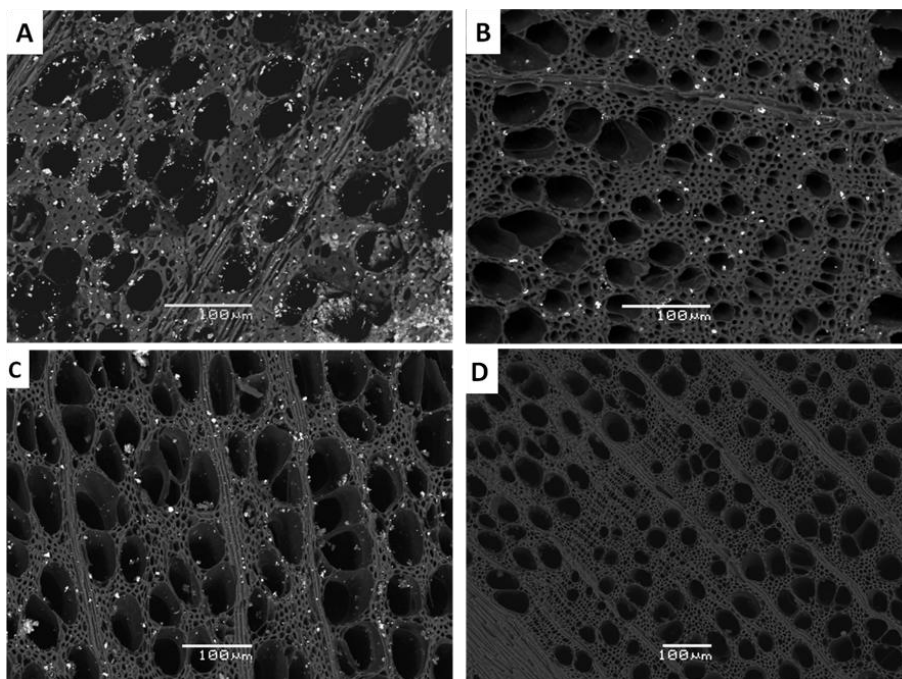
Además, mediante análisis de estas imágenes SEM se han obtenido los histogramas de distribución de tamaño de estas partículas (figura 4.7), observándose que a 1000°C las partículas de níquel presentan un tamaño alrededor de 25 nm, mientras que a 1600°C se observa una distribución bimodal del tamaño de partícula, consistente en partículas pequeñas (< 100 nm) y partículas globulares grandes (1-3 μm) resultantes de este

fenómeno. No se observan diferencias remarcables entre ambos tipos de madera a una misma temperatura de pirólisis.

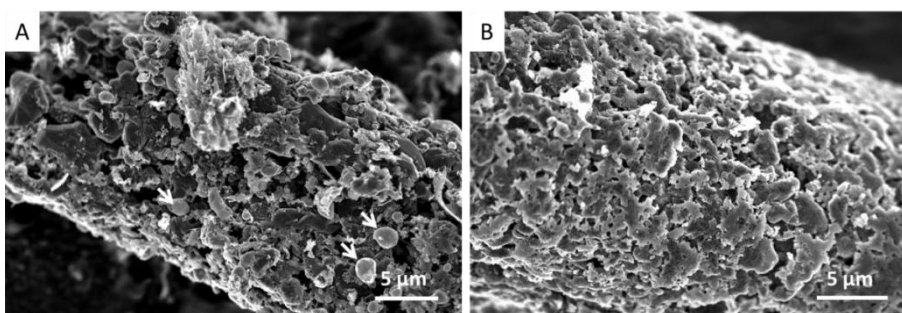
Las partículas remanentes de hierro tras el empleo de cloruro de hierro como disolución catalítica, al contrario que en el caso anterior, no han variado significativamente su tamaño en función de la temperatura. Se observan partículas globulares con un tamaño comprendido entre 1-2  $\mu\text{m}$  en la estructura del carbón, independientemente de que la temperatura de pirólisis se encuentre por encima o por debajo del punto de fusión del hierro (1538°C), para ambos tipos de madera. En la figura 4.8 se muestran micrografías SEM obtenidas utilizando electrones retrodispersados de las partículas de hierro tras la pirólisis de madera de haya a distintas temperaturas, en la que se observa que las partículas son bastante similares en todos los casos.

Tras el lavado de las muestras con ácido concentrado, clorhídrico para el caso del níquel y ácido nítrico para el hierro, las partículas metálicas de catalizador desaparecen del esqueleto de la muestra de carbón, como se muestra en la figura 4.8.d. como ejemplo para el caso de Fe.

Mediante microscopía de barrido de alta resolución (HR-SEM) es posible apreciar las fibras de carbón en las muestras, que presentan una superficie rugosa y una porosidad elevada, lo cual es consistente con la formación de mesoporosidad en los carbones tras el empleo de catalizadores durante el proceso de pirólisis, como se observa en la figura 4.9 para una muestra tratada con Ni, antes y después de su eliminación.



**Figura 4.8.** Imágenes obtenidas mediante SEM de muestras tratadas con hierro pirolizadas a (a) 1000 °C, (b) 1300 °C, (c) 1600 °C, (d) 1300 °C tras la eliminación del catalizador.



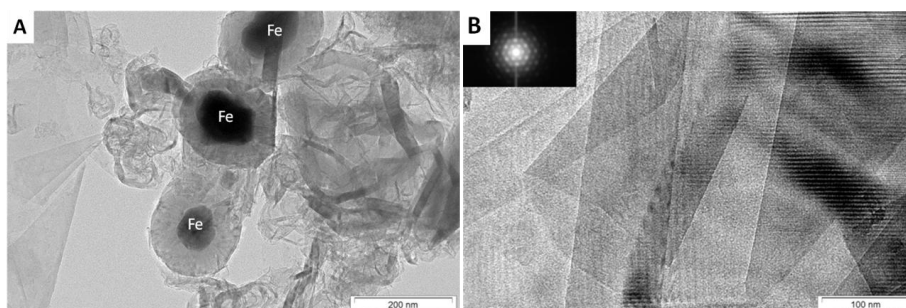
**Figura 4.9.** Micrografías SEM de biocarbón obtenido a partir de pirólisis de DM a 1600°C utilizando Ni como catalizador, antes (A) y después (B) de su eliminación. Las partículas de níquel están marcadas con flechas en la imagen A.

Mediante microscopía electrónica de transmisión se ha obtenido información adicional para comprender estas diferencias en los procesos de grafitización:

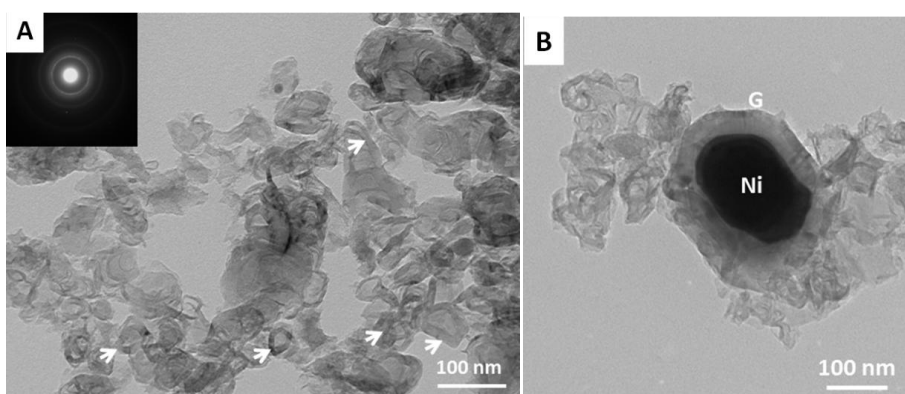
En el caso de muestras tratadas con hierro (figura 4.10), en el intervalo de 1000 a 1600°C, se observan las partículas de catalizador encapsuladas por esferas de carbón a lo largo de la superficie de muestra estudiada. Cuando el Fe es eliminado, estas nanoesferas huecas y ordenadas de carbón quedan en la estructura. Se propone que la grafitización tiene lugar por el crecimiento de láminas de grafito alrededor de las partículas globulares de hierro, dejando esas cavidades tras la eliminación del catalizador, independientemente de la temperatura de pirólisis. A temperaturas más altas también se han observado regiones altamente ordenadas de láminas de grafito con

apilamiento definido. Estas regiones gráficas apiladas son mostradas en la figura 4.10.b, micrografía en donde son visibles las franjas de Moiré, además del diagrama de difracción de haz convergente asociado que muestra puntos de difracción.

En muestras empleando níquel como catalizador (figura 4.11), a una temperatura de pirólisis de 1000°C se obtienen de igual modo estas nanoestructuras huecas de carbón parcialmente ordenado cuando se elimina el catalizador. De esto se desprende que por debajo del punto de fusión de Ni el mecanismo de grafitización también ocurre mediante la deposición de láminas de grafeno que se curvan alrededor de las partículas de catalizador y cuando éste es eliminado quedan estas esferas huecas. A temperaturas por encima del punto de fusión del níquel, en muestras pirolizadas a 1600°C, también se observan algunas partículas de catalizador de mayor tamaño rodeadas de estas capas de carbón y, sobre todo, se observan regiones altamente cristalinas de grafito tridimensional junto a las cavidades descritas en los casos anteriores.



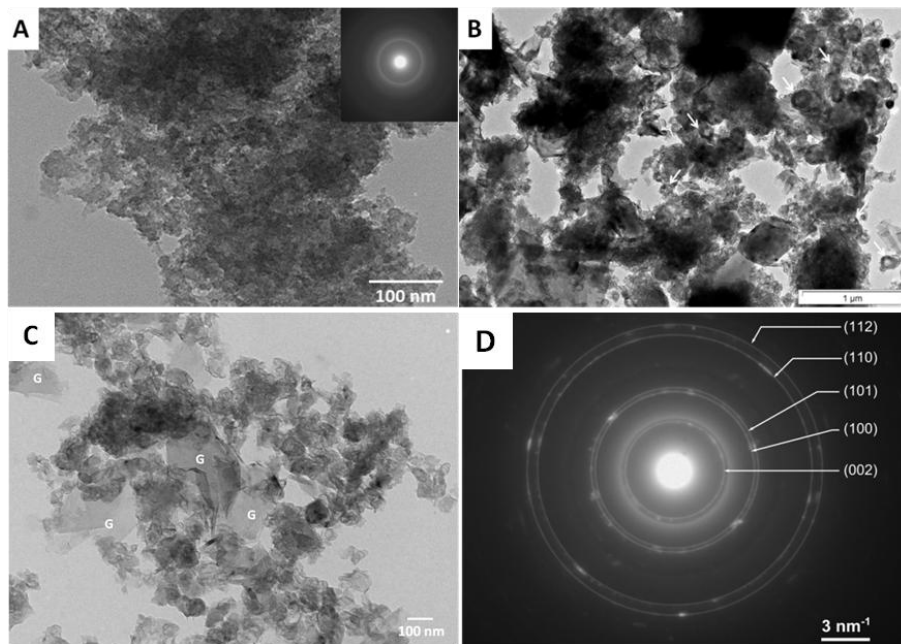
**Figura 4.10.** Micrografías TEM de muestras tratadas con Fe a 1600°C (a) antes de la eliminación de partículas de catalizador. (b) Detalle de una región con láminas de grafeno altamente ordenadas junto a su patrón SAED asociado.



**Figura 4.11.** Micrografías TEM de muestras tratadas con Ni (a) a 1000 °C, tras la eliminación de partículas de catalizador junto a su diagrama de difracción de electrones. Las estructuras huecas están marcadas con flechas. (b) Partícula de níquel encapsulada en una estructura curvada de grafeno, a 1600 °C.

En el caso de muestras obtenidas mediante pirólisis de precursores de madera sin tratamiento catalítico, el biocarbón resultante es esencialmente amorfo.

En la figura 4.12 se muestran micrografías TEM, para muestras de haya obtenidas a 1600 °C, donde se observa claramente la diferencia de comportamiento descrita para esta temperatura en los tres casos estudiados: amorfo para carbón sin tratar, como se confirma con el diagrama de difracción de electrones asociado, nanoestructuras huecas altamente cristalinas sin ordenamiento tridimensional para el caso de hierro y láminas de grafito 3D para el caso del níquel, así como el diagrama de difracción de electrones asociado al caso de níquel donde se ha comprobado que el radio de los anillos es consistente con la estructura hexagonal (2H) del grafito, y los puntos del diagrama evidencian la existencia de una región monocristalina con simetría 3 ó 6.



**Figura 4.12.** Micrografías TEM de muestras a 1600 °C tras la eliminación de partículas de catalizador. (a) Sin tratar, el carbón es esencialmente amorfo como confirma su patrón SAED.

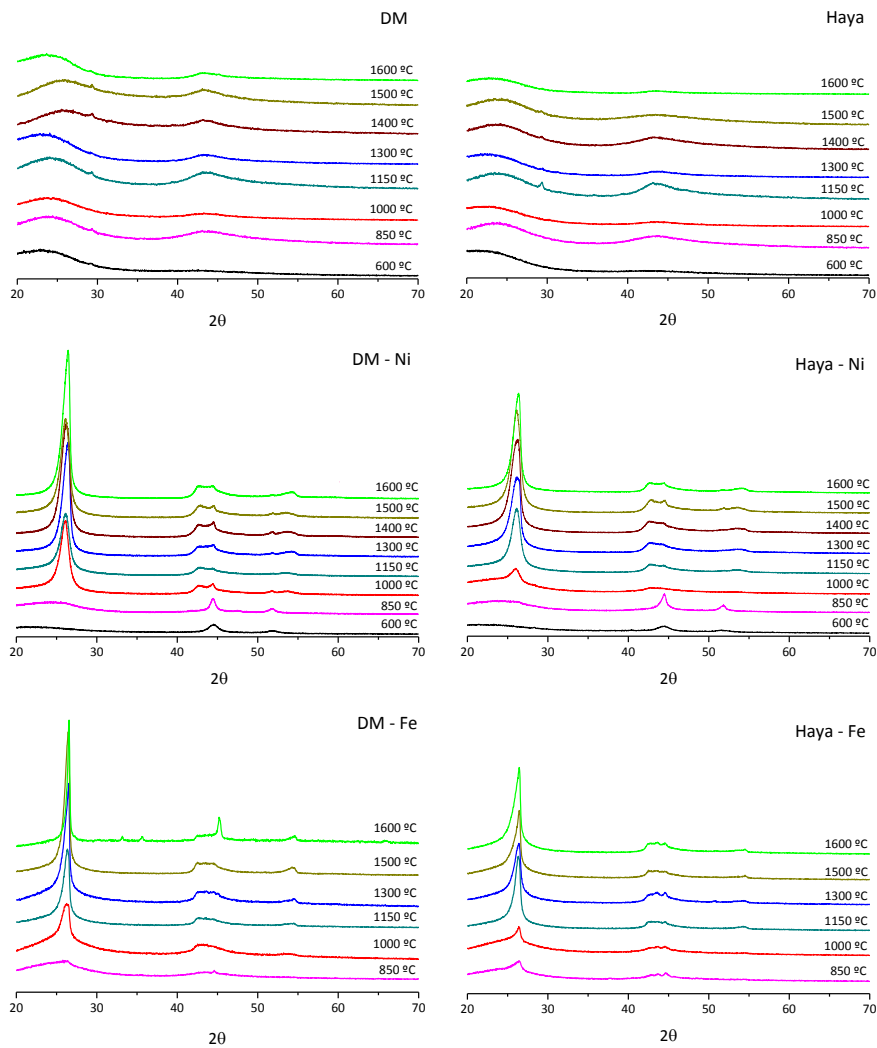
(b) Tratado con Fe, donde se observan nanoestructuras huecas de carbón, marcadas con flechas. (c) Tratado con Ni, donde se observan láminas de grafito tridimensional, marcadas con la letra G. (d) Diagrama de difracción de electrones para el caso del níquel, donde se confirma la estructura hexagonal (2H) del grafito.

## 2.4. Cristalinidad y orden a largo alcance.

Mediante difracción de rayos X se ha estudiado la cristalinidad de las muestras fabricadas. En la figura 4.13 se muestran los difractogramas de las muestras obtenidas a

diferentes temperaturas sin tratar, y tratadas con catalizador tras la eliminación de las partículas del mismo de la estructura del biocarbón.

Las muestras sin tratar presentan un patrón de difracción esencialmente amorfo, sin picos bien definidos, independientemente de la temperatura de pirólisis y de la madera precursora empleada. En muestras tratadas con catalizador, se observa un pico a un ángulo de difracción  $2\theta = 26,6^\circ$ , que corresponde al plano cristalográfico (0002) del grafito [pdf 26-1079], el cual no aparece hasta  $1000^\circ\text{C}$  en muestras tratadas con níquel y hasta  $850^\circ\text{C}$  en muestras tratadas con hierro, indicando el inicio de la grafitización del carbono. A estas temperaturas se observa un pequeño pico, el cual a medida que aumenta la temperatura máxima empleada se va haciendo más largo y estrecho.

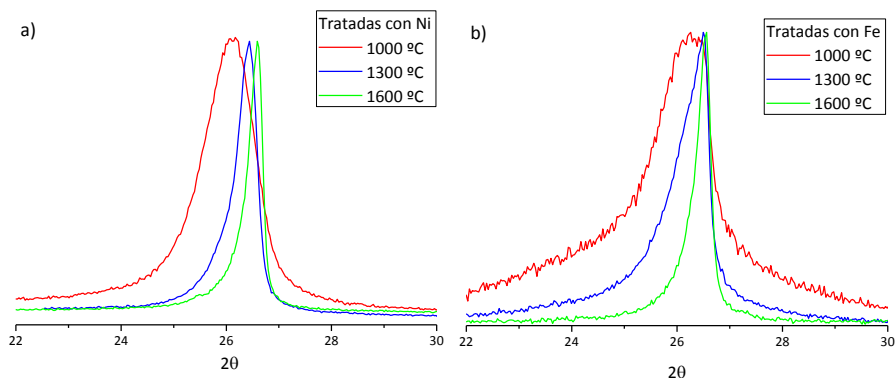


**Figura 4.13.** Difractogramas de rayos X de muestras de biocarbón pirolizadas en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores.

Para muestras tratadas con Ni, el desplazamiento en la posición del máximo y la disminución de anchura a media altura del pico correspondiente a la reflexión (0002) del grafito con el aumento de la temperatura de pirólisis, aproximándose al valor teórico del mismo ( $2\theta = 26,6^\circ$ ), indican un aumento del grado de cristalinidad del carbón obtenido. En el caso de muestras tratadas con Fe, se observa el mismo comportamiento, indicando un mayor grado de cristalinidad del grafito poroso al aumentar la temperatura, como puede verse en la figura 4.14, para gráficas normalizadas a intensidad unidad en el entorno de reflexión de este pico. El desplazamiento en la posición del máximo respecto al valor teórico del mismo es menor en el caso de hierro con la variación de temperatura, sin embargo, los picos son más anchos a media altura.

**Tabla 4.2.** Ángulo del máximo del pico de reflexión (0002) del grafito en muestras tratadas con Ni y con Fe a distintas temperaturas.

T / Catalizador	Ni	Fe
1000 °C	26.12	26.24
1300 °C	26.44	26.48
1600 °C	26.58	26.57

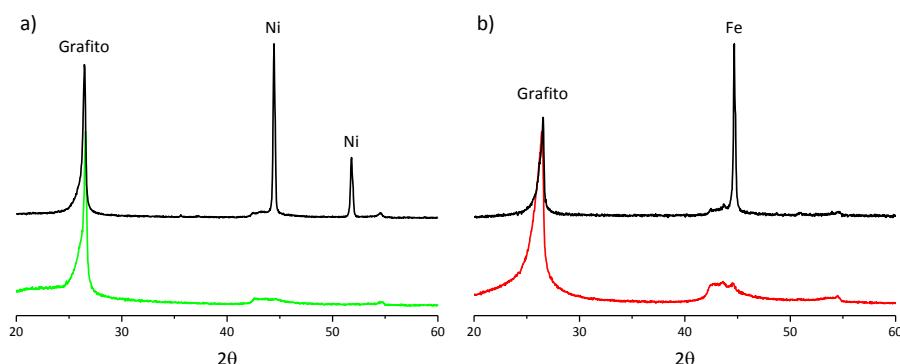


**Figura 4.14.** Diagrama de rayos X para biocarbonos obtenidos por pirólisis catalizada de DM (a) con Ni y (b) con Fe, en el entorno de la reflexión (0002) del grafito. Los picos están normalizados a intensidad unidad.

Además, han sido identificados otros picos en las muestras, como se muestra con un ejemplo de cada caso en la figura 4.15, siendo representativas de todas las temperaturas a las cuales se produce grafitización.

Para el caso de muestras tratadas con  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , uno de mayor intensidad a  $2\theta = 44.5^\circ$  y otro a  $2\theta = 51.8^\circ$ , característicos de las reflexiones (111) y (220) de níquel elemental, que desaparecen en el carbón después del ataque con HCl concentrado durante dos horas, excepto a 600 y 850°C, lo cual indica que a temperaturas más bajas de pirólisis las partículas de níquel quedan embebidas en la matriz de carbón, no pudiendo ser eliminadas por simple inmersión de la muestra en ácido. En el resto de temperaturas, donde ya se ha iniciado el proceso de grafitización, estos picos desaparecen, lo que confirma la eliminación casi completa del Ni de la estructura con el ataque ácido.

Para muestras impregnadas con  $\text{FeCl}_3$ , antes de eliminar el catalizador también se han obtenido los picos característicos del hierro metálico: uno de mayor intensidad a un ángulo  $2\theta = 44,8^\circ$  que corresponde a la reflexión (110) y otros característicos de menor intensidad, que han desaparecido tras la inmersión de las muestras en ácido nítrico concentrado.



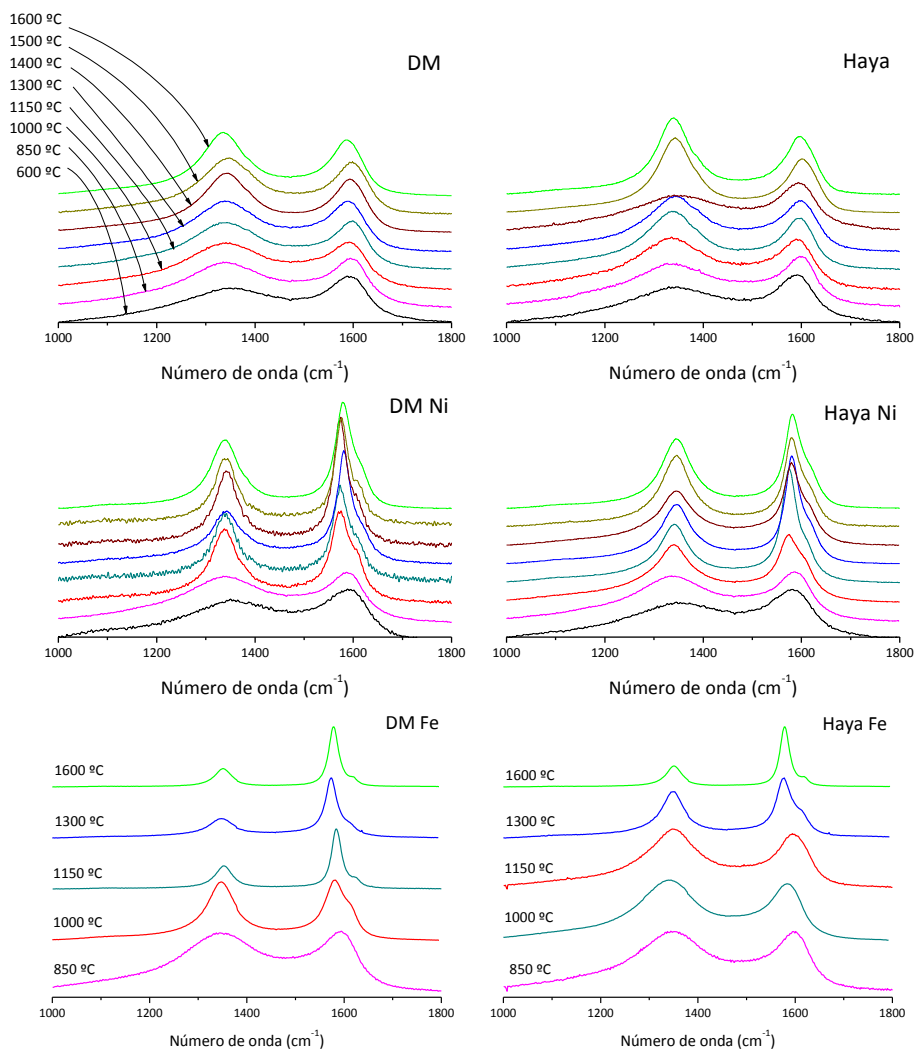
**Figura 4.15.** Diagramas de rayos X, normalizados a intensidad unidad, para una muestra pirolizada (a) en presencia de níquel antes y después de eliminar el catalizador, y (b) en presencia de hierro antes y después de su eliminación.

En la figura 4.16 se muestran los espectros Raman de las muestras estudiadas para carbones sin tratar y tratados con catalizador, para ambos tipos de madera, en el intervalo de número de onda entre  $1000$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

En muestras sin tratar se observa que la intensidad de la banda  $D_1$  aumenta ligeramente con el aumento de la temperatura de pirólisis, mientras que la banda G permanece prácticamente constante. En presencia de catalizador, la relación entre las intensidades de las bandas G y  $D_1$  aumenta a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, siendo más acentuado en el caso de muestras tratadas con Fe, al mismo tiempo que disminuye

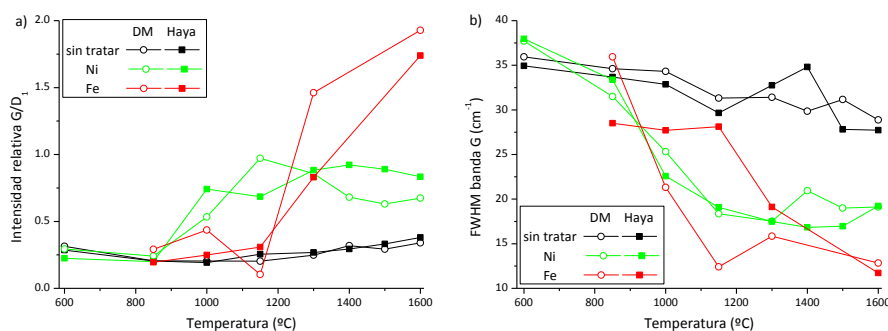


la anchura a media altura de la banda G, lo que indica un aumento del orden estructural y una mayor cantidad de carbón grafitico en relación al carbono amorfo en las muestras, lo cual ha sido observado previamente mediante TEM. No se observan diferencias en los espectros antes y después de la eliminación del catalizador del esqueleto del carbón.



**Figura 4.16.** Espectros Raman para muestras de biocarbón pirolizadas en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores.

Para cuantificar estas observaciones, se ha realizado un ajuste por mínimos cuadrados de las bandas Raman descritas anteriormente en estos espectros: se han usado perfiles lorentzianos para las bandas G, D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> y perfiles gaussianos para las bandas D<sub>3</sub> y D<sub>4</sub>. A partir de estos ajustes, se ha calculado la anchura a media altura de la banda G (FWHM, del inglés *Full width at half maximum*) y la intensidad relativa de la banda G respecto a D<sub>1</sub> en las muestras y se han representado frente a la temperatura (figura 4.17). La representación gráfica de estos ajustes realizados se muestra en la figura 4.18.

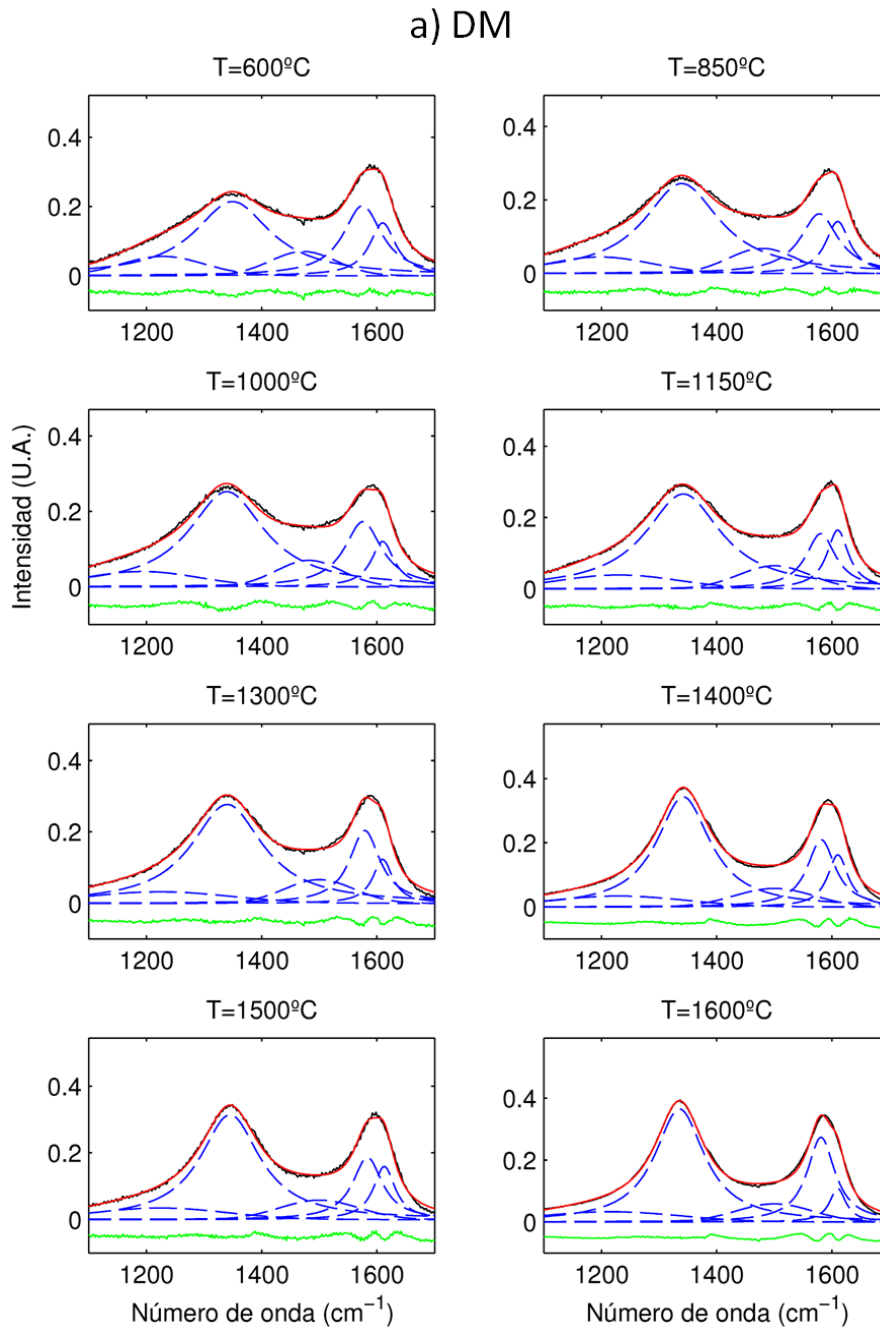


**Figura 4.17.** (a) Intensidad relativa entre las bandas G y D<sub>1</sub>. (b) Anchura a media altura de la banda G en función de la temperatura, para muestras de biocarbón pirolizadas en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores.

En muestras tratadas con níquel, la intensidad relativa entre G y D<sub>1</sub> aumenta considerablemente a partir de 1000°C, la temperatura a la cual se inicia el proceso de grafitización como se ha determinado por DSC, y después permanece prácticamente constante hasta 1600°C, mientras que la anchura a media altura disminuye fuertemente a partir de 1150 °C para mantenerse prácticamente constante a partir de esa temperatura.

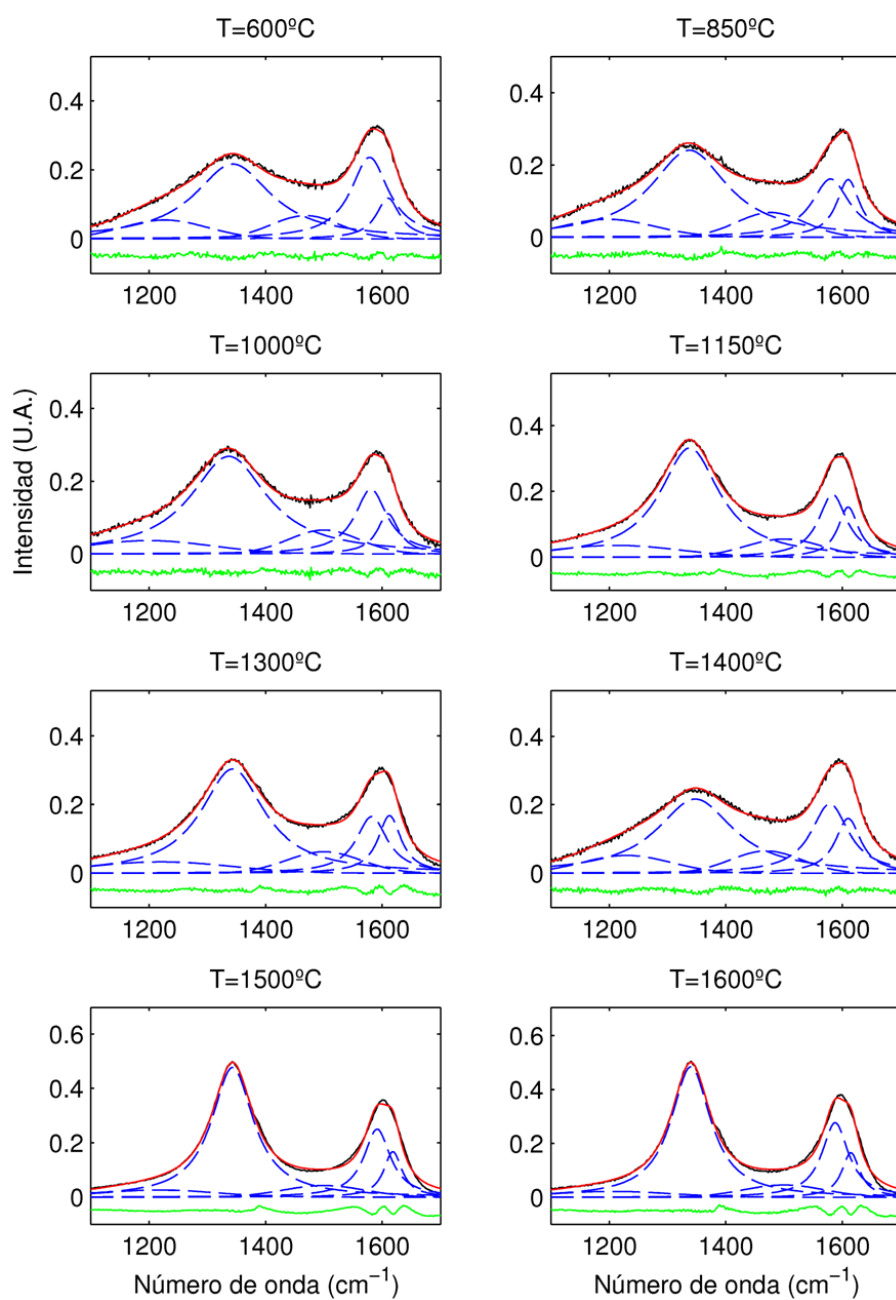
En muestras tratadas con Fe, la relación entre las bandas G y D<sub>1</sub> aumenta de forma prácticamente lineal con la temperatura en el intervalo estudiado, mientras la anchura de la banda G disminuye fuertemente hasta 1000°C, y luego va disminuyendo de forma más ligera hasta 1600°C. En este caso, como se ha observado mediante TEM además de una gran densidad de nanoestructuras huecas, existen regiones de láminas de grafito apiladas altamente cristalinas que contribuyen a este alto grado de ordenamiento.

En muestras sin tratar, la intensidad relativa entre las bandas G y D<sub>1</sub> aumenta suavemente y de forma continua con la temperatura. La anchura a media altura de la banda G disminuye también de forma ligera al aumentar la temperatura.

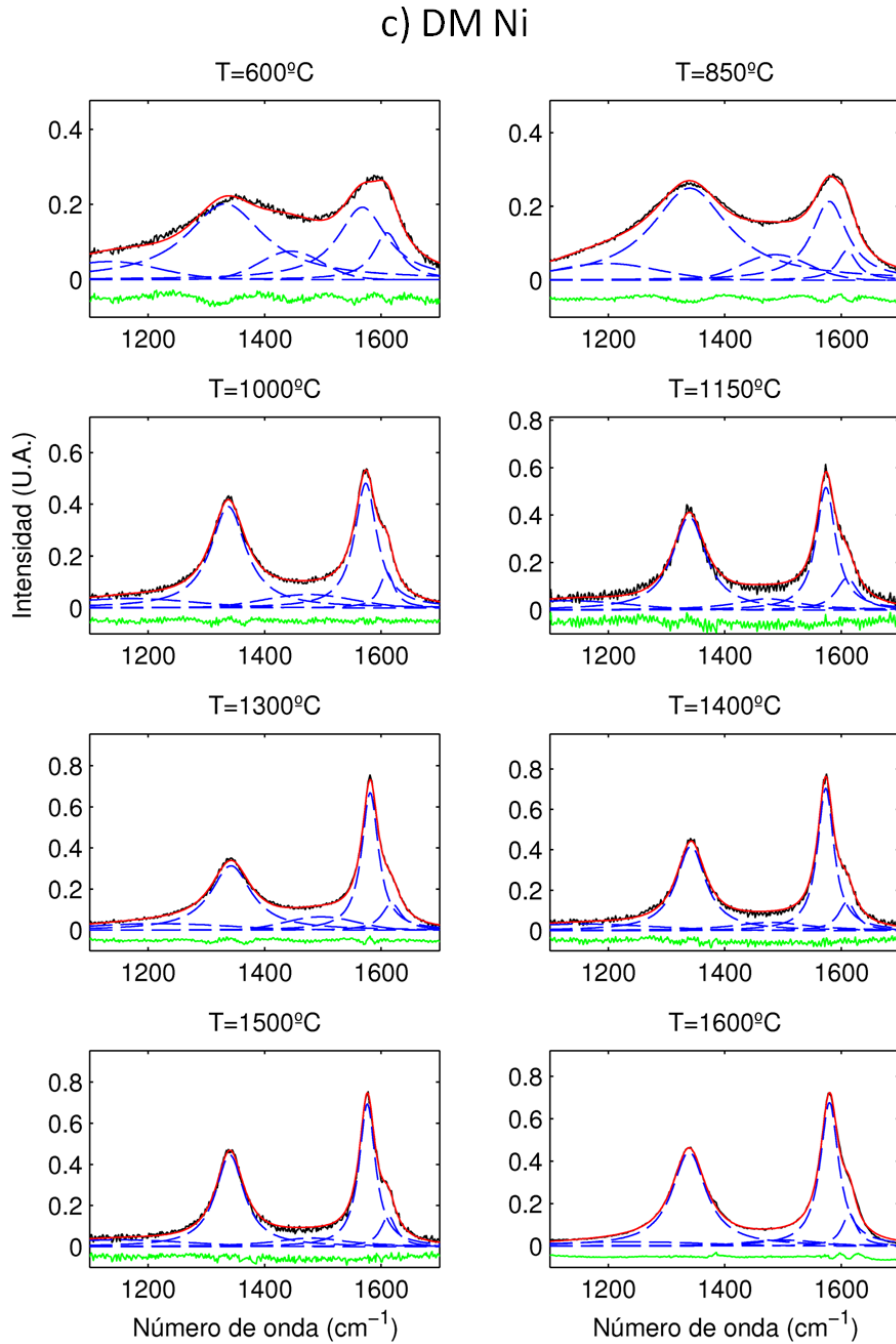


**Figura 4.18.** Ajuste de las bandas de carbón de los espectros Raman por mínimos cuadrados (a) DM sin tratar.

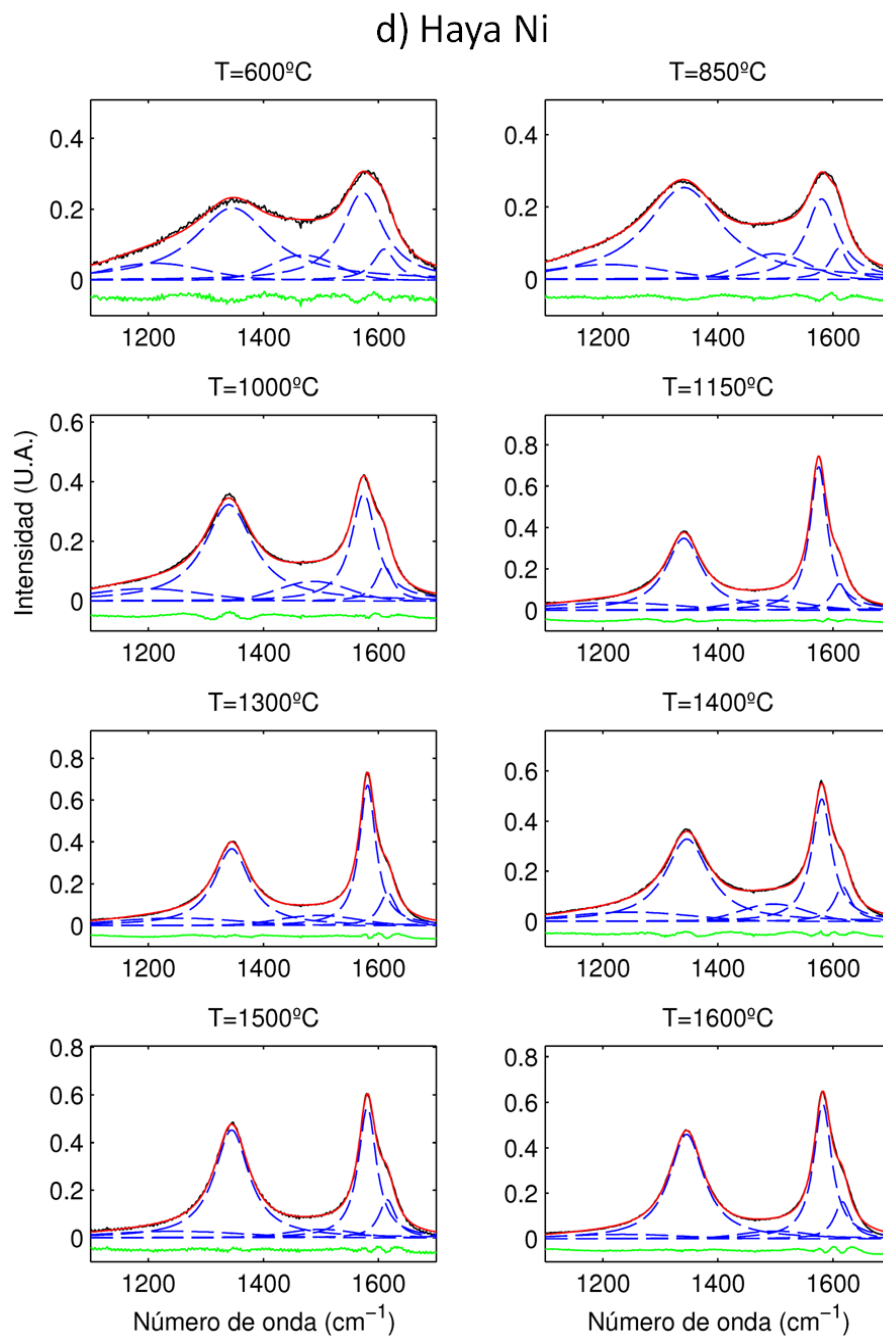
## b) Haya



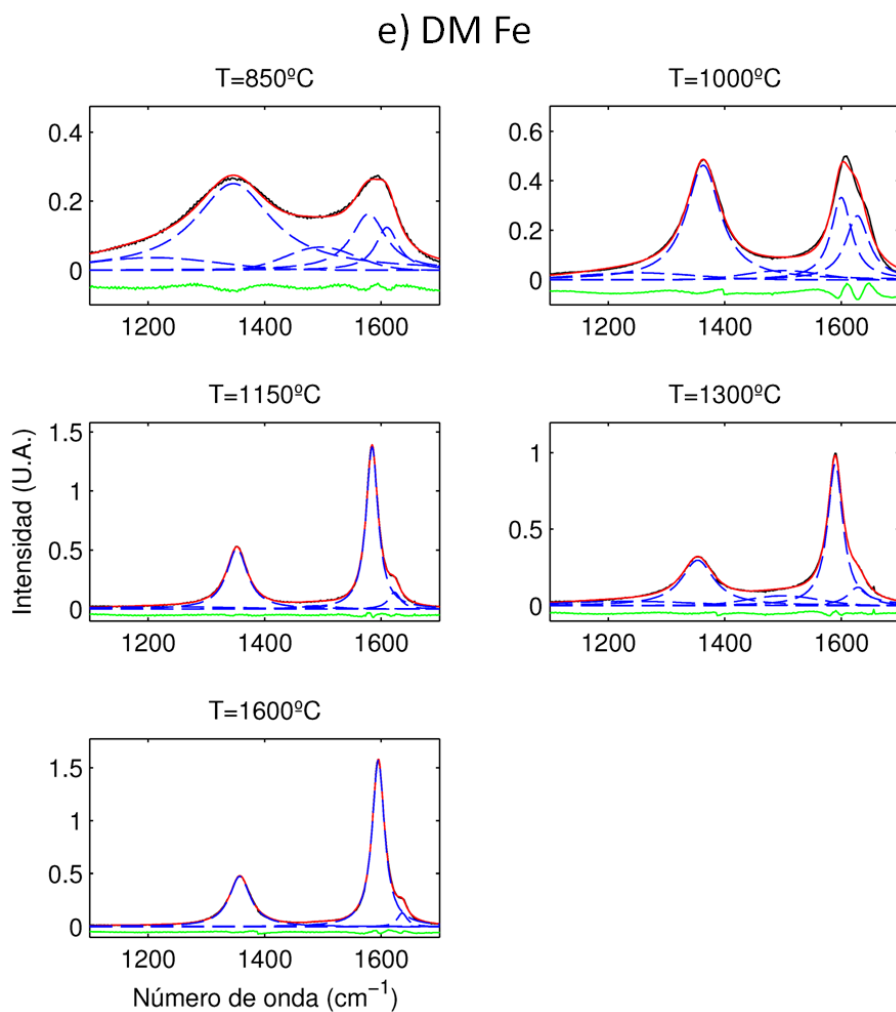
**Figura 4.18.** Ajuste de las bandas de carbón de los espectros Raman por mínimos cuadrados (b) Haya sin tratar.



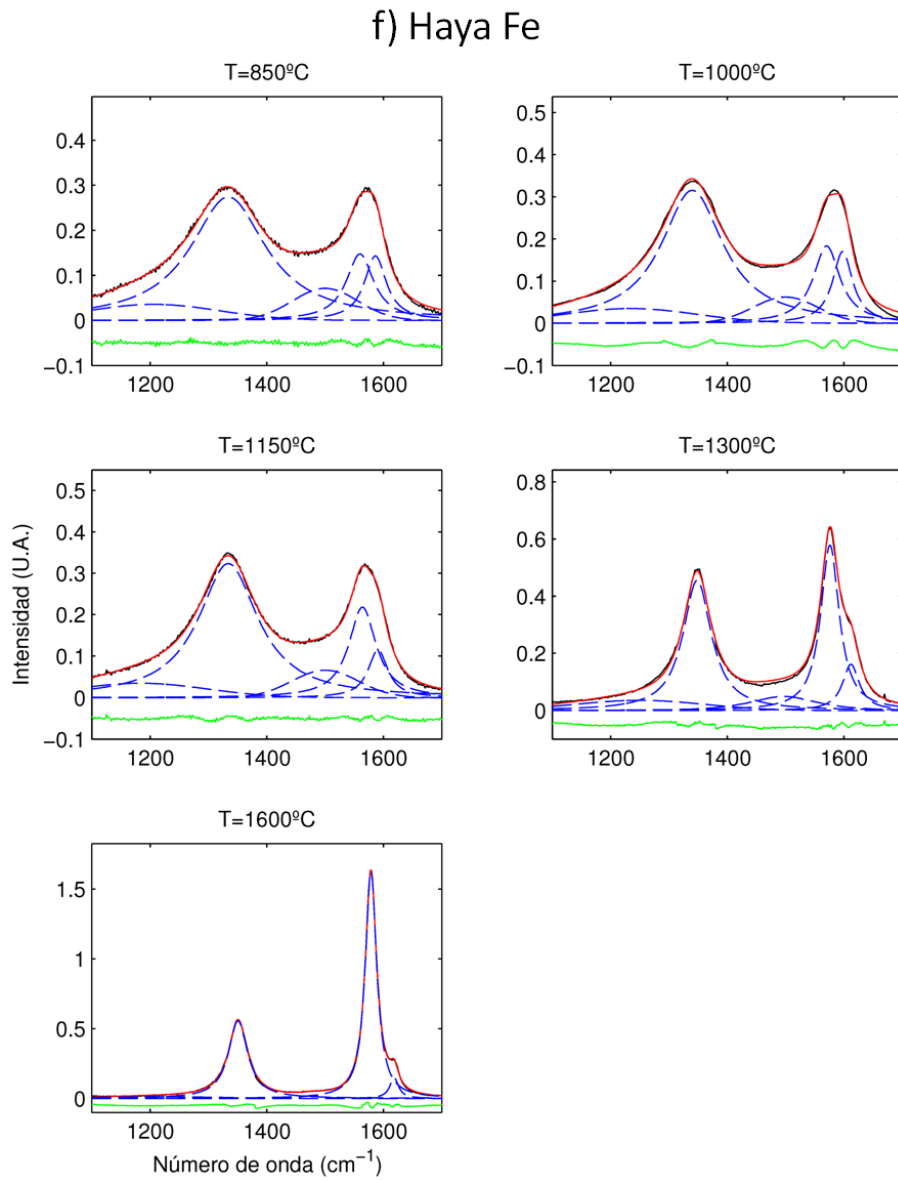
**Figura 4.18.** Ajuste de las bandas de carbón de los espectros Raman por mínimos cuadrados (c) DM tratado con Ni.



**Figura 4.18.** Ajuste de las bandas de carbón de los espectros Raman por mínimos cuadrados (d) Haya tratado con Ni.



**Figura 4.18.** Ajuste de las bandas de carbón de los espectros Raman por mínimos cuadrados (e) DM tratado con Fe.



**Figura 4.18.** Ajuste de las bandas de carbón de los espectros Raman por mínimos cuadrados (f) Haya tratado con Fe.



## 2.5. Caracterización textural mediante isothermas de adsorción.

La superficie específica y la evaluación de la mesoporosidad de las muestras en función de la temperatura de pirólisis se han determinado mediante el método BET. En la tabla 4.3 se muestran los valores de área superficial obtenidos para las diferentes muestras.

**Tabla 4.3.** Valores obtenidos de superficie específica para biocarbones en función del catalizador empleado y de la temperatura.

Superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)						
	Sin catalizador		Tratados con Ni		Tratados con Fe	
T (°C)	Haya	DM	Haya	DM	Haya	DM
<b>1000</b>	2.10	0.48	121.85	121.82	370.23	348.02
<b>1300</b>	1.65	0.58	72.56	91.78	217.44	192.17
<b>1600</b>	1.52	0.97	53.67	40.46	167.19	60.10

La superficie específica aumenta considerablemente en muestras tratadas respecto a muestras sin tratar, en hasta dos órdenes de magnitud. Este incremento es mucho más acentuado en el caso de emplear Fe como catalizador, donde se consiguen valores hasta tres veces superiores a las muestras procesadas en idénticas condiciones tratadas con Ni.

Como se ha observado mediante microscopía electrónica y confirmado mediante DRX, la cristalinidad de las muestras aumenta con la temperatura máxima de pirólisis, sin embargo la superficie específica de los biocarbones disminuye, siguiendo la tendencia observada en los resultados de densidad. Esto puede ser explicado porque el volumen de poros aumenta con la temperatura, obteniéndose poros más grandes, acompañados de una disminución del número de poros estrechos, con lo cual la porosidad de la muestra en términos absolutos disminuye. Además, la eliminación de las partículas de catalizador de la estructura del carbón contribuye a la aparición de mesoporosidad en las muestras. Se ha obtenido un valor máximo de 370 m<sup>2</sup>/g para la muestra tratada con hierro empleando haya como precursor de carbón a 1000°C, la temperatura más baja estudiada a la cual se produce grafitización<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Se ha comprobado que a 850 °C, temperatura a la cual para muestras tratadas con hierro ya se ha iniciado el proceso de grafitización, los valores son más bajos y el ciclo de las curvas adsorción /desorción no se cierra completamente.

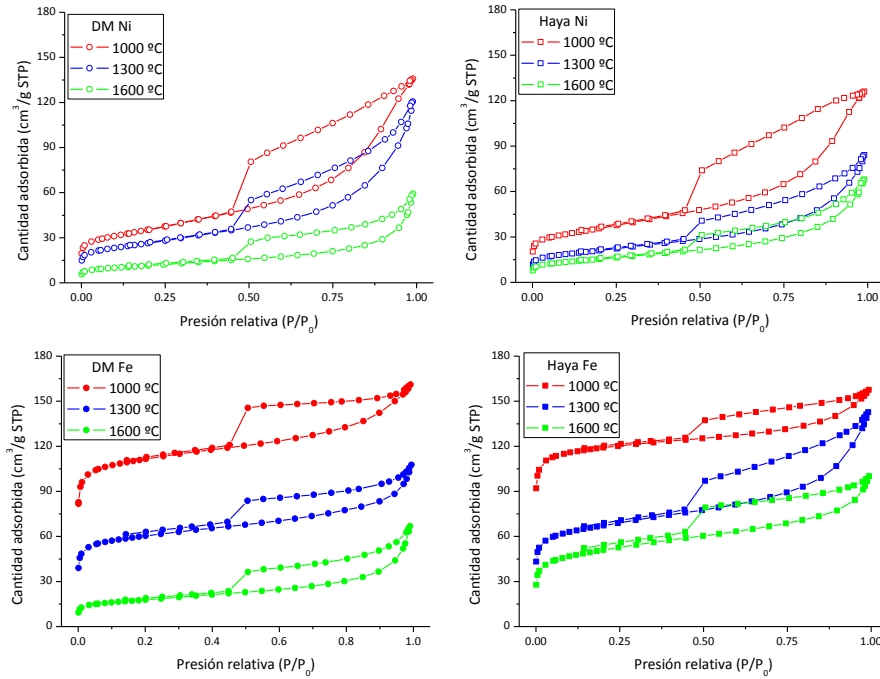
Hasta ahora, las diferencias en los resultados de la caracterización para muestras obtenidas en idénticas condiciones pero empleando distintos precursores de madera no han sido grandes, pero en la superficie específica sí se observa una diferencia remarcable entre los valores de muestras fabricadas a partir de haya y de DM, siendo los valores obtenidos para el haya más altos, probablemente debido a que la porosidad alineada, abierta e interconectada del precursor natural facilita el proceso de adsorción de moléculas de gas frente a las muestras de DM, donde las fibras de madera están prensadas y compactadas y la porosidad no presenta un alineamiento tan definido.

Las curvas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> frente a la presión relativa, obtenidas para muestras tratadas con catalizador tras su eliminación en función de la temperatura de pirólisis, están representadas en la figura 4.19. Las isothermas presentan un lazo de histéresis, tipo IV, que se inicia a presiones relativas intermedias ( $P/P_0 \sim 0.40$ ) y se cierra en  $P/P_0 = 1$  [22]. Estos ciclos son característicos de sólidos mesoporosos<sup>2</sup>, lo cual concuerda con lo observado en las micrografías SEM, en los cuales se produce adsorción en forma de multicapas. Por tanto, el análisis de estos resultados de fisorción nos muestra unos materiales de carbón con elevada área superficial y mesoporosidad interconectada, propiedades altamente deseables para su empleo como electrodos en sistemas de almacenamiento de energía.

Para el caso de biocarbones sin tratar, el ciclo de histéresis de las curvas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> no se cierra completamente y la forma de las curvas difiere de unas muestras a otras, siendo difícil establecer el tipo de curva al que pertenecen y la obtención de resultados fiables para determinar la tendencia de la superficie específica con la temperatura de pirólisis. No obstante, en la tabla 4.3 se han mostrado los valores experimentales obtenidos, donde se observa que todas las muestras presentan un área superficial inferior a 3 m<sup>2</sup>/g, una diferencia en hasta dos órdenes de magnitud respecto a muestras tratadas con Fe o Ni.

---

<sup>2</sup> La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño: macroporos, para poros superiores a 50 nm; mesoporos, entre 2 y 50 nm; y microporos, inferiores a 2 nm.



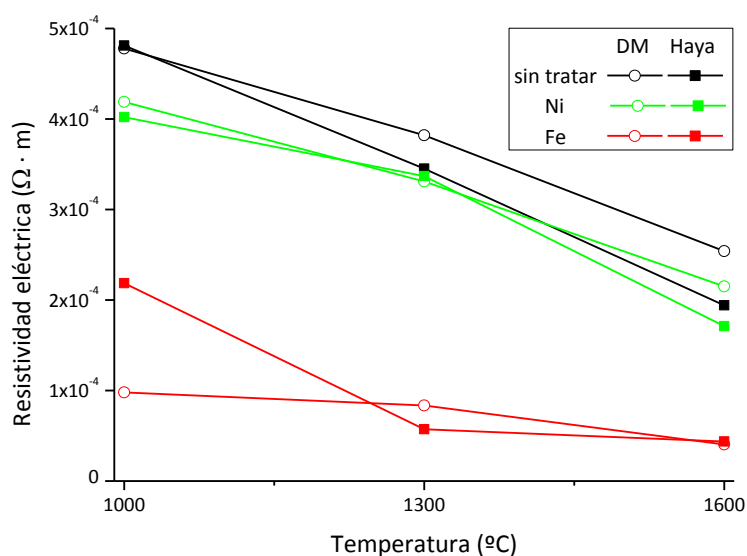
**Figura 4.19.** Isothermas de adsorción de nitrógeno de muestras tratadas con Ni (arriba) y con Fe (abajo) como catalizador a distintas temperaturas de pirólisis.

## 2.6. Caracterización eléctrica.

Los resultados de las medidas de resistividad eléctrica por el método de las cuatro puntas se muestran en la tabla 4.4. Se obtiene una disminución brusca de la resistividad eléctrica al aumentar la temperatura de pirólisis hasta 1000°C, y después continúa disminuyendo pero más ligeramente con el aumento de la temperatura, hasta 1600°C. Esto es debido probablemente al incremento de orden estructural en las muestras. Asimismo, la resistividad es suavemente menor en muestras tratadas respecto a muestras sin tratar, y menor en muestras tratadas con Fe que con Ni, lo cual puede confirmar que la conductividad eléctrica de las muestras de carbón está directamente relacionada con la cristalinidad y el orden estructural del carbón. En la figura 4.20 puede verse la representación gráfica de los valores obtenidos a una temperatura de pirólisis de 1000, 1300 y 1600°C.

**Tabla 4.4.** Valores obtenidos de resistividad eléctrica de biocarbones.

Resistividad eléctrica ( $10^{-4} \Omega \cdot m$ )						
	Sin catalizador		Tratados con Ni		Tratados con Fe	
T (°C)	Haya	DM	Haya	DM	Haya	DM
850	99.9	183	17.9	12.5	--	--
1000	4.81	4.78	4.02	4.19	2.19	0.979
1300	3.45	3.82	3.37	3.31	0.517	0.836
1500	1.88	2.76	1.60	2.47	0.528	0.995
1600	1.94	2.54	1.71	2.15	0.438	0.400

**Figura 4.20.** Valores de la resistividad eléctrica de biocarbones en función de la temperatura.

### 3. Conclusiones.

En este capítulo se han fabricado y caracterizado monolitos de biocarbón a partir de precursores vegetales naturales, realizando un estudio comparativo de las propiedades de las muestras obtenidas variando tres parámetros: la impregnación previa a la pirólisis de los precursores en disolución que contiene el metal de transición (Fe o Ni) que actúa como catalizador del proceso de grafitización, la temperatura de pirólisis (en el intervalo entre 600 y 1600°C) y el precursor de madera empleado (madera natural de haya o artificial de tableros de DM).

Se ha conseguido obtener con éxito carbones grafiticos porosos en presencia de uno de estos catalizadores mediante pirólisis, un método por el que se han obtenido biocarbones esencialmente amorfos sin tratamiento previo del precursor. El inicio de la

grafitización tiene lugar alrededor de 900°C para el caso de Ni, y a partir de 700°C para el caso del Fe, como ha sido determinado directamente mediante DSC e indirectamente mediante DRX y espectroscopía Raman. Por debajo de estas temperaturas las diferencias entre los monolitos de carbón obtenidos en presencia o ausencia de catalizador no son significativas.

Tras el proceso de pirólisis, las partículas metálicas remanentes aumentan su tamaño con el incremento de la temperatura máxima empleada en el caso de Ni, mientras que para el Fe el tamaño se mantiene prácticamente invariable.

El grado de cristalinidad en las muestras aumenta con la temperatura de pirólisis, sin embargo la superficie específica es mayor a las temperaturas más bajas, lo cual está relacionado con la aparición de mesoporosidad: el volumen de poros aumenta con la temperatura, obteniéndose poros más grandes al mismo tiempo que se produce un descenso en el número de poros pequeños.

Se han observado diferencias en el mecanismo de grafitización según el catalizador empleado. En el caso de Fe, se han observado mediante TEM láminas de grafeno que crecen y se curvan alrededor de las partículas globulares del catalizador, dejando nanoestructuras huecas de carbón parcialmente ordenado al eliminar el Fe del esqueleto del material. Este comportamiento es observado en todo el intervalo de temperaturas, sin observar diferencias de comportamiento al sobrepasar el punto de fusión del catalizador (1538 °C).

En el caso de Ni, en el intervalo 1000-1400°C se observa el mismo mecanismo de crecimiento: láminas de grafeno alrededor de las partículas de níquel, quedando nanoesferas huecas de carbón tras eliminar el catalizador. Para temperaturas por encima del punto de fusión de Ni (1453 °C), se han obtenido también estas nanoestructuras de carbón parcialmente ordenado, y además se observan cristales de grafito que presentan orden tridimensional, debido a la fusión de partículas de níquel se forman estos cristales de gran tamaño por un mecanismo de solución-reprecipitación.

La grafitización del carbón se ha producido en los dos precursores empleados, observándose la mayores diferencias entre éstos en la caracterización textural, siendo

mayor la porosidad y la superficie específica en muestras de haya, lo cual puede ser debido a la porosidad abierta e interconectada en la microestructura del precursor de partida que se mantiene en los biocarbones obtenidos.

Además, es destacable que la superficie específica, factor clave para el almacenamiento de energía en el material, es hasta tres veces superior en muestras tratadas con Fe que en muestras tratadas con Ni.

#### 4. Referencias.

1. Guo, Y.G., J.S. Hu, and L.J. Wan, *Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(15): p. 2878-2887.
2. Arico, A.S., et al., *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. *Nature Materials*, 2005. **4**(5): p. 366-377.
3. Kossyrev, P., *Carbon black supercapacitors employing thin electrodes*. *Journal of Power Sources*, 2012. **201**: p. 347-352.
4. Liu, M.C., et al., *Porous wood carbon monolith for high-performance supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2012. **60**: p. 443-448.
5. Ruiz, V., et al., *An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors*. *Carbon*, 2009. **47**(1): p. 195-200.
6. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. *Carbon*, 2001. **39**(6): p. 937-950.
7. Garcia-Gomez, A., et al., *Why Carbon Monoliths are Better Supercapacitor Electrodes than Compacted Pellets*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2010. **13**(8): p. A112-A114.
8. Byrne, C.E. and D.C. Nagle, *Cellulose derived composites - A new method for materials processing*. *Materials Research Innovations*, 1997. **1**(3): p. 137-144.
9. Byrne, C.E. and D.C. Nagle, *Carbonization of wood for advanced materials applications*. *Carbon*, 1997. **35**(2): p. 259-266.
10. Oya, A. and H. Marsh, *Phenomena of Catalytic Graphitization*. *Journal of Materials Science*, 1982. **17**(2): p. 309-322.

11. Greil, P., *Biomorphous ceramics from lignocellulosics*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(2): p. 105-118.
12. Sepulveda, R., et al., *Biomorphic SiC: applications as structural reinforcement*. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2005. **44**(5): p. 357-362.
13. Ehrburger, P., J. Lahaye, and E. Wozniak, *Effect of Carbonization on the Porosity of Beechwood*. Carbon, 1982. **20**(5): p. 433-439.
14. Krivoruchko, O.P. and V.I. Zaikovskii, *A new phenomenon involving the formation of liquid mobile metal-carbon particles in the low-temperature catalytic graphitisation of amorphous carbon by metallic Fe, Co and Ni*. Mendeleev Communications, 1998(3): p. 97-100.
15. Glatzel, S., Z. Schnepf, and C. Giordano, *From Paper to Structured Carbon Electrodes by Inkjet Printing*. Angewandte Chemie-International Edition, 2013. **52**(8): p. 2355-2358.
16. Byrne, C.E. and D.C. Nagle, *Carbonized wood monoliths - Characterization*. Carbon, 1997. **35**(2): p. 267-273.
17. Kercher, A.K. and D.C. Nagle, *Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis*. Carbon, 2003. **41**(1): p. 15-27.
18. Kercher, A.K. and D.C. Nagle, *Evaluation of carbonized medium-density fiberboard for electrical applications*. Carbon, 2002. **40**(8): p. 1321-1330.
19. Masters, K.J. and B. Mcenaney, *The Development of Structure and Microporosity in Cellulose Carbon*. Carbon, 1984. **22**(6): p. 595-601.
20. Oya, A., et al., *Formation of Mesopores in Phenolic Resin-Derived Carbon-Fiber by Catalytic Activation Using Cobalt*. Carbon, 1995. **33**(8): p. 1085-1090.
21. Kaarik, M., et al., *The effect of graphitization catalyst on the structure and porosity of SiC derived carbons*. Carbon, 2008. **46**(12): p. 1579-1587.
22. Condon, J., *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Vol. Chapter 1: An overview of Physisorption. 2006.





# CAPÍTULO 5

## **Deposición de capas finas nanoestructuradas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre carbones biomiméticos.**

### **1. Introducción.**

Las propiedades electroquímicas de los materiales carbonosos pueden ser mejoradas recubriéndolos con distintos materiales, particularmente óxidos metálicos que muestran propiedades deseables debido a su naturaleza semiconductor [1, 2]. En los capítulos 5 y 6 de este trabajo se explora la posibilidad de depositar óxidos de distintos metales (de niobio, de estaño y de hierro) en el interior de los poros de los sustratos carbonosos biomiméticos desarrollados en esta tesis, mediante la técnica de deposición química en fase vapor. La preparación de películas delgadas y nanoestructuras de óxidos metálicos reproducibles es el resultado de la optimización de los parámetros experimentales en los procesos de CVD.

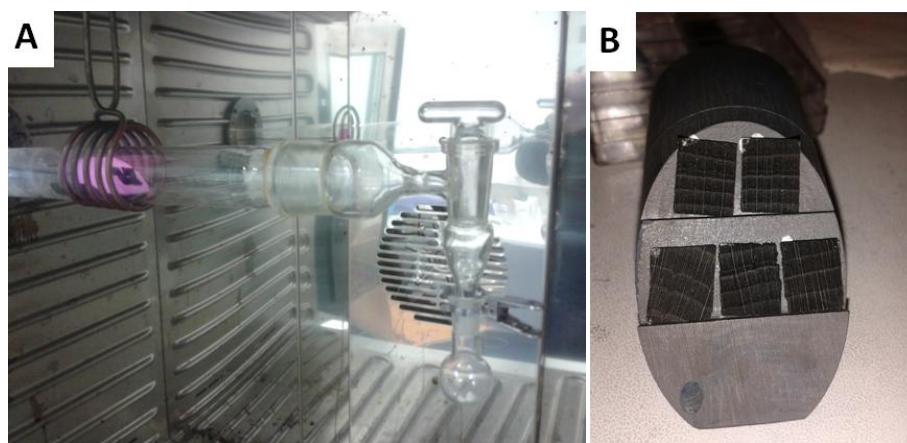
Estos capítulos comprenden los resultados de la fabricación y caracterización de los materiales compuestos de óxido metálico@BioC, así como la discusión de los mecanismos de crecimiento involucrados en ellos.

## 2. Procedimiento experimental.

Para la fabricación de muestras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{BioC}$ , se han utilizado como sustratos muestras de carbón con un tamaño de  $(10 \times 10 \times 1) \text{ mm}^3$ , de madera de haya, sin tratar y tratada con Ni, eliminado tras la pirólisis y antes de la deposición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Se realiza vacío en el sistema CVD y se calienta localmente la zona en la que se encuentran los sustratos, manteniendo a  $80^\circ\text{C}$  la cámara de trabajo, donde se encuentra el precursor de la fase gas,  $[\text{Nb}(\text{O}^i\text{Pr})_5]_2$ . Cuando los parámetros deseados son constantes, el flujo de precursor atraviesa el sistema y llega a la zona donde se encuentran los sustratos a elevada temperatura, fijándose  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre los biocarbones y eliminándose del medio de reacción el resto de compuestos volátiles (ver figura 5.1).

En los diferentes procesos de CVD se han mantenido fijos el tiempo de deposición (30 minutos), la presión en el sistema y la temperatura de trabajo de la cámara ( $80^\circ\text{C}$ ), y se ha variado la temperatura del sustrato:  $500$ ,  $600$ ,  $900$  y  $1000^\circ\text{C}$ , obteniéndose distintas fases de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en función de esta variable.

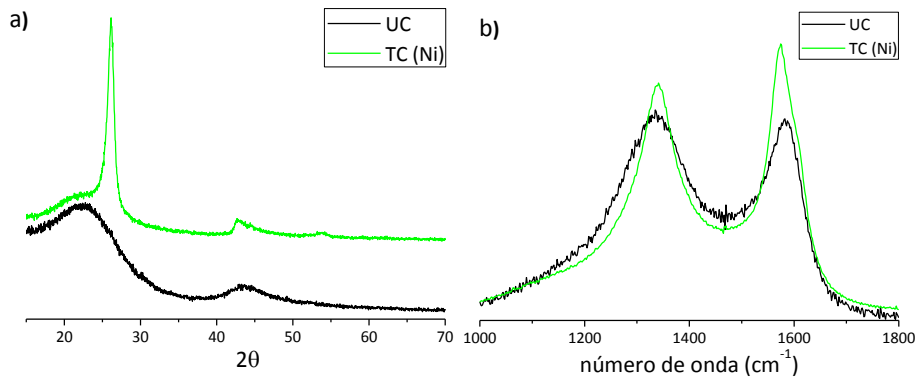


**Figura 5.1.** (a) Interior de la cámara de CVD, donde el precursor descompone sobre el sustrato que está a temperatura elevada. (b) Detalle del soporte de grafito donde se colocan los sustratos carbonosos.

## 3. Resultados y discusión.

Las diferencias en la caracterización mediante DRX y espectroscopía Raman de los carbonos empleados como sustratos, explicadas en detalle en el capítulo anterior, se resumen para los dos casos empleados en la figura 5.2. El diagrama de difracción de rayos X del sustrato tratado con níquel muestra el pico de grafito (0002) a un ángulo de

difracción de 26,6°, que no aparece en sustratos sin tratar. En los espectros Raman de la muestra tratada con Ni la banda G, debida a las vibraciones de red de grafito, es más alta y disminuye su anchura a media altura. Asimismo aumenta la relación entre la banda G (1580 cm<sup>-1</sup>) y la banda D<sub>1</sub> (1350 cm<sup>-1</sup>), debida a imperfecciones estructurales. Además, existe una gran diferencia entre la superficie específica del carbón tratado (~122 m<sup>2</sup>/g) y la del carbón sin tratar (~2 m<sup>2</sup>/g).

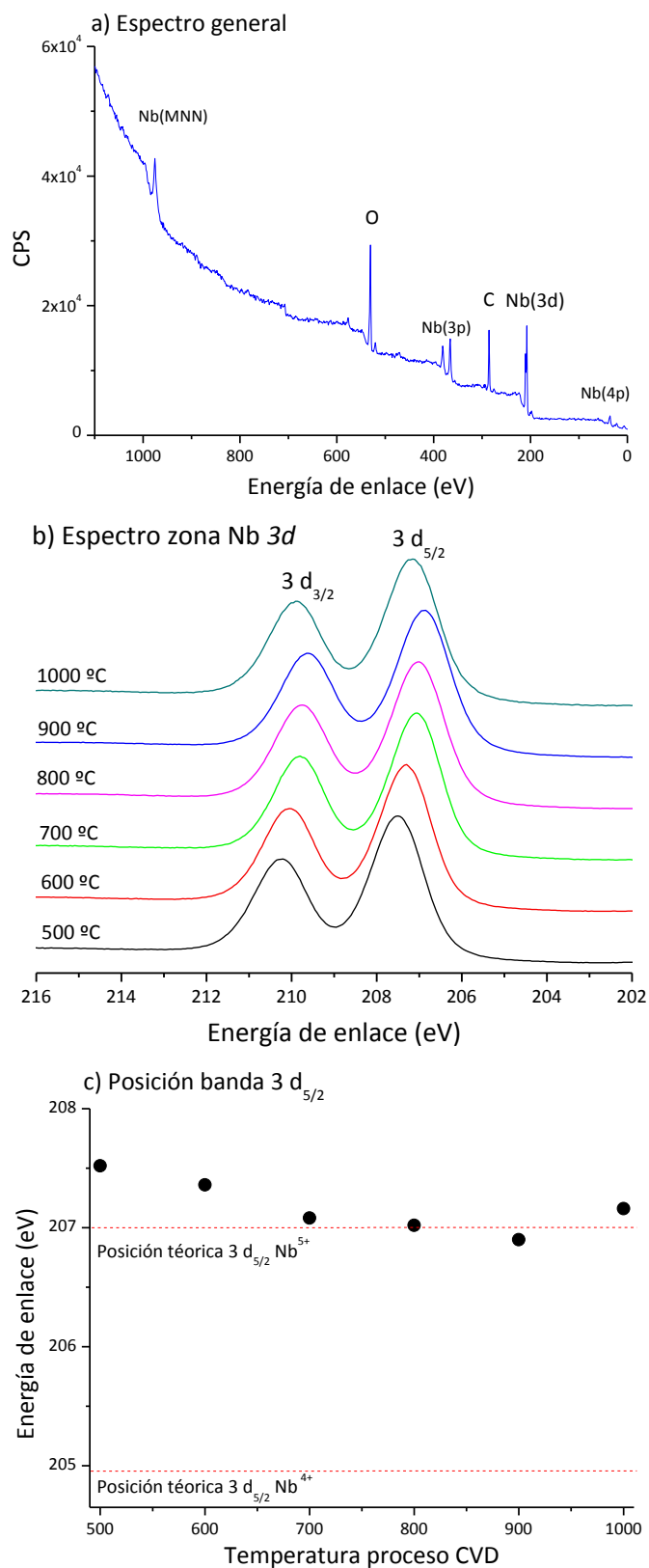


**Figura 5.2.** Caracterización de sustratos empleados para deposición de óxido de niobio mediante CVD: muestras pirolizadas a 1000 °C de haya sin tratar y haya tratada con Ni tras su eliminación. (a) Diagrama de difracción de Rayos X. (b) Espectros Raman.

### 3.1. Estado de oxidación de Nb.

Las capas finas de óxido de niobio depositadas a distintas temperaturas entre 500 y 1000°C, y a intervalos de 100°C, han sido evaluadas mediante XPS. Se ha obtenido el espectro general de las muestras, que nos proporciona los elementos presentes en la muestra, y el espectro de zona de Nb 3*d*, en el cual según la posición de los picos y la distancia entre ellos se determina el estado de oxidación de Nb de las capas finas depositadas. Los resultados se muestran en la figura 5.3.

El espectro general nos indica que la muestra contiene los elementos C, Nb y O. En los espectros de zona de Nb 3*d* se observa un doblete spin-órbita correspondiente a las energías de enlace de Nb 3*d*<sub>3/2</sub> y 3*d*<sub>5/2</sub>, cuyos máximos se distancian en todos los casos 2,8 eV. Atendiendo a la posición teórica del pico 3*d*<sub>5/2</sub> en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que se sitúa a 207,0 eV y a la distancia entre los dos picos [3] [4], que se corresponde con la obtenida experimentalmente, puede determinarse que solo hay presencia de Nb<sup>5+</sup> en las capas finas del intervalo de temperaturas estudiadas.



**Figura 5.3.** Espectros XPS a) general<sup>1</sup>, b) de zona de Nb 3d a distintas temperaturas (de 500 a 1000 °C) y c) posición del máximo del pico 3d<sub>5/2</sub> en función de la temperatura.

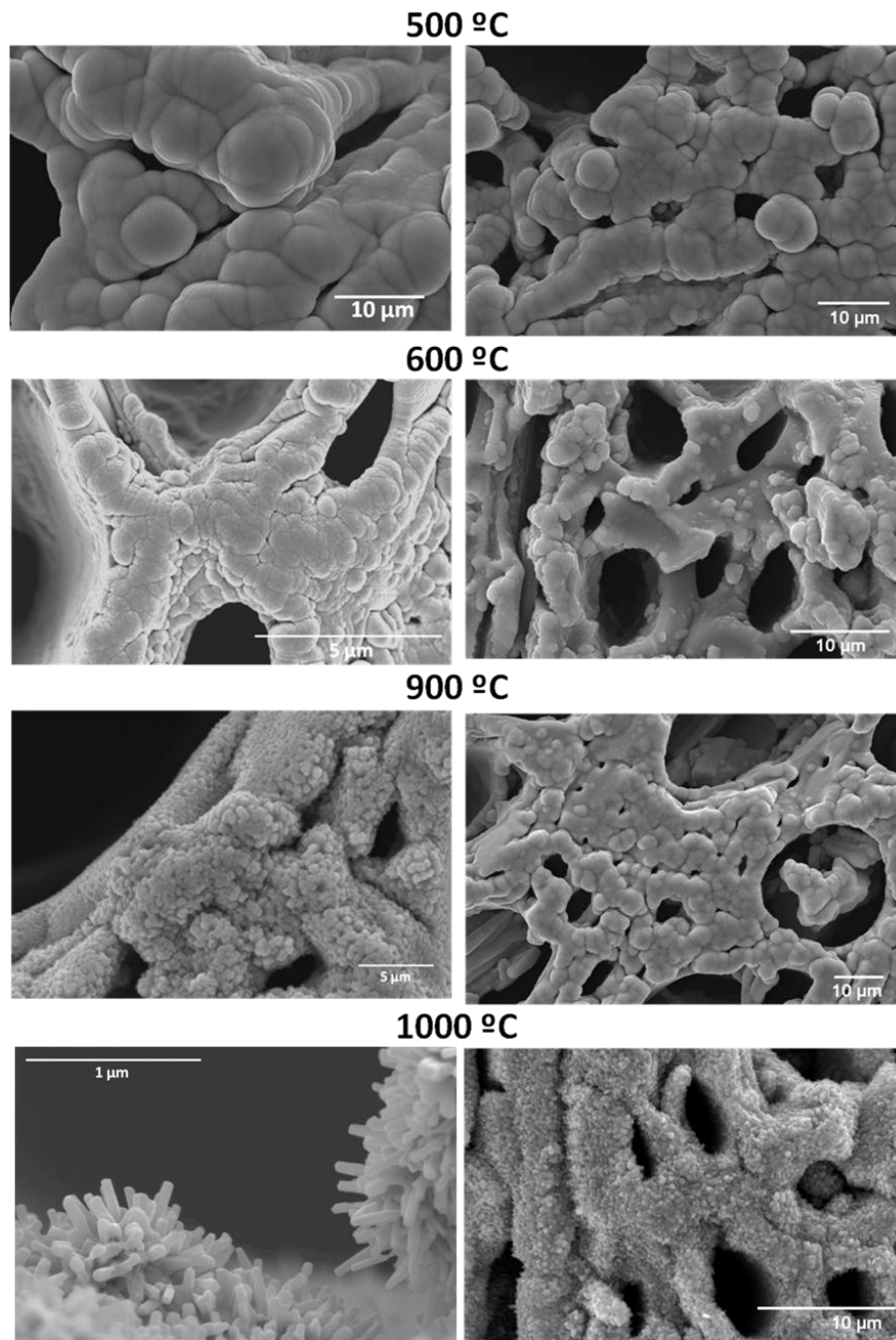
<sup>1</sup> Corresponde a la muestra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@TC(Ni) a una temperatura de CVD de 900°C, cuyo espectro general es representativo de todas las temperaturas estudiadas, en los que se identifican los elementos C, Nb y O.

Cualquier cambio en el enlace de un átomo que cambie la energía de ligadura de un electrón dará lugar a un desplazamiento del correspondiente pico en el espectro XPS. Como puede verse en la figura 5.3.c, la posición varía un máximo de  $\pm 0,5$  eV del valor teórico para Nb<sup>5+</sup>, y en todo el intervalo queda más alejada de la posición teórica de Nb<sup>4+</sup>. Las pequeñas variaciones respecto al valor teórico en la posición de los picos pueden atribuirse a la presencia de vacantes de oxígeno en la composición de las capas finas que hacen que la composición tenga ligeras modificaciones respecto a la estequiometría exacta.

### 3.2. Caracterización microestructural.

Mediante SEM se ha investigado la morfología y la microestructura de las capas depositadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a distintas temperaturas en los dos sustratos utilizados. Una micrografía representativa de cada muestra puede verse en la figura 5.4. La nueva fase presenta una cobertura homogénea y uniforme sobre la superficie porosa de los sustratos carbonosos. Se observa que estas capas finas son nanoestructuradas y presentan, para cada temperatura, la misma morfología en los dos sustratos empleados.

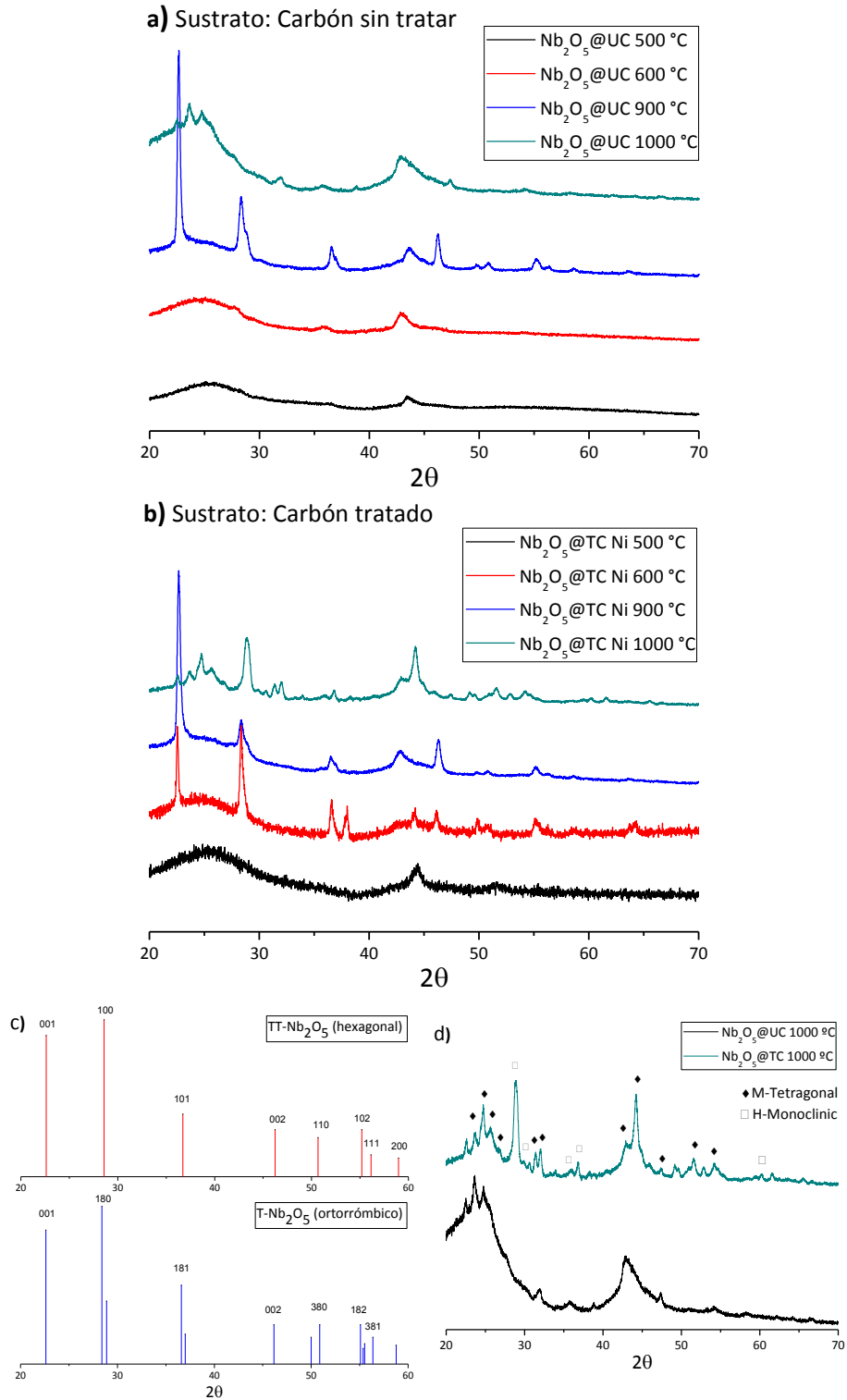
Como puede verse, el tamaño de grano y el aspecto de las capas dependen de la temperatura del sustrato durante el proceso CVD. La morfología de las capas hace pensar que su crecimiento se produce por el mecanismo de Volmer-Weber, mediante el crecimiento de “islas” tridimensionales de átomos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, debido a que las interacciones átomo-átomo de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> son más fuertes que entre los átomos y la superficie del sustrato. A temperaturas más bajas, las capas están formadas por granos de diámetro pequeño que tienen aspecto de pequeñas burbujas. Estas “burbujas” se van haciendo cada vez más grandes a medida que aumenta la temperatura del proceso. A 1000°C, se obtienen nanobarras o *nanorods* de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que son varillas con una longitud menor a 100 nm con una proporción entre sus dimensiones (longitud dividida por la anchura) entre 3 y 5.



**Figura 5.4.** Capas finas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositadas por CVD sobre carbones (izquierda) sin tratar y (derecha) tratados con níquel a diferentes temperaturas.

### 3.3. Cristalinidad y orden a largo alcance.

Las fases de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenidas a cada temperatura se han determinado mediante microdifracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante (GI-XRD). Los resultados se muestran en la figura 5.5.



**Figura 5.5.** Difractogramas de GI-XRD de capas finas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositadas a distintas temperaturas sobre (a) carbón sin tratar (b) carbón tratado con níquel. (c) Patrones de difracción para las fases TT- y T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . (d) Fases de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  identificadas a 1000 °C.

Aunque en las clasificaciones generales descritas en la bibliografía a partir de 500°C se forma la fase ortorrómbica  $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$  [5] [6] [4], los resultados indican que en nuestro caso a dicha temperatura se han formado películas amorfas del sustrato en CVD. A 600

y 900°C se han formado las fases pseudo-hexagonal *TT*- (JCPDS 28-0317) y la fase ortorrómbica *T*- (JCPDS 30-0873) respectivamente. Los difractogramas de estas fases son muy similares (ver patrones de difracción, figura 5.5.c), por lo que es difícil determinar si a 600°C la fase formada es pura o contiene ambas al exhibir muchos picos en común con *T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Algunos autores clasifican a la fase *TT*- como una modificación de la fase *T*- en la que existen vacantes de oxígeno en la estructura [7]. A 1000°C se han identificado los picos correspondientes a la fase tetragonal *M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* (JCPDS 30-0872) junto con algunos picos incipientes de la fase monoclinica *H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* (JCPDS 80-2493), como puede observarse en la figura 5.5.d, en la cual se observan diferencias entre los dos sustratos<sup>2</sup>. Dado que la deposición se ha realizado simultáneamente en el mismo proceso para cada temperatura sobre los dos sustratos, y que no existen diferencias morfológicas apreciables en SEM, podría pensarse que la fase depositada es la misma pero al presentar el sustrato carbonoso aspecto rugoso al realizar incidencia rasante la orientación cristalográfica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cambia y la intensidad relativa de sus picos de difracción varía.

El orden estructural de las capas depositadas, así como los posibles cambios en la estructura del biocarbón empleado como sustrato durante el proceso CVD, se han evaluado mediante espectroscopía Raman. Se ha comprobado mediante análisis de los espectros en el intervalo entre 1000 y 1800 cm<sup>-1</sup> que el orden en la estructura del carbón no se afecta por el proceso de deposición<sup>3</sup>, puesto que las bandas características del carbón no cambian tras este proceso a elevada temperatura.

Los enlaces entre niobio y oxígeno en cada fase de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se han caracterizado atendiendo al intervalo de números de onda entre 200 y 1050 cm<sup>-1</sup>. Los resultados se muestran en la figura 5.6, donde puede observarse que a una misma temperatura solo hay diferencias entre ambos sustratos en la intensidad relativa entre sus bandas. A temperaturas bajas, se observa una banda ancha entre 580 y 740 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a la distorsión entre los enlaces Nb-O-Nb en las estructuras octaédricas de NbO<sub>6</sub> [8] [9]. Esta banda se hace más intensa al aumentar la temperatura y la posición de su máximo

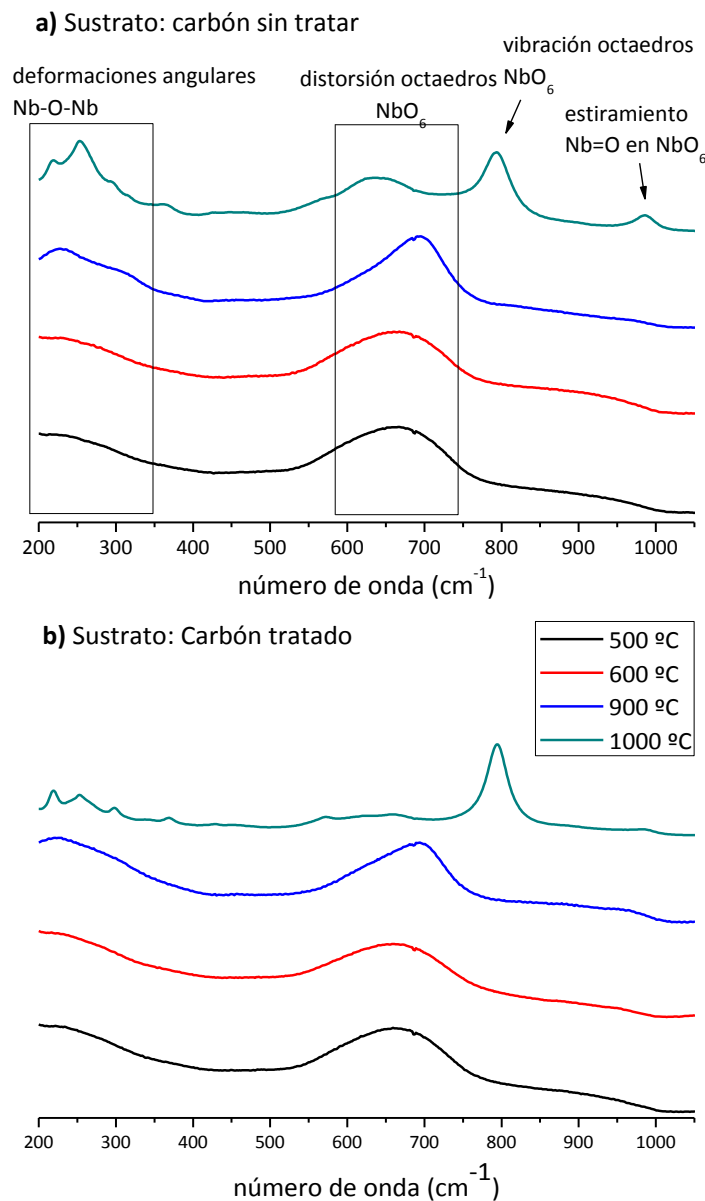
---

<sup>2</sup> El sistema CVD empleado trabaja a una temperatura máxima de 1000 °C, por lo que no se ha podido subir la temperatura para obtener la formación de la fase pura H-monoclinica.

<sup>3</sup> Los espectros en el intervalo entre 1000-1800 cm<sup>-1</sup> no se muestran aquí, pero en el capítulo 6 se muestra una figura en la que se comparan las bandas correspondientes a estructuras carbonosas antes y después de un proceso CVD a elevada temperatura.



se va desplazando ligeramente. Varios picos en el intervalo 180-350 cm<sup>-1</sup> aparecen a elevada temperatura, y corresponden a deformaciones angulares en Nb-O-Nb [8]. Además, a 1000°C aparece un pico intenso a ~830 cm<sup>-1</sup> que puede atribuirse a la vibración de las esquinas compartidas de los octaedros de NbO<sub>6</sub> en la estructura de *H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, y aparece un pequeño pico a ~990 cm<sup>-1</sup>, que se atribuye al estiramiento del enlace Nb=O debido a la fuerte distorsión de NbO<sub>6</sub> por tratamiento térmico a alta temperatura [7]. Otras bandas características son los modos de estiramiento de enlaces Nb=O (837 cm<sup>-1</sup>) y Nb-O (647 cm<sup>-1</sup>), atribuidas a estructuras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no cristalinas [10] que no se observan en los espectros obtenidos.



**Figura 5.6.** Espectros Raman de capas finas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositadas a distintas temperaturas sobre (a) carbón sin tratar (b) carbón tratado con níquel.

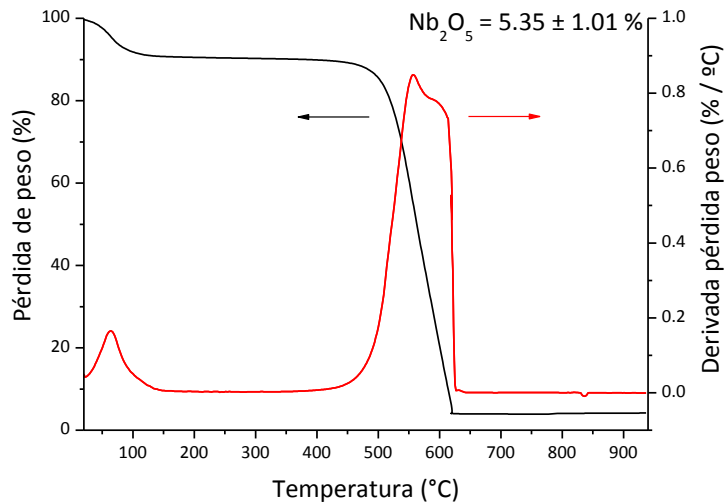
### 3.4. Contenido de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en los materiales Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC.

El contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respecto al peso total de la muestra se ha calculado mediante análisis termogravimétrico en aire. Esta estimación es interesante para calcular la influencia de esta fase adicional en las propiedades finales del material, para su empleo como electrodos en supercondensadores, como se discute en el capítulo 7.

Se ha pesado una cantidad de 10-11 mg de cada muestra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC procesada a distintas temperaturas (500, 600, 900, 1000 °C) y se ha realizado el TGA, empleando una rampa de temperatura de 20 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 950°C. En los distintos procesos CVD llevados a cabo se han mantenido invariables tanto la presión en el sistema como la temperatura del precursor, así como la duración de las deposiciones. De este modo, puede suponerse que la cantidad absoluta de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositada sobre los sustratos es constante. Los sustratos también tienen una superficie y un espesor uniforme, por lo que el porcentaje final de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> debe ser el mismo en las muestras obtenidas en los distintos procesos.

Los resultados se muestran en la figura 5.7, utilizando como ejemplo la muestra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@TC (Ni), procesada a una temperatura de CVD de 600°C, representativa de todas las muestras analizadas. En todas las muestras se observa una pérdida acentuada de peso entre 500 y 650°C debido a que el carbón se quema en aire, proceso que es fuertemente exotérmico, quedando la masa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (que tiene un punto de fusión de 1512°C) tras el proceso. Se ha estimado tras el análisis de los resultados obtenidos de las diferentes muestras, que el contenido en peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en las muestras es de un 5,35 ± 1,01 %.

Atendiendo a la derivada de la pérdida de peso, se observa un primer pico a 50-100°C correspondiente a la pérdida del agua adsorbida en las muestras, y en el intervalo 500-650°C se observa un primer pico más pronunciado a ~550°C seguido de otro pico a ~600°C, los cuales pueden atribuirse a carbón amorfo y a carbón parcialmente ordenado, respectivamente, que conforman la microestructura de los biocarbones tratados. Las diferentes formas estructurales del carbón presentan diferentes comportamientos frente a la oxidación: el carbón amorfo tiene una energía de activación más baja, oxidándose a partir de 500°C, mientras que las estructuras gráficas se oxidan a partir de 600-700°C, en función de su grado de ordenamiento [11, 12].



**Figura 5.7.** Pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura en las muestras Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC.

#### 4. Conclusiones.

Se ha depositado óxido de niobio mediante CVD a distintas temperaturas (500, 600, 900, 1000°C) empleando como sustratos del proceso biocarbones sin grafitizar y biocarbones parcialmente grafitizados empleando níquel como catalizador y tras su eliminación.

Se han conseguido depositar capas finas nanoestructuradas sobre la superficie porosa de los biocarbones, sin que se haya modificado el orden estructural de los mismos durante el proceso, obteniendo un recubrimiento homogéneo y uniforme del sustrato. Al aumentar la temperatura la rugosidad de las capas aumenta, pasando de obtener capas con pequeñas burbujas hasta obtener nanovarillas a 1000°C.

En todo el intervalo de temperaturas estudiado se ha depositado pentóxido de niobio, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el cual presenta distintos polimorfos en función de la temperatura. La cristalinidad y el orden estructural de las capas finas depositadas han aumentado con la temperatura, obteniendo capas amorfas a la temperatura más baja, y las fases TT-hexagonal, T-ortorrómbica y M-tetragonal a temperaturas más elevadas.

Se ha estimado la fracción en peso de la fase depositada por CVD en las muestras obtenidas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC, con objeto de evaluar su impacto en el comportamiento electroquímico del material, obteniendo un promedio del 5,35% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**5. Referencias.**

1. Henrich, V.E., Cox, P.A., *The surface science of metal oxides*. 1996: Cambridge University Press.
2. Hochbaum, A.I. and P.D. Yang, *Semiconductor Nanowires for Energy Conversion*. Chemical Reviews, 2010. **110**(1): p. 527-546.
3. Wagner, C.D., Gale, L.H., Raymond, R.H., *Two Dimensional chemical state plots: A standardized data set for use in identifying chemical states by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 1979. **51**(4): p. 17.
4. Romero, R., et al., *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films obtained by chemical spray pyrolysis*. Surface and Interface Analysis, 2004. **36**(8): p. 888-891.
5. Kodama, R., et al., *Electrochemical and in situ XAFS-XRD investigation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for rechargeable lithium batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(3): p. A583-A588.
6. Zhao, Y., et al., *Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocrystals with an Active TT (001) Surface*. Angewandte Chemie-International Edition, 2012. **51**(16): p. 3846-3849.
7. Nowak, I. and M. Ziolk, *Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis*. Chemical Reviews, 1999. **99**(12): p. 3603-3624.
8. Ikeya, T. and M. Senna, *Change in the Structure of Niobium Pentoxide Due to Mechanical and Thermal Treatments*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **105**(3): p. 243-250.
9. Huang, B.X., et al., *Characterization of oxides on niobium by Raman and infrared spectroscopy*. Electrochimica Acta, 1999. **44**(15): p. 2571-2577.
10. Jehng, J.M. and I.E. Wachs, *Structural Chemistry and Raman-Spectra of Niobium Oxides*. Chemistry of Materials, 1991. **3**(1): p. 100-107.
11. Datsyuk, V., et al., *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 833-840.

12. Schonfelder, R., et al., *On the merits of Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis to asses carbon nanotube structural modifications.* Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2012. **106**(4): p. 843-852.



# CAPÍTULO 6

## **Deposición de nanoestructuras 1D y heteroestructuras sobre carbones biomiméticos.**

### **1. Introducción.**

En este capítulo, al igual que en el anterior, se han utilizado los carbones biomiméticos como sustratos en los procesos de CVD para depositar en ellos óxido de estaño, y heteroestructuras de óxido de estaño combinado con óxido de hierro mediante dos procesos consecutivos de CVD, con objeto de recubrir los biocarbones y obtener materiales compuestos, mejorando sus propiedades para su empleo como electrodos de supercondensadores. De acuerdo a los modelos de crecimiento de películas delgadas, nanoestructuras 1D y heteroestructuras descritos en el capítulo de antecedentes de este trabajo, se han variado algunas condiciones experimentales en los procesos, así como el biocarbón empleado como sustrato, para estudiar su influencia en la microestructura final y por lo tanto, en el comportamiento electroquímico del material.

## 2. Procedimiento experimental.

### 2.1. Síntesis de nanohilos / capas finas.

Para los procesos de deposición de nanoestructuras de SnO<sub>2</sub> mediante CVD se han utilizado como sustratos muestras de carbón obtenidas a partir de madera de haya, sin tratar, tratada con Ni durante la pirólisis y tras la eliminación de las partículas de catalizador, y tratada con Fe. En el caso de los sustratos pirolizados en presencia de Fe, se han usado tanto recién pirolizados (y por tanto con presencia de nanopartículas en su estructura) como tras la eliminación del Fe en medio ácido, para estudiar el posible efecto de la presencia de Fe en el sustrato inicial en el crecimiento de los nanohilos y capas finas de SnO<sub>2</sub>.

El crecimiento anisotrópico de nanohilos en nuestro caso es un proceso catalizado por partículas de oro. Para ello, se ha depositado una película (inferior a 5 nm) de oro sobre las muestras de carbón poroso, mediante *sputtering* durante 25 segundos, y se han colocado los sustratos sobre un soporte de grafito en el interior de un tubo de cuarzo en el que se realiza bajo vacío, calentado mediante inducción a 750°C durante los procesos<sup>1</sup>, con la porosidad de los monolitos de carbón orientada en la dirección en la que el flujo de precursor va a atravesar el sistema durante el proceso. Las nanopartículas de oro que quedan en el sustrato tras el proceso de *sputtering* están en estado líquido a la temperatura a la que se produce la deposición por CVD, lo que provoca una adsorción preferencial del precursor sobre las gotas de Au, actuando como plantillas para el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales. El precursor empleado es volátil a temperatura ambiente por lo que no es necesario calentar la cámara de trabajo.

La principal ventaja de sintetizar nanohilos de SnO<sub>2</sub> mediante CVD es el control de sus dimensiones (diámetro y longitud). En los diferentes procesos, además del sustrato carbonoso empleado, se ha estudiado la influencia de la duración del proceso, que ha variado de 10 a 30 minutos de deposición, y la presencia o ausencia de catalizador Au en los sustratos.

---

<sup>1</sup> A diferencia del caso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en este caso no se ha estudiado la temperatura como variable del proceso puesto que el crecimiento de estructuras unidimensionales de SnO<sub>2</sub> se produce en el intervalo 550 - 850 ° C (Mathur, Barth et al. 2005).



## 2.2. Síntesis de heteroestructuras.

Para la formación de heteroestructuras, se van a utilizar como sustratos de un segundo proceso de CVD sustratos pirolizados en presencia de Fe, antes y tras la eliminación de las nanopartículas metálicas de la estructura, en los que ya se han depositado nanohilos de SnO<sub>2</sub> en un primer proceso CVD. Los sustratos utilizados se van a denominar SnO<sub>2</sub>@TC (Fe elim) y SnO<sub>2</sub>@TC (Fe sin elim).

Así, se ha depositado Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre los sustratos de carbón gráfiticos tratados con Fe (tanto eliminado como sin eliminar) que ya contienen NW de SnO<sub>2</sub> mediante un segundo proceso CVD, sin añadir partículas de Au en este caso, calentando los sustratos<sup>2</sup> a 500 °C y manteniendo la temperatura de la cámara de trabajo a 80 °C, y se ha variado el tiempo de deposición de los mismos, de 6 a 8 minutos, para estudiar su influencia en el recubrimiento.

El objetivo de sintetizar heteroestructuras coaxiales SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*core/shell*) es mejorar las propiedades del material para su empleo como electrodo de supercondensadores. Gracias a esta configuración final, se pretende prevenir la formación de agregados de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, uno de los principales problemas que presenta para su uso en aplicaciones electroquímicas [1].

## 3. Muestras SnO<sub>2</sub>@BioC. Resultados y discusión.

### 3.1. Caracterización microestructural.

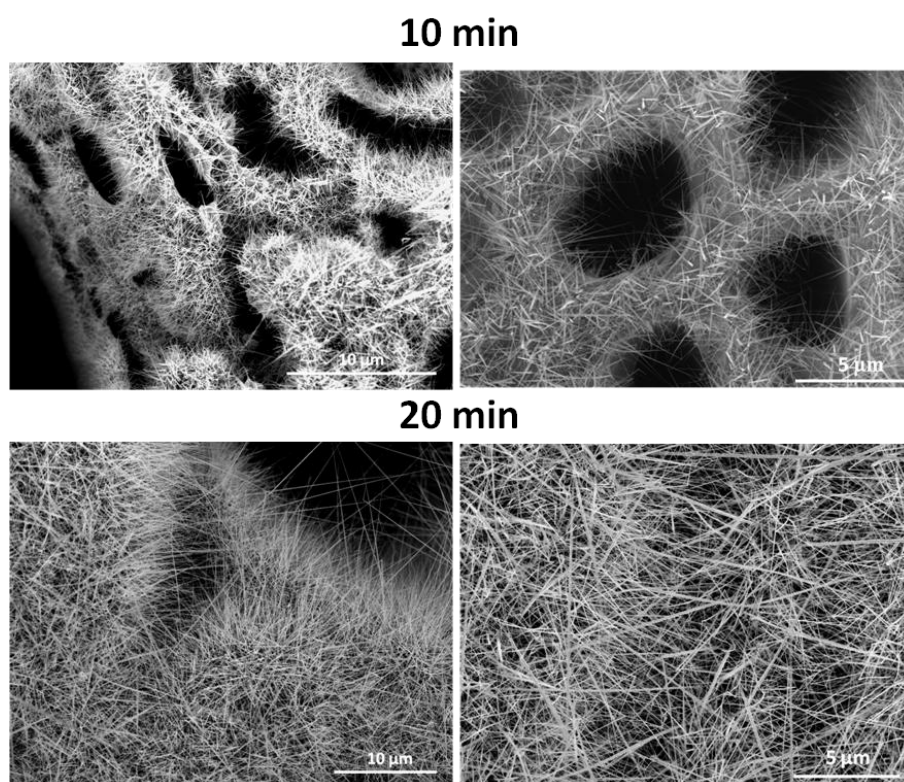
La morfología y la microestructura de los óxidos metálicos depositados han sido estudiadas mediante SEM y TEM. El catalizador responsable del crecimiento de las nanoestructuras se ha determinado mediante TEM equipado con microanálisis EDS.

En sustratos en los que se ha depositado Au previamente por sputtering, se observa mediante SEM que han crecido nanowires de SnO<sub>2</sub> en los biocarbones porosos, independientemente del sustrato empleado. Siguiendo el modelo de crecimiento VLS,

---

<sup>2</sup> El óxido de hierro que se forma se controla por la temperatura del sustrato utilizada durante el proceso. Sin embargo, en este caso solo se han elegido los parámetros adecuados para depositar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en nanoestructuras de SnO<sub>2</sub> 1D, con el fin de crear nuevas heteroestructuras 1D para la aplicación perseguida, y comparar su comportamiento electroquímico con el de las muestras antes de la segunda deposición (nanowires vs. heteroestructuras).

se ha comprobado mediante las micrografías que el diámetro de los NW viene definido por el tamaño de partículas de catalizador, y la longitud de los mismos por el tiempo de deposición, de forma que al aumentar el tiempo de deposición se obtienen nanohilos más largos. Esto se ilustra en la figura 6.1 utilizando como ejemplo la muestra  $\text{SnO}_2@UC$ . Según este mecanismo de crecimiento, la cantidad de partículas de catalizador define la cantidad de NW formados, la cual en nuestro caso constante dado que en todos los procesos se han depositado las partículas de Au en idénticas condiciones.



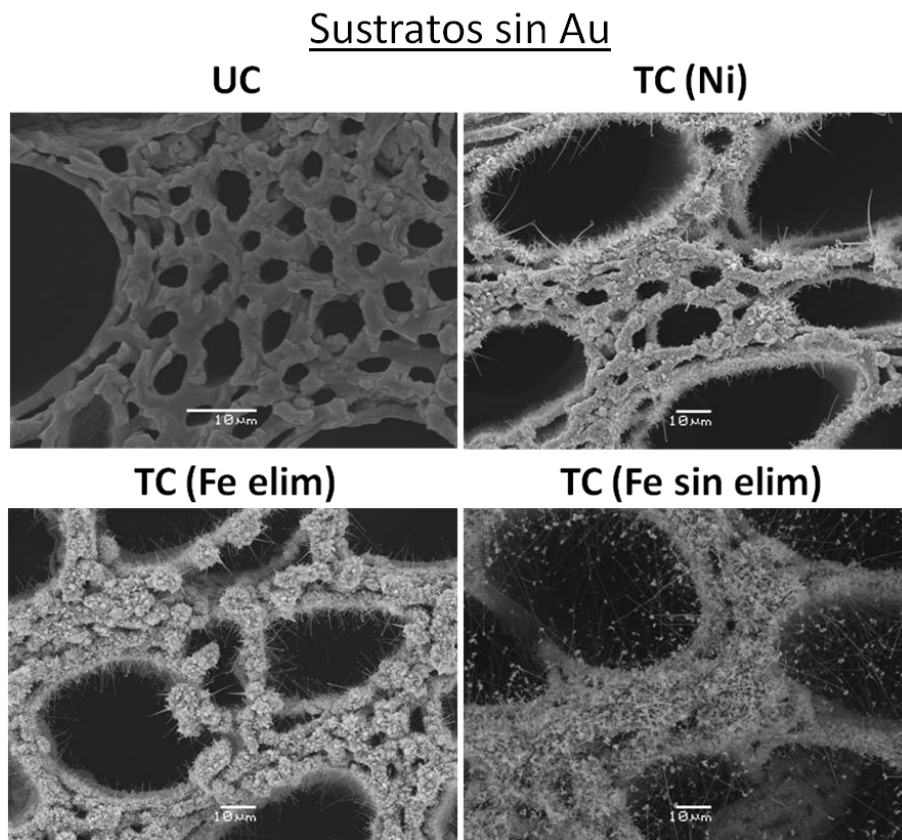
**Figura 6.1.** Nanowires de  $\text{SnO}_2$  crecidos sobre sustratos de carbón poroso sin tratar con Au depositado mediante sputtering, que con el tiempo del proceso CVD aumentan su longitud y mantienen su diámetro.

Sin adición de Au, el comportamiento esperado de acuerdo a los modelos descritos sería la formación películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  sobre la superficie del sustrato. Esto ocurre utilizando UC como sustrato. Sin embargo, en los sustratos en los que se ha empleado un metal de transición para grafitizar el carbón, se observa crecimiento de nanohilos en los sustratos, aunque en menor densidad que cuando se añade Au, lo que hace pensar que esto se debe a que estos metales, que ya actuaron como catalizadores en el proceso de grafitización del biocarbón, no han sido eliminados completamente del esqueleto de los mismos y han actuado también como catalizadores en este proceso. Por ello, se han

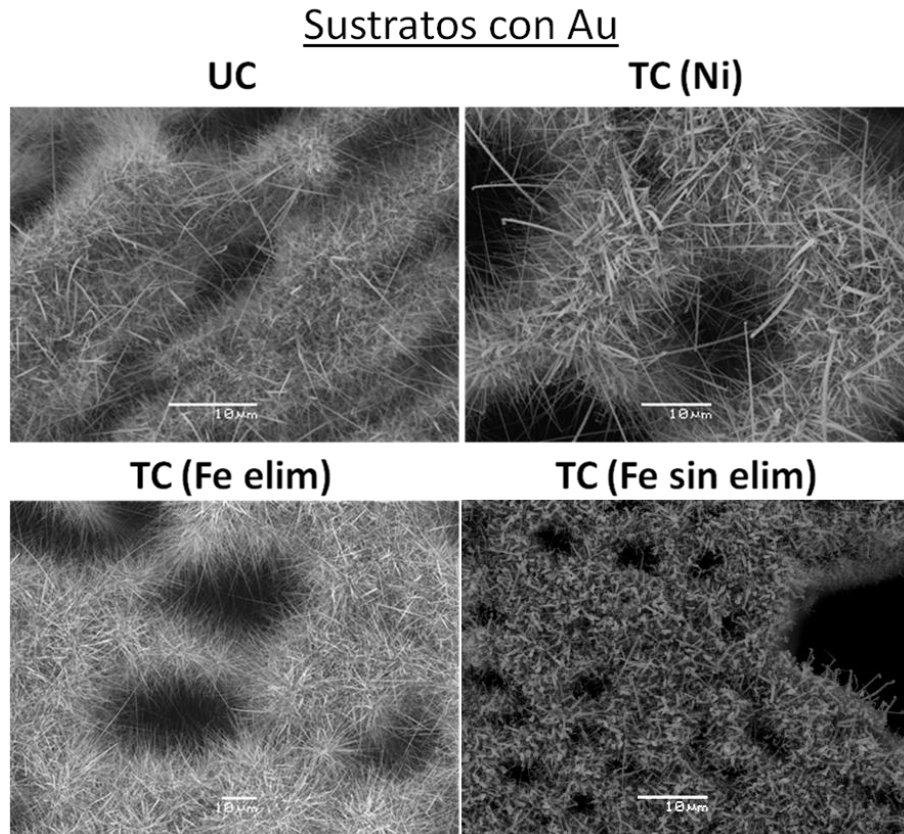
utilizado sustratos a los que no se ha eliminado Fe de la estructura para confirmar que las nanoestructuras 1D crecen a partir del catalizador de la grafitización, puesto que la cantidad de NW formados es mucho mayor si éste no es eliminado.

En la figura 6.2 se muestran estas imágenes, y en la figura 6.3 los sustratos a los que se ha añadido Au, para procesos de CVD de 30 minutos, en los que se observa que en todos los casos han crecido NW similares en diámetro y longitud.

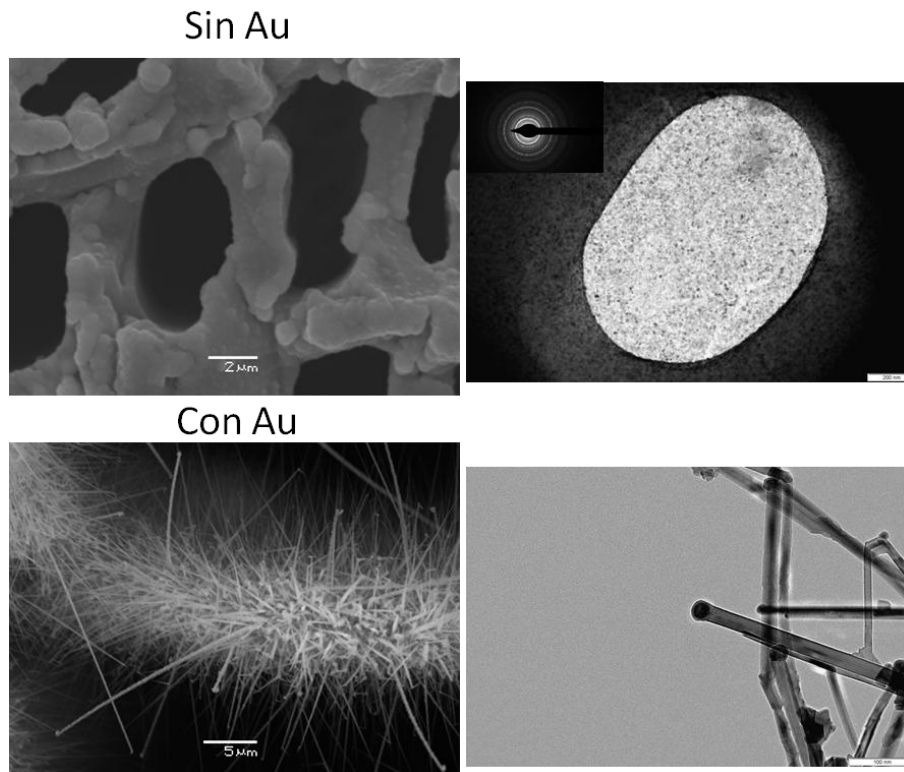
En el caso en que no se añade Au en biocarbones sin tratar, mediante TEM se ha confirmado que sobre la muestra se ha depositado una película delgada de SnO<sub>2</sub>. Cuando se ha añadido Au, éste actúa como responsable del crecimiento 1D, según el mecanismo descrito por Wagner en 1964 [2]. En la figura 6.4 se muestran estas diferencias. En las micrografías de TEM, y en las de SEM a mayores aumentos, puede observarse que en la punta de los nanowires de SnO<sub>2</sub> permanece el catalizador a partir del cual han crecido.



**Figura 6.2.** Micrografías SEM de SnO<sub>2</sub> depositado mediante CVD en los diferentes sustratos, sin emplear Au como catalizador del proceso.

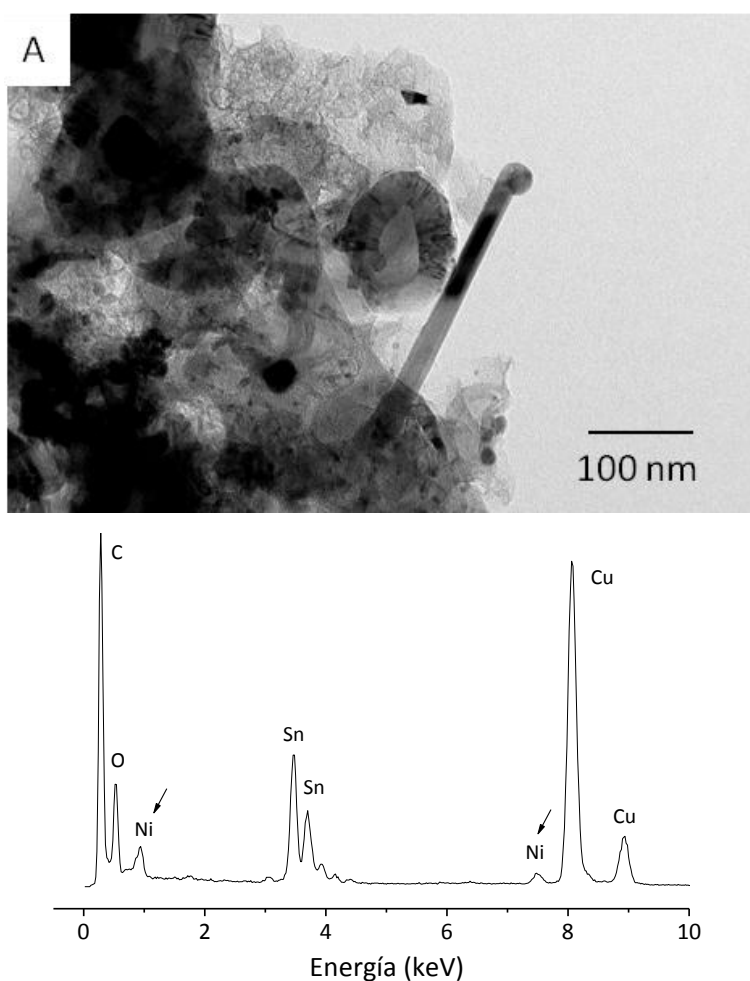


**Figura 6.3.** Micrografías SEM de SnO<sub>2</sub> depositado mediante CVD en los diferentes sustratos, empleando Au como catalizador del proceso.



**Figura 6.4.** Imágenes obtenidas mediante SEM (izquierda) y TEM (derecha) de muestras SnO<sub>2</sub>@UC obtenidas con y sin adición de Au al sustrato antes del proceso de CVD.

Para el caso de biocarbones grafitizados sin Au añadido, mediante microanálisis se han obtenido los espectros EDS, y se han identificado a los catalizadores de la grafitización como los catalizadores responsables del crecimiento unidireccional en los sustratos. Esto se muestra en la figura 6.5, donde además de los nanohilos de SnO<sub>2</sub>, en las micrografías pueden observarse las láminas de carbón parcialmente ordenado curvadas que se forman durante el proceso de grafitización de los sustratos a esta temperatura de pirólisis (descritas en el capítulo 4).



**Figura 6.5.** Micrografía TEM de SnO<sub>2</sub>@TC (Ni) sin Au como catalizador, acompañada de su espectro EDS en la zona de la punta del catalizador<sup>3</sup>, donde se identifica Ni como el elemento responsable del crecimiento de estructuras 1D.

### 3.2. Cristalinidad y orden a largo alcance.

Se ha realizado DRX para las muestras depositadas sobre los distintos sustratos, con y sin adición de Au, a distintos tiempos de deposición. La intensidad de la señal de SnO<sub>2</sub>

<sup>3</sup> En el espectro se identifican, además de Ni como catalizador, los elementos C, Sn y O que componen la muestra, y Cu procedente de la rejilla empleada como soporte para la muestra de TEM.

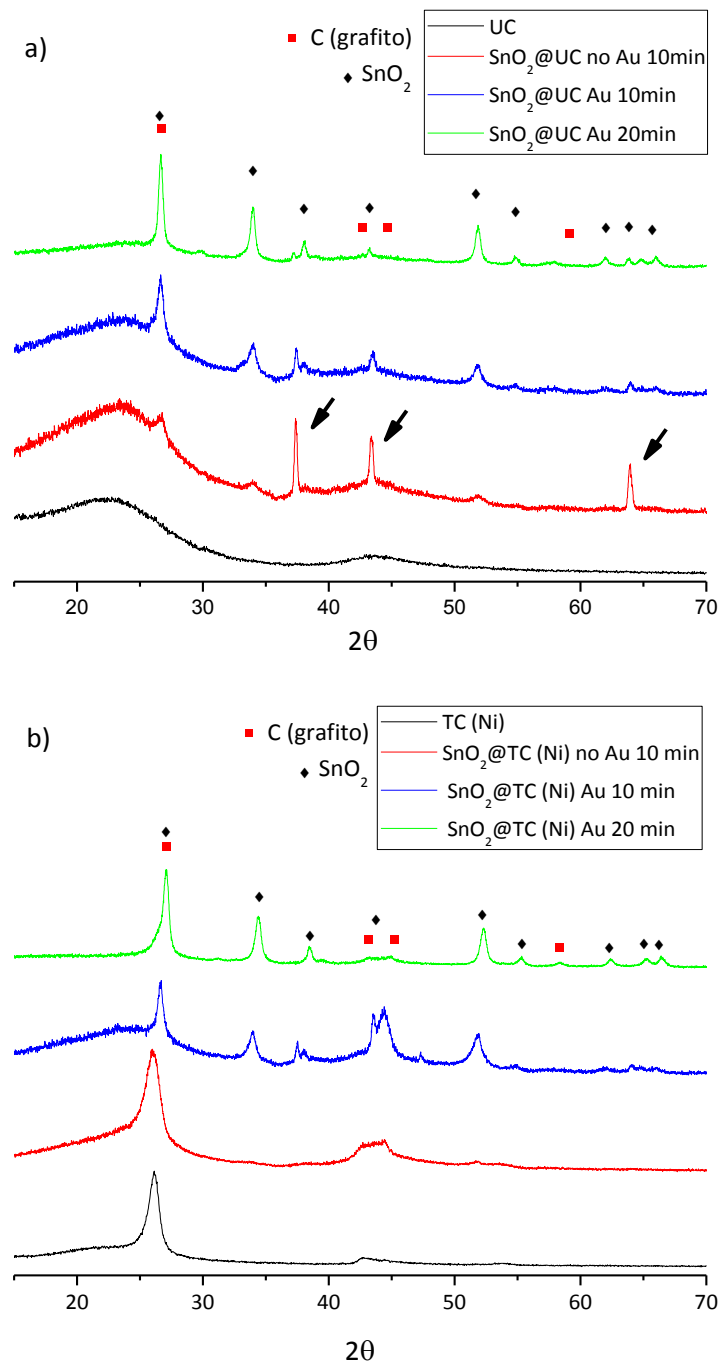
es mayor cuando el tiempo de deposición aumenta, debido a que los NW formados son más largos y por lo tanto hay una mayor cantidad de esta fase cristalina en las muestras. Esto se ilustra con los ejemplos para el sustrato UC y para TC (Ni) en la figura 6.6. En estos difractogramas, el pico más intenso de carbono, atribuido a la reflexión (0002) del grafito, se encuentra en el mismo ángulo que el pico más intenso de SnO<sub>2</sub>, el de la reflexión (110), a 26,6°, pero los sustratos de carbón tratados y sin tratar se pueden distinguir por el ruido de fondo que aparece en los difractogramas de las muestras no tratadas en las mismas condiciones de CVD, debido al carácter amorfo del sustrato, sobre todo a tiempos de deposición más bajos.

Para 10 minutos de deposición, en el caso de no añadir Au, las capas finas de SnO<sub>2</sub> formadas son poco cristalinas, por lo que en el caso de TC (Ni) en el difractograma apenas se observan diferencias respecto al del sustrato, debido a que la cristalinidad del sustrato es mayor que la de la fase adicional. En el caso de UC, se observa que la intensidad relativa de los picos de SnO<sub>2</sub> cambia, siendo más intensas las reflexiones (200), (210), (112) que las reflexiones (110), (101), (211) como en el resto de los casos. Esto se atribuye a las diferencias en la microestructura entre las capas finas y los nanohilos formados.

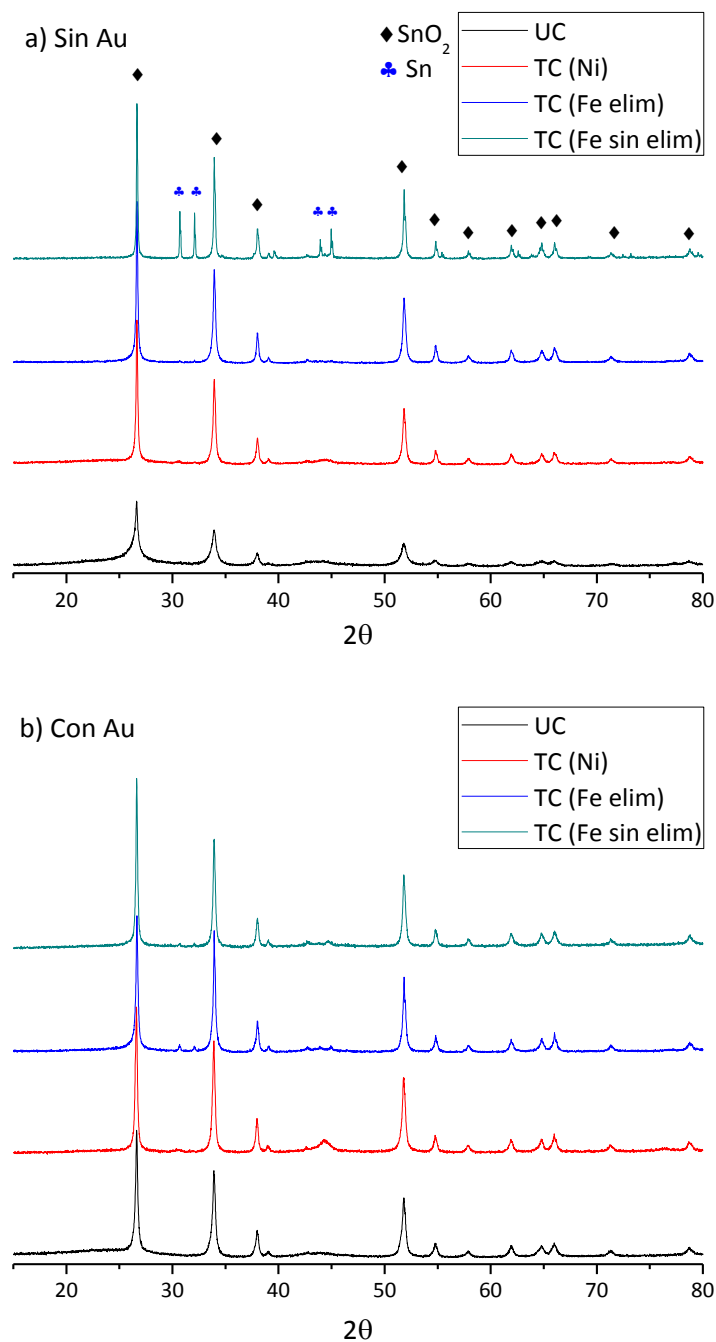
Para el estudio de las propiedades cristalográficas de la nueva fase depositada se ha empleado GI-XRD, para eliminar de esta forma la contribución de la señal de los sustratos en el difractograma. Así, para procesos CVD de la misma duración, 30 minutos, los resultados se muestran en la figura 6.7, de la que puede concluirse lo siguiente:

- En el caso de sustratos sin Au, para el sustrato UC, debido a que se forman películas delgadas sobre el sustrato y no NW las muestras son menos cristalinas. En el caso de los sustratos TC (Ni) y TC (Fe elim), se forman NW a partir de los catalizadores remanentes, con la misma microestructura que los crecidos a partir de Au, como puede verse comparando los espectros en la figura, y ya había sido observado mediante SEM. Para el caso de TC (Fe sin elim), además de los picos correspondientes al SnO<sub>2</sub> en su estructura casiterita (JCPDS 041-1445), se identifican los picos correspondientes al Sn metálico (JCPDS 086-2285). Podría

ser debido a que una pequeña parte de  $\text{SnO}_2$  se reduce a elevada temperatura a Sn elemental.



**Figura 6.6.** Diagramas de Rayos X para muestras a distintos tiempos de CVD, empleando como sustratos a) carbón sin tratar y b) carbón tratado con Ni tras su eliminación. Las flechas marcan las diferencias en la intensidad relativa de los picos de  $\text{SnO}_2$  en el caso de formación de películas delgadas.

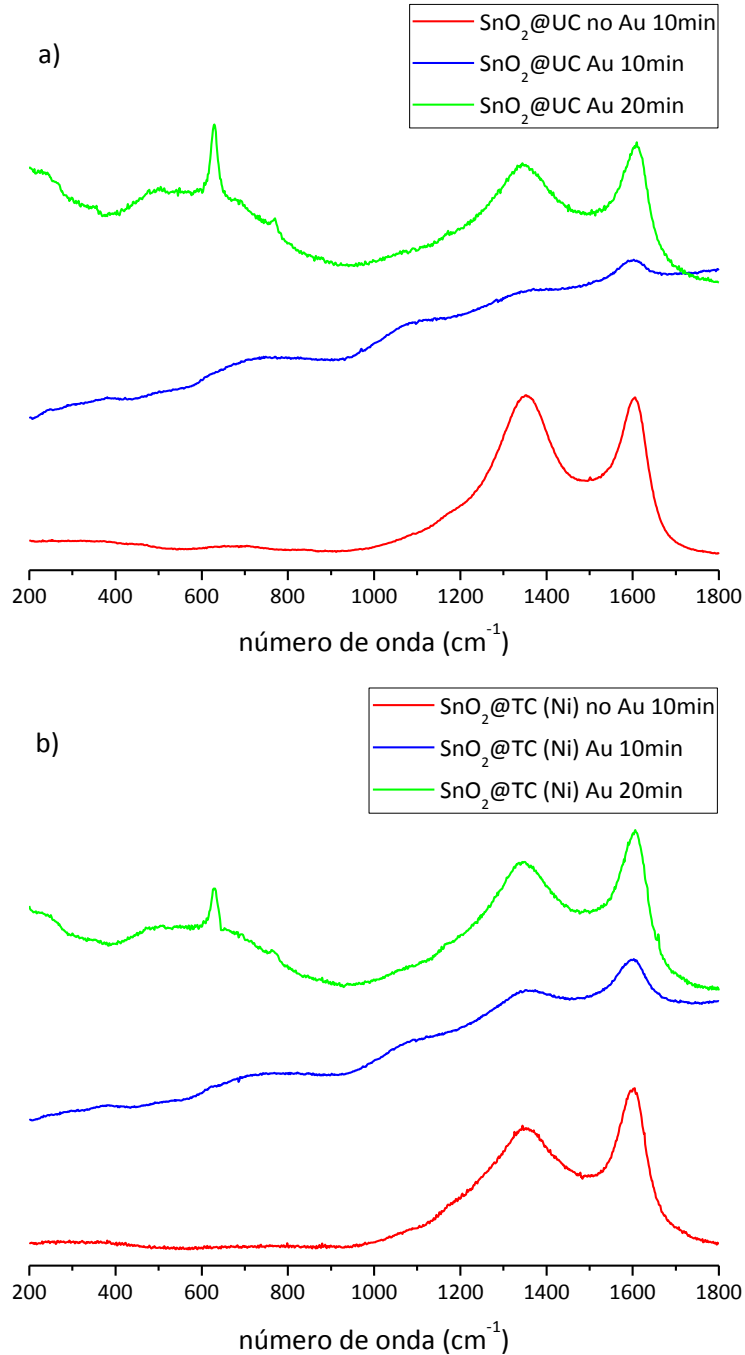


**Figura 6.7.** Diagramas de GI-XRD para deposiciones de  $\text{SnO}_2$  durante 30 minutos en los distintos sustratos empleados a) sin Au, b) con Au.

- En el caso de sustratos con Au, los difractogramas son similares en todas las muestras, lo que confirma la formación de NW en todos los casos. La intensidad de los picos es ligeramente inferior en el caso de UC, lo cual podría atribuirse a que en estas muestras la densidad de nanohilos es menor debido a que en el resto de sustratos el crecimiento anisotrópico no se produce solo por las partículas de Au, sino también por las partículas de los catalizadores de la grafitización presentes en el esqueleto de biocarbón.



Se ha evaluado el orden estructural de las capas depositadas, así como los posibles cambios en la estructura del biocarbón empleado como sustrato durante el proceso CVD, mediante espectroscopía Raman.



**Figura 6.8.** Espectros Raman para muestras a distintos tiempos de CVD, empleando como sustratos a) carbón sin tratar y b) carbón tratado con Ni tras su eliminación.

En la figura 6.8 se representan los espectros en el intervalo de número de onda entre 200 y 1800 cm<sup>-1</sup>, para muestras empleando diferentes tiempos de deposición de CVD,

utilizando como sustratos UC y TC (Ni). En primer lugar se han estudiado las bandas atribuidas al carbón atendiendo al intervalo entre 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$  [3, 4], donde se observa que la intensidad relativa entre las bandas G (1580  $\text{cm}^{-1}$ ) y D<sub>1</sub> (1350  $\text{cm}^{-1}$ ) no cambia con el proceso de CVD, la estructura carbonosa es la misma antes y después del proceso de deposición a elevada temperatura. Los análisis de DRX y Raman de las diferentes muestras sugieren que no existen interacción química entre los sustratos y el precursor de CVD.

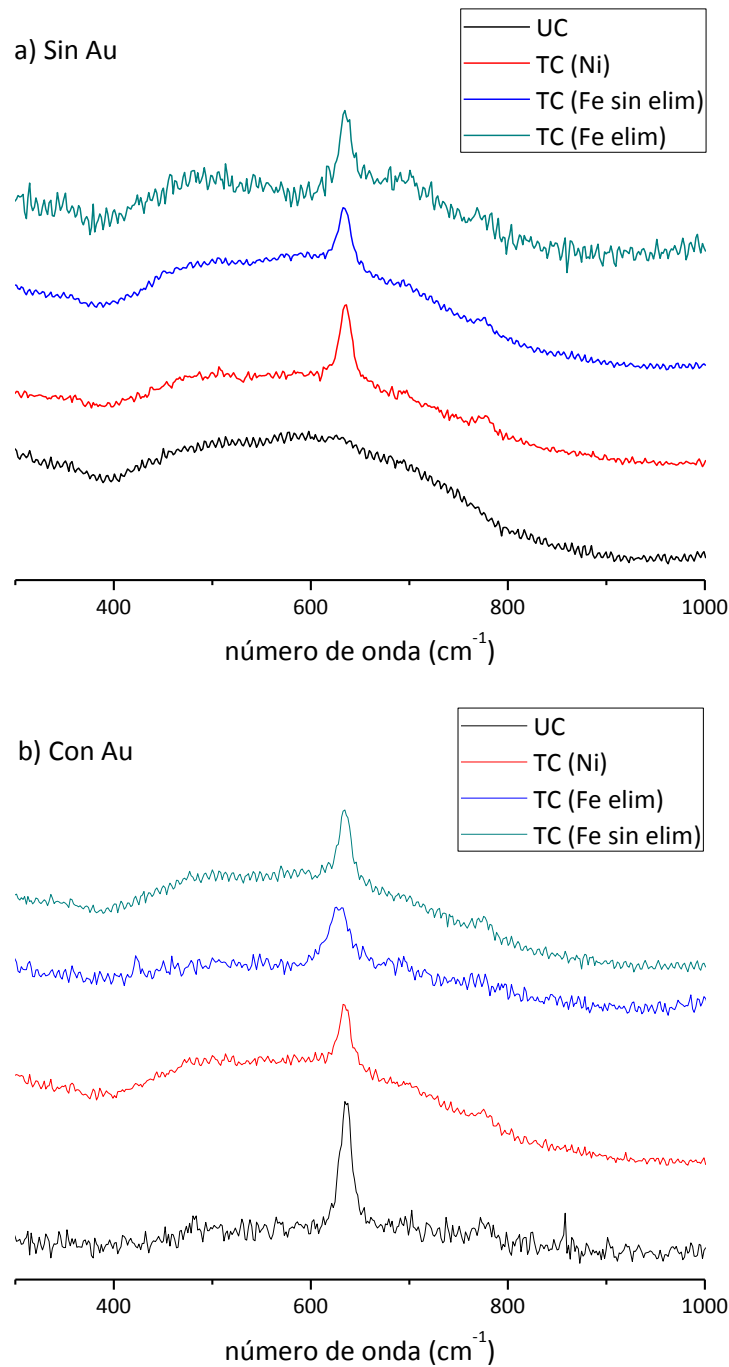
Atendiendo al intervalo entre 300-900  $\text{cm}^{-1}$ , donde se encuentran los picos de SnO<sub>2</sub>, en el caso de muestras sin Au (tiempo de deposición 10 minutos) no se observan picos tras los procesos CVD. Esto se debe a que las películas delgadas formadas no son muy cristalinas, y en el caso de TC (Ni) se habían formado nanohilos pero la densidad de los mismos no es suficiente como para detectarlos. Para muestras con Au, en deposiciones de 10 minutos solo se observan bandas anchas en esta región, mientras que para deposiciones de 20 minutos se identifica el pico más intenso de las vibraciones de SnO<sub>2</sub>, a 636  $\text{cm}^{-1}$ , junto a otras bandas anchas en esa región.

Los espectros Raman en el intervalo donde aparecen los picos atribuidos a SnO<sub>2</sub>, para deposiciones de 30 minutos, para los 4 sustratos estudiados, con y sin el empleo de Au como catalizador, se representan en la figura 6.9, de la que se puede establecer que:

- Sustratos sin Au: se observa que el pico más intenso de SnO<sub>2</sub> aparece en todos los casos excepto para UC, debido a que en este caso se ha formado una película delgada en lugar de nanoestructuras 1D. Para el resto de sustratos los espectros son cualitativamente similares<sup>4</sup>.
- Sustratos con Au: en los cuatro sustratos aparece el pico de vibración A<sub>1g</sub> a 636  $\text{cm}^{-1}$ . Además, para los sustratos TC (Ni), TC (Fe elim) y TC (Fe sin elim), en los que la densidad de nanohilos es mayor, se aprecian bandas anchas alrededor de 779 y 474  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a los modos de vibración B<sub>2g</sub> y E<sub>g</sub> de SnO<sub>2</sub>, respectivamente.

---

<sup>4</sup> Los espectros están normalizados a intensidad unidad. Como puede verse hay muestras que exhiben más ruido de fondo que otras. Esto es debido al modo de operación del equipo empleado, en el que la muestra se observa con un microscopio confocal y se hace incidir un láser en esa superficie enfocada para obtener la señal. Las muestras con NW no presentan una superficie completamente plana y pequeñas variaciones en el enfoque provocan estas diferencias.



**Figura 6.9.** Espectros Raman para deposiciones de SnO<sub>2</sub> durante 30 minutos en los distintos sustratos empleados a) sin Au, b) con Au.

### 3.3. Contenido de SnO<sub>2</sub> en los materiales SnO<sub>2</sub>@BioC.

La fracción en peso que representa SnO<sub>2</sub> en cada muestra, para evaluar su influencia en la muestra final como electrodo, se ha determinado mediante análisis termogravimétrico, calentando a 950°C en aire, con una rampa de 20 °C/min, las muestras de SnO<sub>2</sub>@BioC procesadas, tras lo que el carbón se quema quedando los

depósitos de SnO<sub>2</sub> (punto de fusión 1630°C), lo que se ha comprobado mediante observación en microscopía de los depósitos tras el proceso.

El patrón para la pérdida de peso es similar en todos los óxidos metálicos<sup>5</sup>: se observa una pérdida de peso entre 500 y 650°C debida a la oxidación del carbón, quedando la fracción de peso correspondiente al óxido.

A diferencia del caso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en el capítulo anterior, en este caso las condiciones para cada sustrato han variado debido a la presencia de diferentes metales que pueden actuar como catalizador para el crecimiento de nanoestructuras de SnO<sub>2</sub>, lo cual hace variar la cantidad de éste en las muestras. Por tanto, se ha calculado el porcentaje de SnO<sub>2</sub> en los diferentes sustratos empleados en CVD y con la presencia/ausencia de Au. Los resultados se muestran en la tabla 6.1.

**Tabla 6.1.** Porcentaje de peso que queda tras calentamiento a 950 °C en aire de las muestras de SnO<sub>2</sub>@BioC.

Sustrato	Sin Au	Con Au
UC		
TC (Ni)		
TC (Fe elim)	- 91.7 %	- 90.1 %
TC (Fe sin elim)		

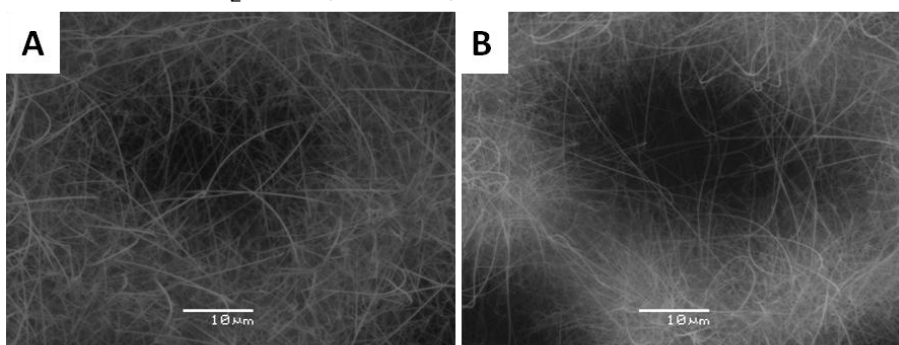
#### 4. Heteroestructuras. Resultados y discusión.

##### 4.1. Caracterización microestructural.

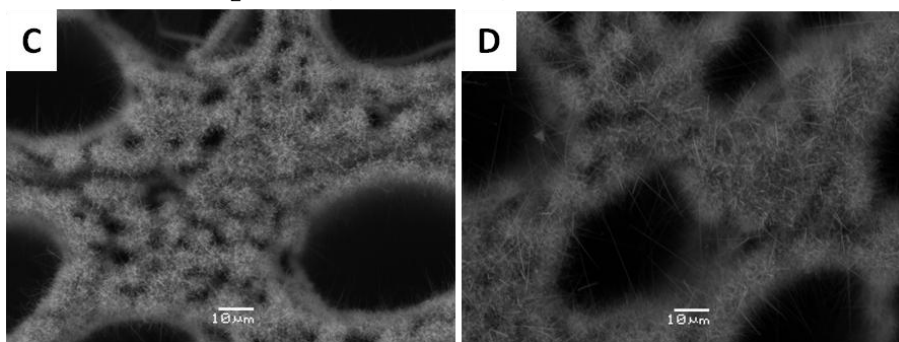
En la figura 6.10 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM de las heteroestructuras depositadas sobre los dos sustratos empleados, encontrando que se replica la microestructura del sustrato empleado en cada caso, obteniendo sobre los biocarbonos porosos nanoestructuras 1D de longitud similar a los nanohilos de SnO<sub>2</sub> y de mayor diámetro tras este segundo proceso de CVD, como puede observarse comparando las imágenes con las de la figura 6.3.

<sup>5</sup> En el capítulo 5 (figura 5.7) se muestra la representación gráfica de la pérdida de peso y su derivada en función de la temperatura, cuyo patrón es el mismo en todos los óxidos estudiados.

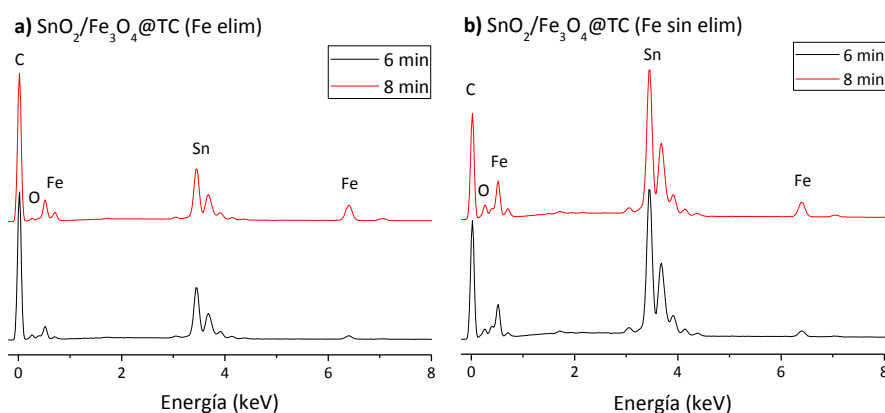
Sustrato: SnO<sub>2</sub>@TC (Fe elim)



Sustrato: SnO<sub>2</sub>@TC (Fe sin elim)

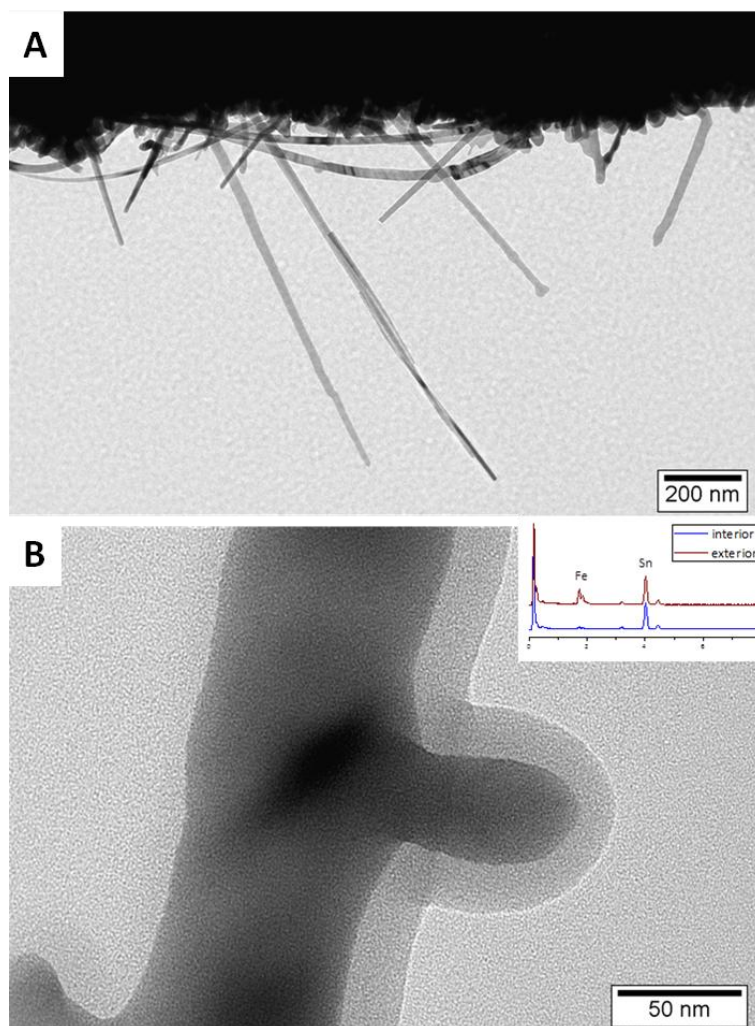


**Figura 6.10.** Micrografías SEM de heteroestructuras SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre los dos sustratos empleados, con una duración de los procesos de CVD de (A, C) 6 minutos, (B, D) 8 minutos.



**Figura 6.11.** Espectros EDS de heteroestructuras obtenidas a distintos tiempos de CVD, sobre los dos sustratos empleados a) TC (Fe elim), b) TC (Fe sin elim).

Mediante observación directa de las imágenes de SEM no se aprecian diferencias en los distintos tiempos de deposición de óxido de hierro, pero mediante microanálisis se han obtenido los espectros EDS, mostrados en la figura 6.11, donde queda reflejado que al aumentar el tiempo del proceso de CVD la cantidad relativa de Fe en las muestras es mayor. Además, puede observarse que la cantidad de Sn es mayor en el sustrato TC (Fe sin elim), debido a que hay una mayor densidad de nanohilos en este sustrato. Los espectros EDS se encuentran normalizados a intensidad unidad para cada sustrato.



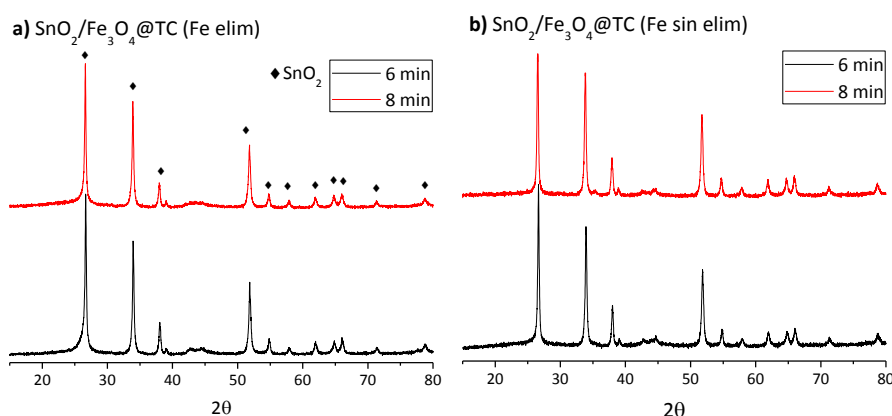
**Figura 6.12.** Imágenes TEM de muestras  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TC}$  (Fe elim). (a) Micrografía general de las heteroestructuras, (b) a mayores aumentos se observa la estructura coaxial de las mismas, junto al espectro EDS que muestra la composición en la zona del núcleo y de la corteza.

Estas heteroestructuras también se han analizado mediante TEM. En la figura 6.12, se presenta una micrografía en la que se muestran varias heteroestructuras en el sustrato TC (Fe elim), tras una deposición de óxido de hierro de 8 minutos, en las que no se observan las partículas de catalizador en la punta de las estructuras unidimensionales, debido a que quedan cubiertas con la capa fina de óxido de hierro depositada sobre los NW en el proceso posterior. A mayores aumentos (figura 6.12.b), se confirma que se han formado heteroestructuras coaxiales (*core-shell*), en las que existe un núcleo 1D, los nanohilos de  $\text{SnO}_2$  sintetizados en el primer proceso CVD, cubiertos por una corteza de espesor uniforme generada en el segundo proceso de deposición [5]. Se ha realizado microanálisis EDS en la zona del núcleo (interior) y en la zona de la cubierta (exterior) de la heteroestructura mostrada, en los que se confirma que existe una concentración

mayor de Fe en la parte exterior de la misma. Estos espectros están mostrados junto a la micrografía analizada.

#### 4.2. Cristalinidad y orden a largo alcance.

Para el estudio de la nueva fase depositada en el segundo proceso CVD se ha empleado GI-XRD. Los resultados se muestran en la figura 6.13, para los dos sustratos empleados a los diferentes tiempos de deposición, en los que se observan únicamente los picos de difracción de SnO<sub>2</sub> (JCPDS 041-1445). Esto es debido a que la cristalinidad de los nanohilos de SnO<sub>2</sub> es mucho más elevada que la de la capa fina depositada de óxido de hierro depositada posteriormente, la cual no se ha detectado mediante esta técnica, obteniendo difractogramas similares antes y después del segundo proceso CVD.



**Figura 6.13.** Diagramas de GI-XRD para heteroestructuras obtenidas a distintos tiempos de CVD, sobre los dos sustratos empleados a) TC (Fe elim), b) TC (Fe sin elim).

Mediante espectroscopía Raman tampoco se han podido identificar picos atribuibles al óxido de hierro<sup>6</sup>, identificando únicamente la banda A<sub>1g</sub> de SnO<sub>2</sub> junto a ruido de fondo.

#### 4.3. Estado de oxidación de Fe.

Se ha utilizado XPS para detectar las películas delgadas de óxido de hierro, dado que es una técnica de mayor resolución para el análisis superficial que DRX y espectroscopía Raman. Las capas finas de óxido de hierro depositadas a 500 °C sobre los sustratos a los que ya se había depositado NW de SnO<sub>2</sub>, han sido evaluadas utilizando radiación Al (K $\alpha$ ) para determinar qué estado de oxidación presentan.

<sup>6</sup> Los espectros Raman de heteroestructuras no son mostrados puesto que no aportan información al trabajo y además presentan un elevado ruido de fondo.

En la figura 6.14.a se muestra un espectro general<sup>7</sup>, que determina que las muestras contienen los elementos C, O, Sn y Fe.

Además, atendiendo a los espectros por zonas, se ha registrado el espectro de Sn  $3d$  para los dos sustratos empleados<sup>8</sup> (figura 6.14.b), en el que se observa un doblete spin-órbita correspondiente a las energías de enlace de Sn  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ , cuyos máximos se distancian 8,5 eV. Atendiendo a la posición del pico  $3d_{5/2}$ , que se sitúa a ~486,7 eV, se confirma, aunque ya había sido determinado previamente mediante DRX, que la especie depositada es SnO<sub>2</sub>, cuyo pico teórico  $3d_{5/2}$  se sitúa a 486,4 eV [6]. La variación existente en este valor se atribuye a ligeras desviaciones respecto a la estequiometría exacta debido a la existencia de vacantes de oxígeno en la estructura, ya que como se ha explicado en la introducción normalmente SnO<sub>2</sub> es un semiconductor *tipo n* [7].

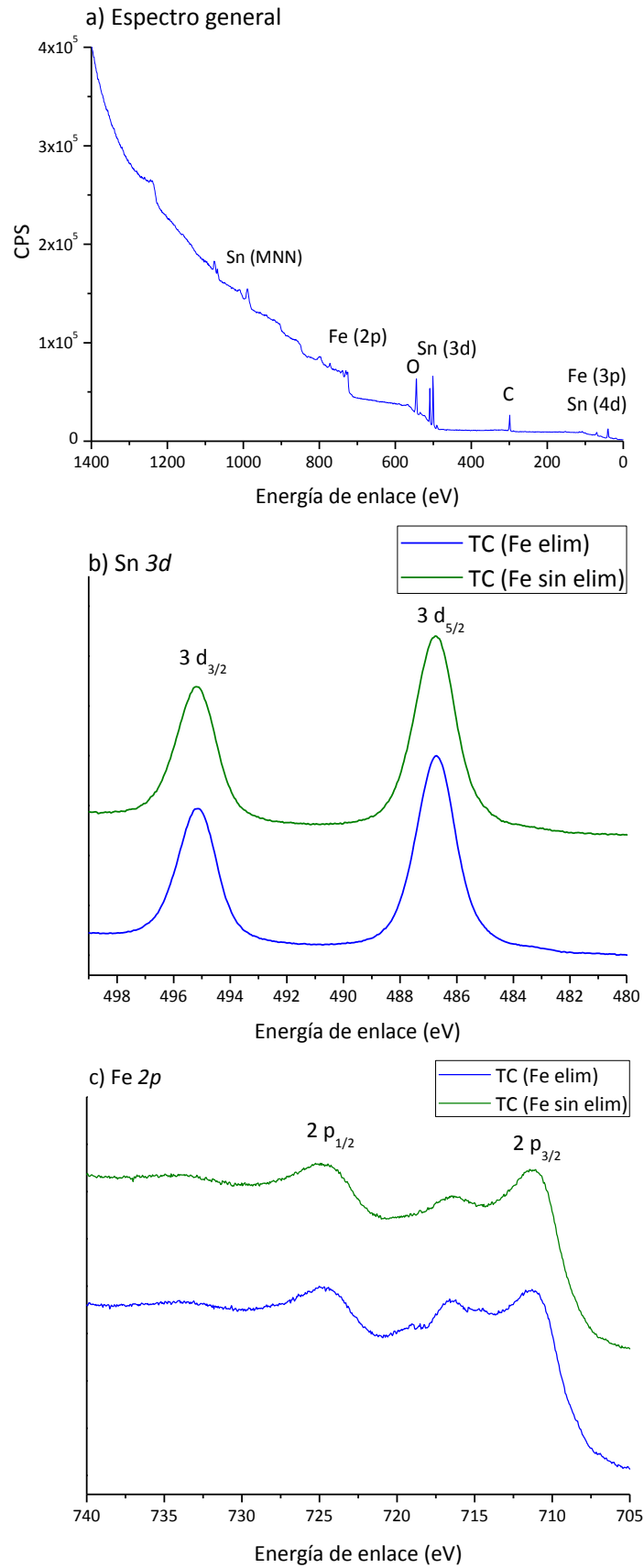
Los espectros de zona de Fe  $2p$  para los dos sustratos empleados se muestran en la figura 6.14.c. Se observa que aparece un doblete, el pico  $2p_{3/2}$  aparece a 711,2 eV, y dista del pico  $2p_{1/2}$  en 13,6 eV, confirmándose los valores teóricos atribuibles a la especie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [6]. Los espectros obtenidos para ambos sustratos son similares, lo que confirma que no existe una interacción química entre los sustratos y los precursores en los dos procesos CVD realizados. Aunque los procesos CVD se han llevado a cabo en las mismas condiciones, en uno de ellos había presentes nanopartículas de Fe metálico en el sustrato, aunque esto no ha interferido en el segundo proceso CVD puesto que no se observan en el espectro picos en la posición teórica de Fe  $2p_{3/2}$  para Fe libre (706.7 eV) u otras especies posibles.

---

<sup>7</sup> Se muestran como ejemplo el espectro de la muestra empleando como sustrato TC (Fe elim), aunque los resultados son similares en el otro sustrato empleado, TC (Fe sin elim).

<sup>8</sup> Este resultado puede hacerse extensible a todas las muestras en las que se han depositado nanohilos de SnO<sub>2</sub>, puesto que las condiciones de los procesos CVD no han variado.





**Figura 6.14.** Espectros XPS a) general, b) de zona de Sn 3d para muestras SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@BioC y c) de zona de Fe 2p para heteroestructuras fabricadas utilizando como sustratos SnO<sub>2</sub>@TC (Fe elim) y SnO<sub>2</sub>@TC (Fe sin elim).

#### 4.4. Contenido de óxidos metálicos en muestras SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@BioC.

Mediante TGA se ha calculado el porcentaje en peso de las fases depositadas mediante CVD en las muestras finales SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@BioC, para evaluar la influencia de estos procesos en el comportamiento electroquímico del material. Debido a que se ha variado el tiempo de deposición en el segundo proceso CVD, y a que en los distintos sustratos la densidad de nanowires depende del catalizador para su formación, y como se ha explicado en este capítulo el contenido varía, se espera que el contenido de heteroestructuras varíe en cada una de las muestras.

En todos los casos el análisis de la variación de peso obtenida con la temperatura, muestran el mismo comportamiento: se produce una pérdida acentuada de peso entre 500 y 650 °C, en el que el carbón se quema y quedan los depósitos de SnO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (puntos de fusión 1630 y 1597°C, respectivamente). En la tabla 6.2 se muestran los resultados de variación de peso. Al aumentar el tiempo de deposición de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> la fracción en peso que queda es mayor puesto que hay una mayor cantidad de óxido depositado.

**Tabla 6.2.** Porcentaje de peso que queda tras calentamiento a 950 °C en aire de las muestras de SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@BioC.

Sustrato / tiempo CVD (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	6 min	8 min
TC (Fe elim)	11.5 %	15.3 %
TC (Fe sin elim)	7.8 %	11.8 %

#### 5. Conclusiones.

Empleando los diferentes carbones biomiméticos como sustratos en los procesos y depositando previamente al primer proceso partículas de Au para favorecer el crecimiento unidireccional de las nuevas fases, se han depositado nanoestructuras 1D de SnO<sub>2</sub> mediante CVD y heteroestructuras coaxiales 1D de SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante dos procesos consecutivos de CVD.

El orden estructural de los carbones no se ha modificado durante los procesos, consiguiendo depositar nanowires unidimensionales de SnO<sub>2</sub> altamente cristalinos,

crecidos a partir de las partículas de Au, mediante un mecanismo de crecimiento VLS. Además, en los biocarbones grafitizados, las partículas de metal catalizador remanente tras el proceso de grafitización han actuado también como catalizador del crecimiento unidireccional mediante mecanismo VLS, obteniendo una mayor densidad de nanoestructuras 1D. En ausencia de catalizadores en los sustratos, ni Au añadido, ni Fe o Ni remanentes de procesos anteriores, se han depositado capas finas de SnO<sub>2</sub> en los sustratos.

Estos materiales con NW de SnO<sub>2</sub> 1D se han empleado como sustratos en un segundo proceso de CVD en el que, sin el empleo de catalizador, se ha depositado una película delgada de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, creando heteroestructuras coaxiales 1D formadas por un esqueleto de SnO<sub>2</sub> recubierto de una película de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Controlando la temperatura de los sustratos en cada proceso de CVD se ha obtenido la fase de óxido metálico deseada. La cantidad de nanoestructuras 1D se ha controlado por la cantidad de catalizador depositado previamente en los sustratos, el diámetro de las nanoestructuras 1D formadas por el diámetro del catalizador en el sustrato, y la longitud por el tiempo de la deposición, aumentando la cristalinidad al aumentar la duración de los procesos de CVD.

## 6. Referencias.

1. Mathur, S., et al., *Chemical vapor growth of one-dimensional magnetite nanostructures*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(8): p. 1550-+.
2. Wagner, R.S. and W.C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth ( New Method Growth Catalysis from Impurity Whisker Epitaxial + Large Crystals Si E )*. *Applied Physics Letters*, 1964. **4**(5): p. 89-&.
3. Sadezky, A., et al., *Raman micro spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*. *Carbon*, 2005. **43**(8): p. 1731-1742.
4. Jawhari, T., A. Roid, and J. Casado, *Raman-Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon-Black Materials*. *Carbon*, 1995. **33**(11): p. 1561-1565.

5. Mieszawska, A.J., et al., *The synthesis and fabrication of one-dimensional nanoscale heterojunctions*. *Small*, 2007. **3**(5): p. 722-756.
6. Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. 1979.
7. Batzill, M. and U. Diebold, *The surface and materials science of tin oxide*. *Progress in Surface Science*, 2005. **79**(2-4): p. 47-154.

# CAPÍTULO 7

## Estudio del comportamiento electroquímico de las muestras procesadas.

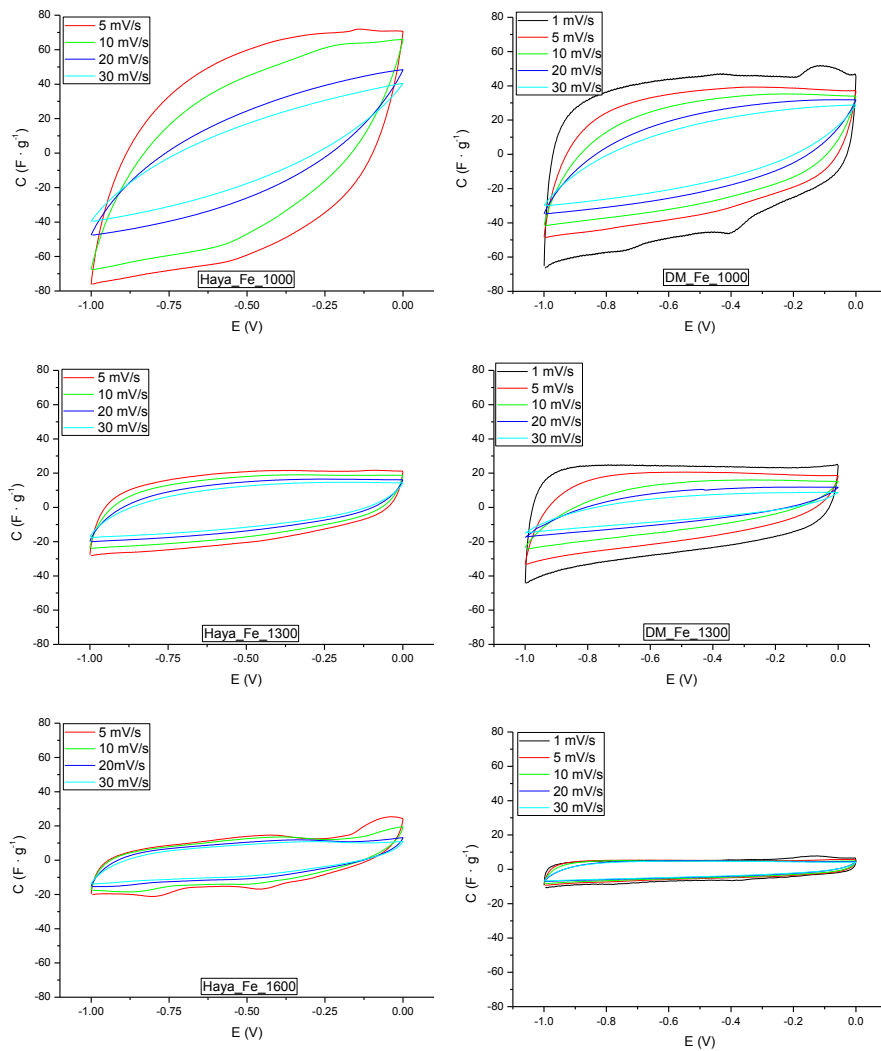
### 1. Electroodos de carbón.

El efecto del tratamiento catalítico para obtener grafitización, la temperatura de pirólisis empleada y la velocidad de barrido en las medidas electroquímicas han sido estudiadas empleando como electrolito una disolución acuosa, KOH 1M, en un rango de potencial entre -1.0 y 0.0 V, empleado frente a un electrodo de referencia Ag/AgCl, y empleando un contraelectrodo de platino que equilibra la corriente en el electrodo de trabajo.

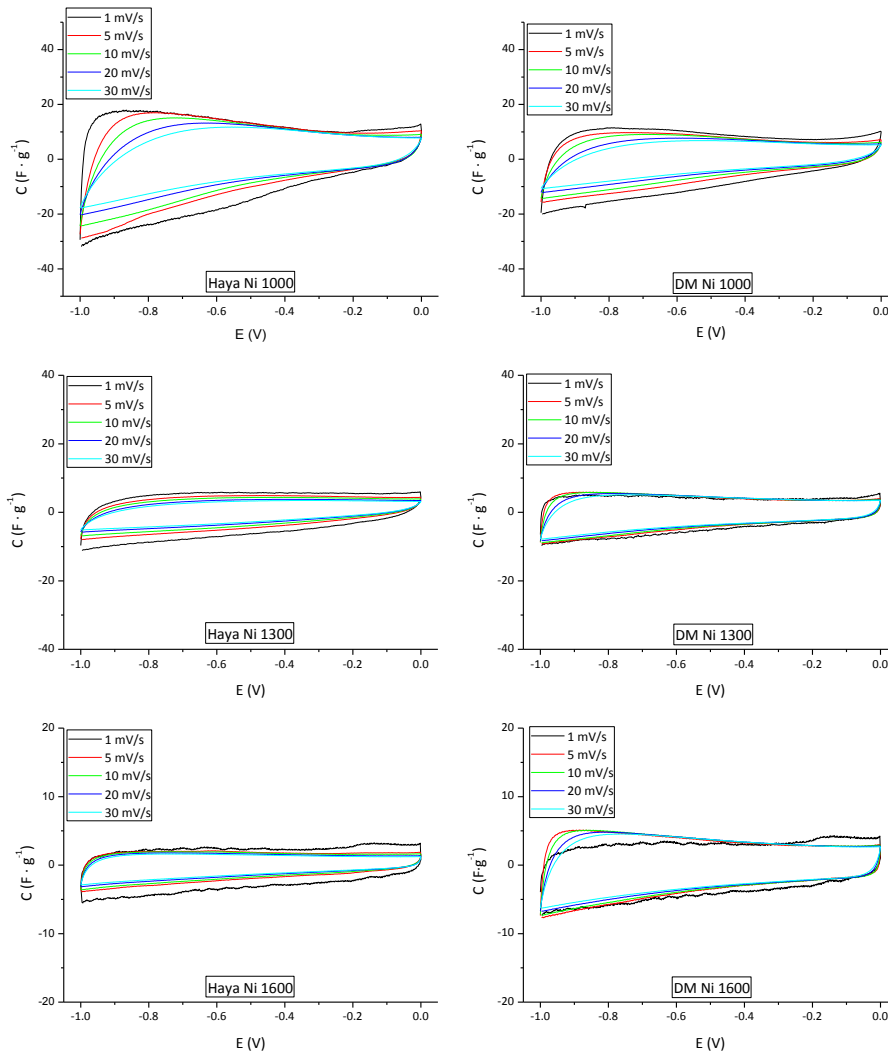
#### 1.1. Capacitancia específica.

Las figuras 7.1, 7.2 muestran los voltamogramas obtenidos para muestras tratadas con Fe, con Ni, respectivamente, a diferentes temperaturas de pirólisis empleando diferentes velocidades de barrido. La forma obtenida que encierran las curvas tiene aspecto rectangular, indicando que estos carbones presentan un buen comportamiento capacitivo y una buena reversibilidad. El análisis de las curvas obtenidas mediante voltametría cíclica muestra un fuerte incremento en las capacitancias de los carbones tratados frente

a los carbones sin tratar. Los carbones grafitizados facilitan el transporte de electrones durante los procesos de carga-descarga debido a sus mejoras en conductividad, mesoporosidad y área superficial.



**Figura 7.1.** Voltamogramas de electrodos de carbono obtenidos por pirólisis de haya y de DM catalizada con Fe a distintas temperaturas y velocidades de aplicación de tensión.



**Figura 7.2.** Voltamogramas de electrodos de carbono obtenidos por pirólisis de haya y de DM catalizada con Ni a distintas temperaturas y velocidades de aplicación de tensión.

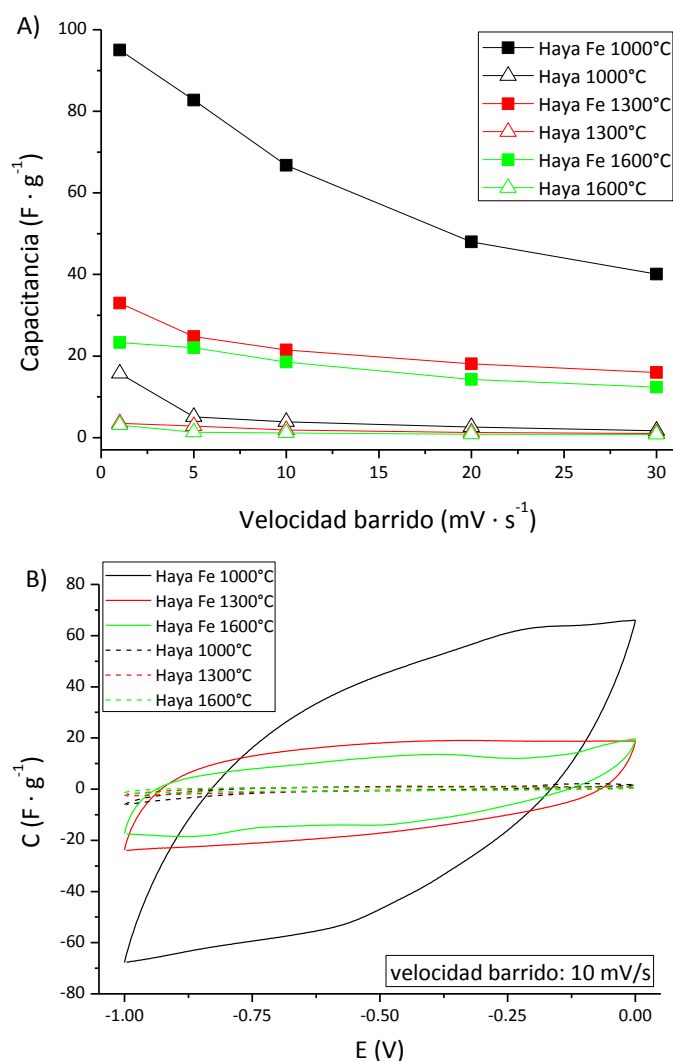
Los mejores resultados se han obtenido a temperaturas más bajas de pirólisis de las muestras grafitizadas, en maderas de haya, y se han obtenido capacitancias hasta tres veces superiores en el caso de Fe que para Ni a la misma temperatura, lo cual está relacionado con los valores de área superficial.

Los valores obtenidos a las velocidades de barrido más bajas presentan los mejores resultados, debido a que a velocidades más rápidas no toda la superficie del electrodo es accesible a los procesos de carga y descarga que se producen [1, 2].

Un valor máximo de  $95 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  ha sido obtenido para carbón tratado con Fe a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , un valor muy óptimo para un material en el que toda la masa del material se considera

activa, y próximo a los valores de los dispositivos comerciales actuales. Este valor disminuye hasta  $40 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  cuando la velocidad de barrido aumenta hasta  $30 \text{ mV/s}$ .

La figura 7.3 compara los valores de capacitancia específica obtenidos a diferentes velocidades de barrido para carbones sin tratar y carbones tratados con Fe. La tabla 7.1 resume los valores de capacitancia específica de las muestras estudiadas a diferentes temperaturas de madera de haya, a velocidades de barrido de  $1$  y  $10 \text{ mV/s}$ , tras 6 ciclos de voltametría.



**Figura 7.3.** a) Capacitancia específica de carbones obtenidos a partir de pirólisis de madera de haya a diferentes temperaturas, tratados con Fe y sin tratar, en función de la velocidad de barrido, tras 6 ciclos en voltametría. b) Ciclos obtenidos a  $10 \text{ mV/s}$ .

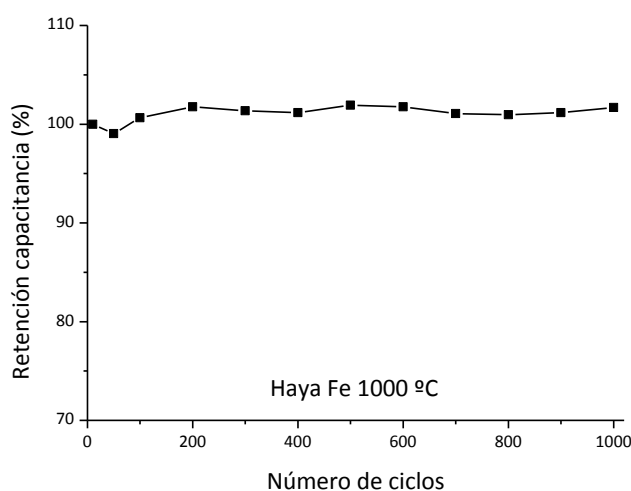


**Tabla 7.1.** Capacitancia específica de electrodos de carbón obtenidos a partir de haya, en ausencia y en presencia de Fe, a diferentes temperaturas.

Capacitancia Específica ( $F \cdot g^{-1}$ )			
Velocidad barrido (mV/s) / T ( $^{\circ}C$ )	Haya Fe		
	1000	1300	1600
1	95.00	32.96	23.33
10	61.86	21.48	18.53
Haya Ni			
1	22.50	8.55	4.42
10	16.73	5.41	2.88
Haya sin tratar			
1	15.69	3.49	3.09
10	3.84	2.83	1.12

## 1.2. Estabilidad cíclica del electrodo.

Puesto que una elevada estabilidad cíclica es esencial en los dispositivos para un uso continuado de los mismos, se ha realizado un estudio de la capacidad de retención del almacenamiento de energía en los electrodos. Se han realizado 1000 ciclos acumulados de voltametría, a una velocidad de 10 mV/s para la muestra de carbón tratado con Fe a 1000  $^{\circ}C$ , la que mejores valores de capacitancia ha presentado. La retención de la capacitancia en función del número de ciclos se muestra en la figura 7.4, donde se observa que el material presenta una excelente estabilidad cíclica sin pérdida del valor inicial pasados estos 1000 ciclos.



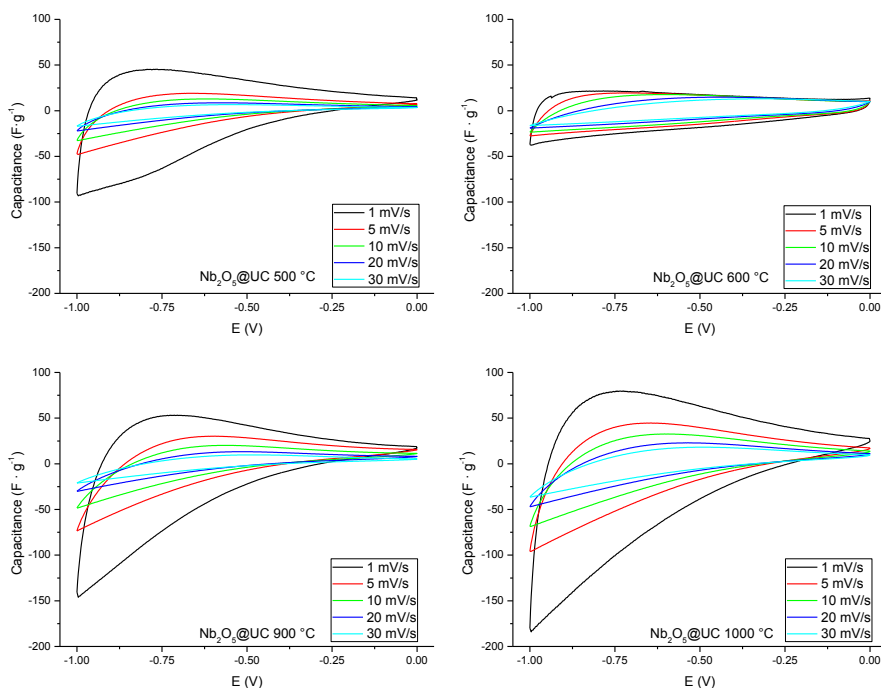
**Figura 7.4.** Retención de la capacitancia en función del número de ciclos, para una muestra tratada con Fe a 1000  $^{\circ}C$ .

## 2. Electroodos híbridos.

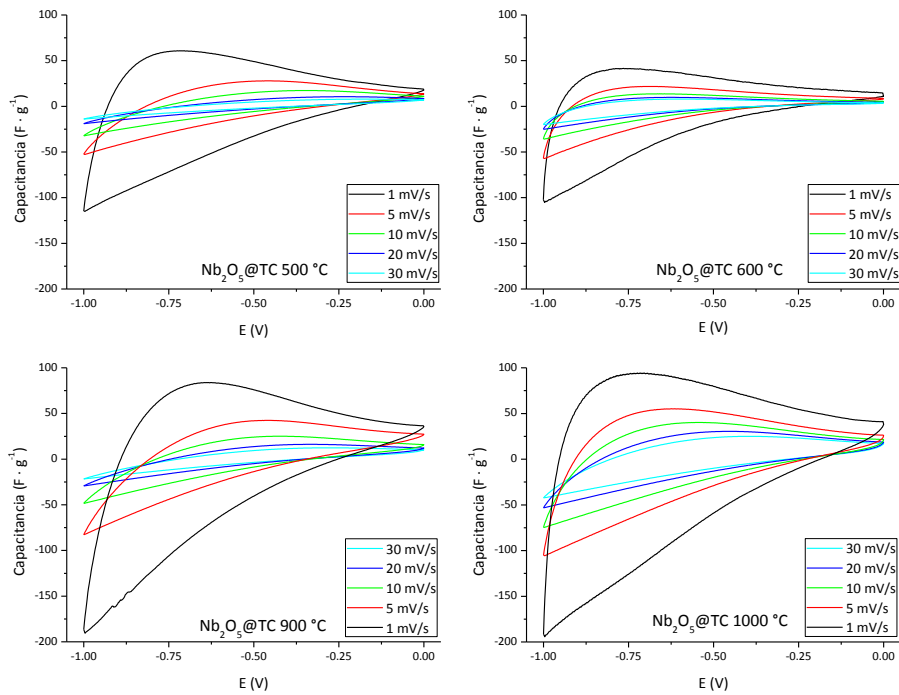
### 2.1. Electroodos carbón/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Los voltamogramas obtenidos para los electrodos  $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ BioC se muestran en las figuras 7.5 y 7.6 para sustratos de carbón sin tratar y carbón tratado con Ni, respectivamente. En ellos se observa un aumento de hasta 4 veces de la capacitancia específica respecto a la del sustrato sin deposición, lo cual constituye un buen resultado debido a que un ~5% del material es responsable de hasta el ~75% de la capacitancia total.

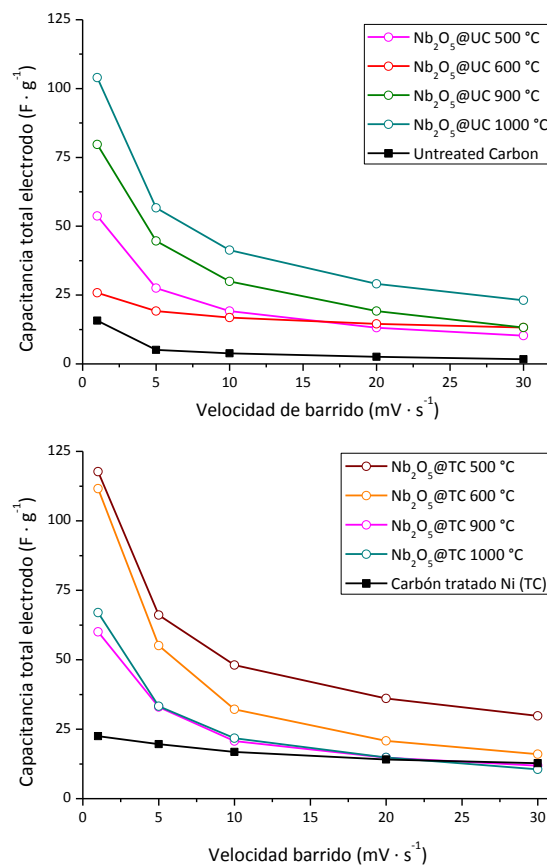
En la figura 7.7 se comparan las capacitancias de las distintas muestras con la del sustrato, teniendo en cuenta que todos los valores están calculados teniendo en cuenta el peso total del electrodo. Se puede concluir que al aumentar la cristalinidad de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , lo cual ocurre con la temperatura de deposición, aumenta la capacitancia del material, y que las mayores diferencias respecto al sustrato ocurren a velocidades de tensión más bajas. Además, la estabilidad cíclica del electrodo, uno de los grandes problemas de los óxidos metálicos para estas aplicaciones, se mantuvo sin variación significativa tras 1000 ciclos a 10mV/s. (figura 7.8).



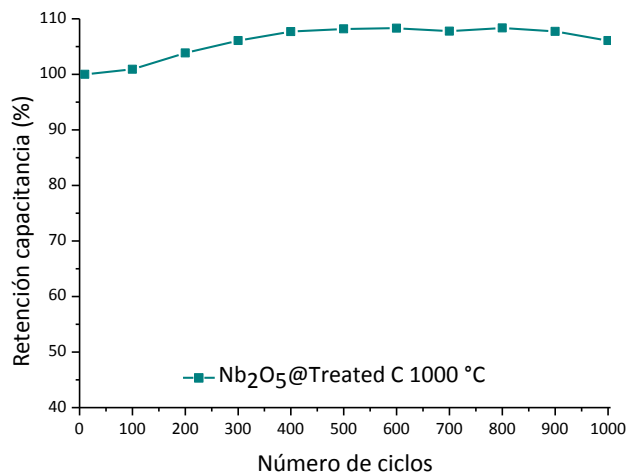
**Figura 7.5.** Voltamogramas de electrodos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5@$ BioC, sobre sustratos de carbón sin tratar, a distintas temperaturas de deposición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y distintas velocidades de aplicación de tensión.



**Figura 7.6.** Voltamogramas de electrodos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC, sobre sustratos de carbón tratado con Ni, a distintas temperaturas de deposición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y distintas velocidades de aplicación de tensión.



**Figura 7.7.** Valores de capacitancia obtenidos mediante voltametría cíclica para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC a diferentes temperaturas de deposición del óxido, sobre los dos sustratos empleados.



**Figura 7.8.** Retención de la capacitancia de un electrodo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{BioC}$ , con el óxido metálico depositado a  $1000^\circ\text{C}$  sobre carbón tratado con Ni. Se observa que la capacitancia se mantiene o incluso aumenta ligeramente tras 1000 ciclos de carga y descarga, a una velocidad de barrido de  $10\text{ mV/s}$ .

### 3. Referencias.

1. Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F. *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of Power Sources 157 (2006), 11-27.
2. Zhang, L., Zhao, X.S. *Carbon based materials as supercapacitor electrodes*. Chem. Soc. Rev. 38 (2009), 2520–2531.

## Conclusiones.

En este trabajo se han obtenido monolitos de biocarbón a partir de precursores vegetales naturales mediante pirólisis. Empleando éstos como esqueleto para depositar sobre su estructura porosa diferentes óxidos metálicos, se han obtenido materiales híbridos con el objetivo de estudiar su comportamiento como electrodos en sistemas de almacenamiento de energía. Se ha realizado una completa caracterización física y electroquímica de los diferentes materiales procesados. Las conclusiones más relevantes de este estudio se resumen a continuación:

- Mediante el tratamiento previo a la pirólisis de los precursores con un metal de transición, Ni o Fe, se han obtenido carbones grafiticos por un método por el que sin dicho tratamiento se han obtenido carbones esencialmente amorfos.
- El inicio de la grafitización se encuentra a temperaturas de pirólisis a partir de 900°C para el caso de Ni, y a partir de 700°C para el caso de Fe. Por debajo de estas temperaturas las diferencias entre los monolitos de carbón obtenidos en presencia o ausencia de catalizador durante la pirólisis no han sido significativas.
- El grado de cristalinidad en las muestras tratadas ha aumentado con la temperatura de pirólisis, sin embargo la superficie específica ha sido mayor a las temperaturas más bajas, lo cual está relacionado con la aparición de mesoporosidad: el volumen de poros aumenta con la temperatura, obteniéndose poros más grandes y un descenso en el número de poros más pequeños.
- La grafitización del carbón se ha producido en los dos precursores empleados, haya y DM, observándose las mayores diferencias entre éstos en la caracterización textural, siendo mayor la superficie específica en muestras de haya, lo cual puede ser debido a que la porosidad abierta e interconectada en la microestructura del precursor se mantiene en los biocarbones obtenidos.
- La superficie específica también ha variado considerablemente en función del catalizador empleado, obteniendo valores hasta tres veces superiores en muestras tratadas con Fe que en muestras tratadas con Ni en idénticas condiciones.

- Las medidas electroquímicas realizadas muestran que los carbones tratados presentan una buena capacidad de almacenamiento de energía, aumentando en hasta dos órdenes de magnitud los valores obtenidos en carbones sin tratar. Además se ha obtenido una excelente estabilidad cíclica del electrodo, sin una reducción de los valores de capacitancia tras 1000 ciclos en voltametría.
- De acuerdo a los resultados obtenidos de conductividad eléctrica y superficie específica, los mejores valores de capacitancia obtenidos corresponden a muestras tratadas con Fe, a temperatura de pirólisis de 1000°C, obteniendo un valor máximo de  $95 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , lo que constituye un resultado prometedor para un material monolítico en el que toda su masa se considera activa en los procesos electrostáticos.
- Mediante CVD se han conseguido depositar diferentes nanoestructuras de óxidos metálicos, y heteroestructuras mediante la combinación de dos óxidos diferentes, obteniendo unos recubrimientos homogéneos y uniformes de los sustratos carbonosos sin modificar su orden estructural ni su cristalinidad con estos procesos.
- Mediante el control de los parámetros experimentales de los procesos de CVD se ha conseguido un alto grado de control en las fases, morfología y grado de cristalinidad de los óxidos metálicos depositados.
- Se ha conseguido mejorar sustancialmente el comportamiento electroquímico de estos materiales híbridos. Por ejemplo, la adición de un 5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ha llevado a un aumento de hasta el 75% del valor de capacitancia respecto al valor obtenido para el carbón base antes de los procesos de deposición, manteniendo la estabilidad cíclica del electrodo.

# APÉNDICE **1**

## **Deposición de partículas de Pd sobre carbones biomiméticos para aplicaciones como soporte de catalizador.**

### **1. Introducción.**

En la actualidad, se estima que alrededor de un 90% de los productos químicos producidos comercialmente involucran procesos catalíticos en alguna etapa de su fabricación. De ellos, los procesos catalizados por metales de transición son muy abundantes, por ejemplo, para la síntesis de productos farmacéuticos o agrícolas.

Varias reacciones de formación de enlaces C-C y C-N, como las reacciones de *Heck-Mizoroki*, *Suzuki* o *Buchwald*, han sido ampliamente estudiadas para procesos de catálisis homogénea [1-3]. Sin embargo, en los últimos años la catálisis heterogénea ha ido ganando interés al tomarse conciencia acerca de la sostenibilidad medioambiental y la química verde [4]. Para cumplir con los criterios generales de la química sostenible, los productos y los procedimientos químicos deben ser diseñados para ser menos peligrosos para la salud humana y el medio ambiente, consumiendo menos energía y

materiales de obra, y empleando materia prima derivada de recursos renovables o de residuos abundantes [5, 6].

La mayoría de los catalizadores heterogéneos empleados en la industria se encuentran "soportados", lo que significa que el catalizador se encuentra disperso en un segundo material, estable térmica y químicamente, sobre el que se transmite el catalizador gracias a su alta porosidad para aumentar el área superficial del mismo, mejorando la eficacia y/o minimizando su coste. Los materiales carbonosos obtenidos a partir de pirólisis de precursores vegetales presentan estas propiedades, lo cual los hace interesantes para esta aplicación industrial. Los metales nobles inmovilizados sobre soportes porosos son prometedores candidatos para la catálisis heterogénea sostenible, ya que se pueden eliminar fácilmente de los productos de reacción, quedando éstos prácticamente libres de residuos metálicos y permitiendo la reutilización de los catalizadores, en ocasiones de precio elevado, en ciclos catalíticos adicionales.

En este estudio, se ha empleado la técnica de deposición química en fase vapor mejorada por plasma (PECVD) para depositar sobre los sustratos de carbón biomiméticos partículas de paladio, obteniendo un material Pd@BioC en el que se han evaluado su actividad catalítica así como su reciclabilidad.

## **2. Procedimiento experimental.**

Se han utilizado muestras de carbón con un tamaño de  $(10 \times 10 \times 1) \text{ mm}^3$  obtenidas a partir de madera de haya sin tratar mediante pirólisis a  $1000^\circ\text{C}$  como soporte en los diferentes procesos de deposición.

En la técnica PECVD la descomposición del precursor gaseoso se produce por una fuente de plasma generada por radiofrecuencia, lo que permite trabajar a bajas temperaturas. El proceso PECVD se ha realizado en un equipo comercial (CVD-PECVD Domino, de *Plasma Electronics*, figura A.1) trabajando a una frecuencia de excitación de 13,56 Hz e introduciendo Ar en la cámara de reacción mediante un controlador de flujo (MKS MFC 1179), por el que se mantiene la presión constante.

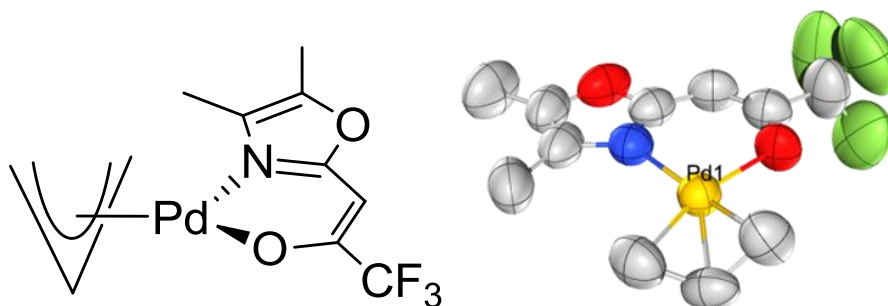
Como sustancia precursora del plasma se emplea el compuesto orgánico  $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{DMOTFP})$ , que presenta la ventaja de ser estable a presión y temperatura



ambientes. Es un sólido pulverulento que puede durar meses almacenado en ambiente fresco y seco, mientras que resulta altamente volátil a  $65^{\circ}\text{C}$  y  $10^{-3}$  mbar [7].



**Figura A.1.** (a) Equipo de PECVD (b) Lateral del equipo, donde se observa la cinta calefactora cubriendo el recipiente del precursor, y los distintos gases conectados al sistema.



**Figura A.2.** Molécula del precursor de plasma  $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{DMOTFP})$ , descubierta y sintetizada por el grupo AK Mathur de la Universidad de Colonia [7].

Para llevar a cabo el proceso, se han colocado 100 mg de precursor de Pd en un recipiente de acero inoxidable conectado mediante una tubería a la cámara de trabajo, y en el interior de la cámara son colocados los carbones biomiméticos. Se realiza vacío en la cámara, y el recipiente que contiene la sustancia precursora del plasma se calienta, con la ayuda de una manta calefactora, a  $70^{\circ}\text{C}$ . Para eliminar impurezas, los sustratos de biocarbón han sido lavados previamente en ultrasonidos con una mezcla de etanol:isopropanol 2:1 durante 30 minutos, y antes del proceso de deposición en el interior de la cámara se les ha pasado una corriente de Ar (1,2 l/min) durante 3 minutos. La cámara del reactor se mantiene a temperatura ambiente durante el proceso de deposición, y la presión inicial antes de introducir el precursor se fija en  $10^{-5}$  bar. Cuando las condiciones deseadas de trabajo son estables, se pasa un flujo de Argón (1,2 l/min) que arrastra el precursor del plasma a la cámara donde se encuentran los sustratos. En los diferentes procesos se ha mantenido fijo el tiempo del proceso de

deposición (60 minutos), y se ha variado la potencia de plasma suministrada, en un intervalo de 25 a 150 W.

Para caracterizar los materiales se ha empleado microscopía electrónica de barrido junto a microanálisis EDS, utilizando un microscopio *FEI Nova NanoSEM 430*, y espectroscopía de masas ICP-MS para revelar el contenido de Pd en las muestras, equipos pertenecientes a Dpto. de Química Inorgánica y Materiales de la Universidad de Colonia.

Para evaluar la eficacia y la reciclabilidad de las muestras procesadas como soporte de catalizador, se ha seguido el mecanismo de Heck, que es la reacción química más empleada para evaluar la actividad de paladio como catalizador en un proceso [8, 9], y se ha obtenido el grado de conversión del reactivo en producto en función del tiempo mediante resonancia magnética nuclear, utilizando un espectrómetro RMN *Advance II 300*, de *Bruker*. Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón relativas a  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $^{19}\text{F}$ ).

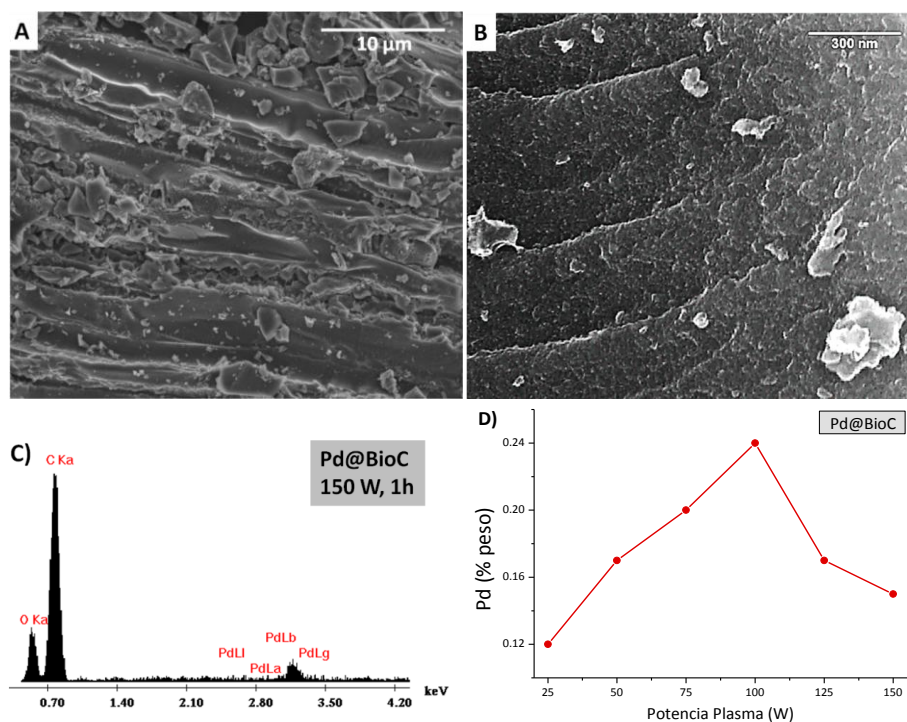
### **3. Resultados y discusión.**

#### **3.1. Caracterización de muestras.**

En la figura A.3 se muestran micrografías SEM de las muestras Pd@BioC procesadas por PECVD, en este caso a una potencia de plasma de 150 W. La microestructura de las muestras carbonosas se mantiene tras los procesos de PECVD, observándose pequeñas partículas esféricas de paladio en la estructura del carbón. Mediante EDS se confirma la presencia de Pd en los sustratos tras la deposición, sin observar contaminación de otros elementos en la muestra que podrían resultar de la descomposición del precursor (nitrógeno y/o flúor).

A partir de los análisis de los espectros ICP-MS se ha calculado el porcentaje en peso de Pd en las muestras, obteniéndose el menor contenido, un 0,12%, para la muestra depositada a la potencia de plasma más baja, 25 W. Este contenido va incrementando al aumentar la potencia hasta 100 W, donde se obtiene el doble de contenido en Pd (0,24%). A partir de esa potencia el porcentaje en peso de Pd empieza a disminuir, lo

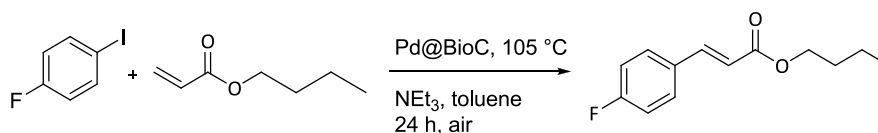
que podría atribuirse a la competitividad de distintos factores en los mecanismos de crecimiento de capas finas en los procesos de PECVD [10].



**Figura A.3.** (A, B) Micrografías SEM de muestras de Pd@BioC procesadas a una potencia de plasma de 150 W. (C) Espectro EDX que confirma la presencia de Pd en la estructura. (D) Variación del contenido de Pd en función de la potencia del plasma, determinado por ICP-MS.

### 3.2. Actividad catalítica.

Con objeto de evaluar la actividad catalítica de los materiales de Pd@BioC, se ha utilizado la reacción de Heck<sup>1</sup> [11], de mecanismo ampliamente estudiado y el método más empleado para evaluar la actividad catalítica de Pd [12, 13].



**Figura A.4.** Reacción de Heck, que utiliza paladio para catalizar reacciones químicas orgánicas de haluros de arilo con alquenos.

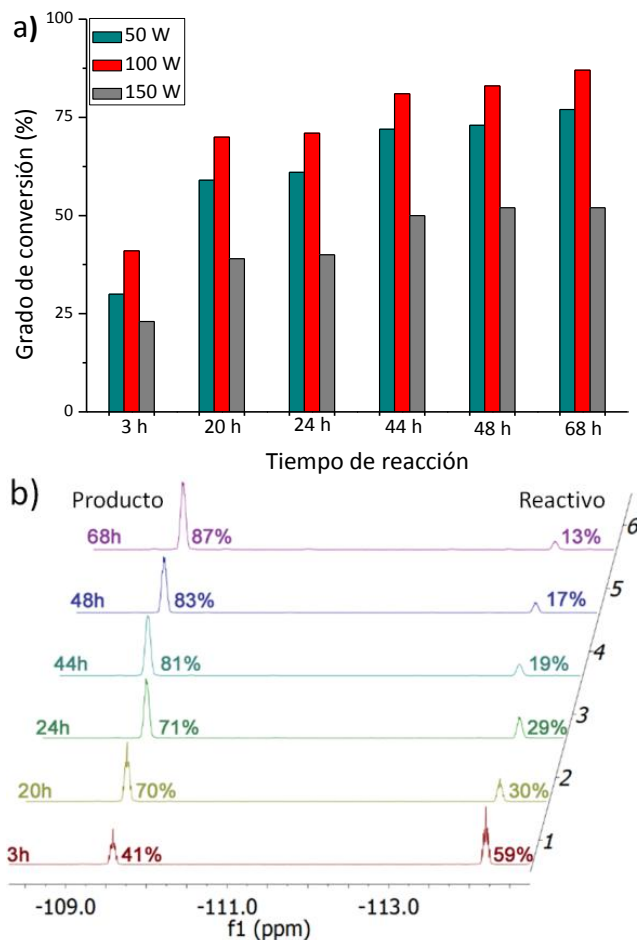
<sup>1</sup> Esta reacción debe su nombre a su descubridor, Richard Heck, reconocido con el Premio Nobel de Química en 2010 por la contribución al desarrollo de métodos sintéticos catalizados por complejos de paladio que han permitido fabricar compuestos orgánicos con aplicaciones todas las áreas de la Química: salud, alimentación, materiales, tecnología, etc.

Conocida la cantidad de Pd que contienen las muestras, se prepara la cantidad estequiométrica necesaria de los reactivos, 4-fluoriodo-benceno y N-butil-acrilato, ambos líquidos a temperatura ambiente, y se introducen en un tubo de ensayo junto a 5 ml de tolueno, y éste se sumerge en un baño de aceite calentado a la temperatura a la que se quiere llevar a cabo el proceso, 85 ó 105°C. Al alcanzar la temperatura establecida, se introduce la muestra de Pd@BioC, y empieza a transcurrir el tiempo de reacción. A intervalos de tiempo fijados, se toman con ayuda de una micropipeta 2-3 ml de líquido de reacción, se le añaden unas gotas de Cloroformo D ( $\text{CDCl}_3$ ) y se mide por resonancia magnética nuclear la cantidad de  $^{19}\text{F}$  RMN del reactivo y del producto de la reacción que contienen este elemento.

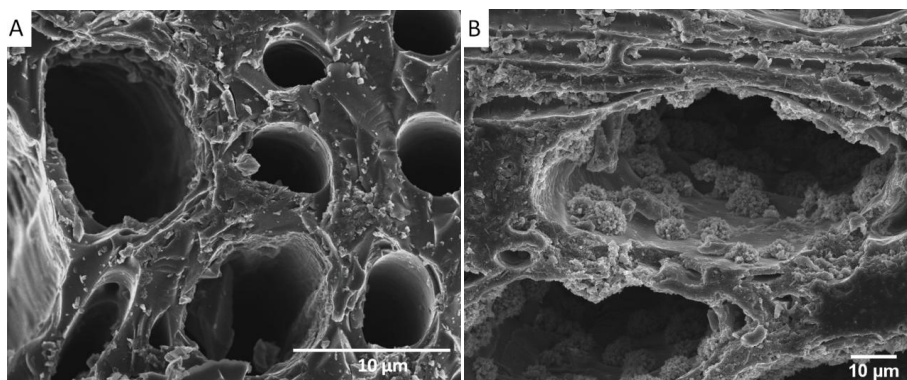
En la figura A.5 se muestran los resultados de este análisis para muestras fabricadas empleando una potencia de plasma de 50, 100 y 150 W, a distintos tiempos de reacción. Como puede verse, el rendimiento de la reacción depende del tiempo transcurrido, pero la potencia empleada en la deposición de plasma, y por tanto la cantidad de Pd presente en las muestras, juegan un papel clave en la actividad catalítica. Tras 3 horas de reacción, el grado de conversión de reactivo en producto es del 30% para la muestra a 50 W, mientras que a 100 W se alcanza el 41% y usando un plasma de 150 W en la síntesis de las partículas de Pd solamente se llega al 23%. Esta diferencia es más pronunciada transcurridas las primeras 24 horas de reacción (50 W: 61%, 100 W: 71%, 150 W: 40%).

Transcurrido ese tiempo, la actividad catalítica va disminuyendo, como puede verse para la muestra a 100 W como ejemplo, donde tras las primeras 24 horas se ha conseguido una conversión del 71%, incrementando un 12% las 24 horas siguientes y sólo un 4% el tercer día (figura A.5.b). Esta caída en la reactividad podría atribuirse a la lixiviación de paladio en el líquido, que ha sido demostrado que juega un papel importante en los catalizadores de paladio heterogéneos [9]. Sin embargo, se ha comprobado la existencia de partículas de Pd en los sustratos tras el proceso. Otra explicación a esta disminución de la actividad podría ser la obstrucción de los poros en la estructura a medida que avanza la reacción, creándose una barrera entre los reactivos y el catalizador. Durante el proceso se han generado sales de amonio, que han sido identificadas mediante espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$ . Al observar mediante SEM los sustratos tras la reacción (figura A.6), se observan unas estructuras pequeñas en el

interior de los poros del material que pueden ser estas sales de amonio que no aparecían antes en las muestras y que a las condiciones de reacción dadas podrían bloquear los poros e impedir que continúe la reacción de catálisis.



**Figura A.5.** a) Conversión de los reactivos en productos en la reacción de Heck en función del tiempo y de la potencia empleada en el proceso de PECVD. b) Dependencia del tiempo en el grado de conversión de la muestra Pd@BioC depositada a 100 W.



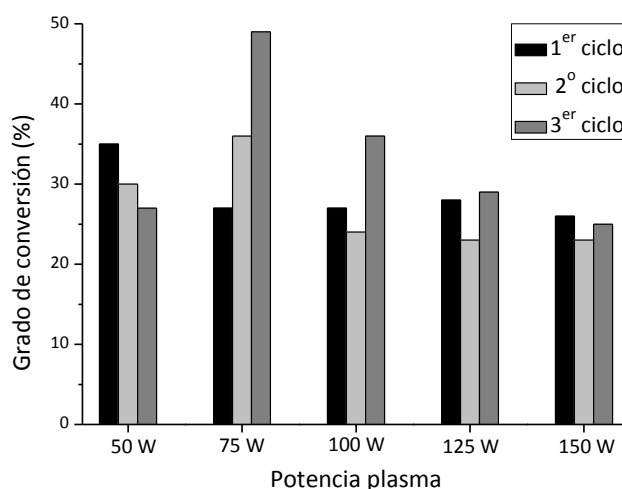
**Figura A.6.** Imágenes SEM de la muestra de Pd@BioC depositada a 100 W (a) antes y (b) después de la reacción de Heck.

Los materiales de Pd/C se aplicaron en estos mecanismos de reacción por primera vez en los años 70 [14], y desde entonces han funcionado como el catalizador heterogéneo más importante, dado que es eficiente y se encuentra disponible comercialmente. En este trabajo inicial, el estireno se hizo reaccionar con cloruros y yoduros aromáticos, obteniendo un rendimiento de aproximadamente un 50% en los casos más favorables. Se alcanzó un rendimiento del 62% en metanol puro a 120°C y en autoclave bajo presión. En diferentes revisiones bibliográficas de trabajos más actuales [15-17] encontramos que el rendimiento óptimo de la actividad catalítica en la mayoría de los casos en los que se emplean materiales de Pd/C, evaluada mediante procesos de Heck, se encuentra entre el 75-90%, valores que se han conseguido con nuestros materiales.

### 3.3. Reciclabilidad del catalizador.

Una vez estudiada y comprobada la efectividad de las muestras de Pd@BioC procesadas como catalizadores, se va a evaluar la reciclabilidad de las mismas. Para ello, se ha utilizado de nuevo la reacción de Heck (ver figura A.4), pero trabajando en esta ocasión a 85°C.

Se han introducido los reactivos en el tubo de ensayo y una vez la temperatura ha sido estable se ha comenzado el proceso. Transcurridas las primeras 24 horas, la muestra se ha extraído del líquido de reacción y se ha lavado con una mezcla de isopropanol:agua destilada (1:1) con objeto de volver a utilizarla. El proceso se ha repetido tres veces con cada muestra, obteniendo los resultados expuestos en la figura A.7.



**Figura A.7.** Grado de conversión de los reactivos en productos en función de la potencia del plasma y del número de ciclos de la reacción de Heck.

Como resultado de la disminución de la temperatura, el grado de conversión ha disminuido considerablemente en las primeras 24 horas de reacción. Sin embargo, ha sido posible reciclar el catalizador y reutilizarlo durante 3 veces seguidas sin una significativa pérdida en el rendimiento. El mayor porcentaje de conversión a esta temperatura se ha conseguido a 75 W, potencia a la que incluso el grado de conversión ha aumentado en los sucesivos ciclos. Las diferencias en la actividad catalítica en los ciclos puede deberse a la contaminación del Pd durante las reacciones de acoplamiento C-C, lo cual no se ha podido evaluar debido a que el sustrato sobre el que está depositado es una matriz carbonosa. También es posible que se produzca lixiviación y posterior redeposición de las partículas de Pd durante la reacción. Debido a las distintas cantidades de paladio presentes en los sustratos, podrían formarse nanoclusters activos de diferente tamaño en solución que dan cuenta de las diferentes actividades catalíticas [4, 18, 19].

#### **4. Conclusiones.**

En paralelo a los procesos de deposición química en fase vapor activada térmicamente (CVD) de óxidos metálicos para el empleo en aplicaciones electroquímicas de nuestros materiales, se ha empleado la técnica de deposición química en fase vapor mejorada por plasma (PECVD) para depositar sobre la superficie de nuestros sustratos biomiméticos partículas de paladio, para evaluar nuestro material como soporte de catalizadores, puesto que presenta propiedades deseables para ello, tales como estabilidad química y elevada porosidad y área superficial.

Se han conseguido depositar nanopartículas de paladio que quedan inmovilizadas sobre la matriz porosa de carbón biomimético. La potencia de plasma empleada en el proceso juega un papel clave con respecto al contenido en paladio de los catalizadores de Pd@BioC. Así, se ha encontrado que la actividad catalítica en reacciones de Heck se produce más rápidamente a temperaturas más elevadas, y que el grado de conversión es mayor en muestras generadas a una potencia de plasma de 75 y 100 W, las cuales presentan los mayores contenidos de Pd. Los catalizadores se extraen fácilmente de la mezcla de reacción y se pueden lavar y reutilizar al menos tres veces sin una disminución significativa en la actividad catalítica. Se ha obtenido un rendimiento de

hasta el 87% en la reacción de Heck, un valor que se encuentra dentro de los valores óptimos conseguidos en trabajos recientes por otros autores.

Aunque es necesario realizar estudios adicionales en este campo, las primeras pruebas han arrojado como resultado que los carbones biomiméticos como soporte de catalizador muestran una actividad catalítica prometedora en las reacciones de acoplamiento C-C, junto a la posibilidad de un uso prolongado debido a la buena reciclabilidad de los mismos

## 5. Referencias.

1. Mc Cartney, D. and P.J. Guiry, *The asymmetric Heck and related reactions*. Chem. Soc. Rev., 2011. **40**(10): p. 5122-5150.
2. Barder, T.E., et al., *Catalysts for Suzuki–Miyaura Coupling Processes: Scope and Studies of the Effect of Ligand Structure*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**(13): p. 4685-4696.
3. Surry, D.S. and S.L. Buchwald, *Dialkylbiaryl phosphines in Pd-catalyzed amination: a user's guide*. Chem. Sci., 2011. **2**(1): p. 27-50.
4. Lamblin, M., et al., *Recyclable Heterogeneous Palladium Catalysts in Pure Water: Sustainable Developments in Suzuki, Heck, Sonogashira and Tsuji–Trost Reactions*. Adv. Synth. Catal., 2010. **352**(1): p. 33-79.
5. Steinhäuser, K., et al., *Sustainable Chemistry: Signal for Innovation or only Slogan*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2004. **11**(5): p. 281-283.
6. Steinhäuser, K., et al., *Principles and perspectives*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2004. **11**(5): p. 284-290.
7. Heinrich, F., et al., *Molecular Palladium Precursors for Pd0 Nanoparticle Preparation by Microwave Irradiation: Synthesis, Structural Characterization and Catalytic Activity*. Eur. J. Inorg. Chem., 2012. **2012**(36): p. 6027-6033.
8. Astruc, D., *Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon–Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View*. Inorg. Chem., 2007. **46**(6): p. 1884-1894.



9. Ananikov, V.P. and I.P. Beletskaya, *Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a "Cocktail" of Catalysts*. *Organometallics*, 2012. **31**(5): p. 1595-1604.
10. Cavallotti, C., M. Di Stanislao, and S. Carrà, *Interplay of physical and chemical aspects in the PECVD and etching of thin solid films*. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2004. **48–49**(0): p. 123-165.
11. Colacot, T.J., *The 2010 Nobel Prize in Chemistry: Palladium-Catalyzed Cross-Coupling*. *Platinum Metals Review*, 2011. **55**(2): p. 84-90.
12. Heck, R.F. and J.P. Nolley, *Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides*. *Journal of Organic Chemistry*, 1972. **37**(14): p. 2320-&.
13. Heck, R.F., *Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides*. *Organic Reactions*, 1982. **27**: p. 345-390.
14. Julia, M., et al., *Condensation of Aryl Halides with Olefins Catalyzed by Palladium*. *Bulletin De La Societe Chimique De France Partie Ii-Chimie Moleculaire Organique Et Biologique*, 1973(9-10): p. 2791-2794.
15. Yin, L.X. and J. Liebscher, *Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts*. *Chemical Reviews*, 2007. **107**(1): p. 133-173.
16. Lamblin, M., et al., *Recyclable Heterogeneous Palladium Catalysts in Pure Water: Sustainable Developments in Suzuki, Heck, Sonogashira and Tsuji-Trost Reactions*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010. **352**(1): p. 33-79.
17. Prukala, W., et al., *Highly stereoselective synthesis of E-4-chlorostilbene and its derivatives via tandem cross-metathesis (or silylative coupling) and Hiyama coupling*. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2006. **254**(1-2): p. 58-63.
18. Phan, N.T.S., M. Van Der Sluys, and C.W. Jones, *On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review*. *Adv. Synth. Catal.*, 2006. **348**(6): p. 609-679.

19. Trzeciak, A.M. and J.J. Ziółkowski, *Monomolecular, nanosized and heterogenized palladium catalysts for the Heck reaction*. *Coord. Chem. Rev.*, 2007. **251**(9–10): p. 1281-1293.

## Lista de figuras.

<b>Figura 2.1.</b> Energía específica y capacidad de potencia en dispositivos de almacenaje/conversión de energía electroquímica (ref. [5]).	11
<b>Figura 2.2.</b> Principios de almacenamiento de carga en los diferentes tipos de supercondensadores (ref. [7]).	12
<b>Figura 2.3.</b> Clasificación de los supercondensadores (ref. [3]).	13
<b>Figura 2.4.</b> Representación esquemática de la doble capa de un supercondensador (ref. [2]).	14
<b>Figura 2.5.</b> Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase electrodo-solución (ref. [7]).	15
<b>Figura 2.6.</b> Representación esquemática de un supercondensador asimétrico combinado (ref.[2]).	22
<b>Figura 2.7.</b> Corte transversal de un árbol, en el que se observan las diferentes direcciones en función del corte realizado (ref. [56]).	26
<b>Figura 2.8.</b> (a) Madera natural de haya y (b) tableros de DM (derecha).	26
<b>Figura 2.9.</b> Diagrama de planta para la fabricación de tableros de DM (ref. [65]).	28
<b>Figura 2.10.</b> Análisis térmico diferencial realizado en madera de roble, donde se señalan las diferentes etapas correspondientes a la descomposición térmica de la madera (ref. [80, 81]).	31
<b>Figura 2.11.</b> Estructura atómica del carbón (a) isotrópico, (b) turboestrático y (c) grafito (ref.[88]).	32
<b>Figura 2.12.</b> Metales evaluados como catalizadores del proceso de grafitización por Oya y Otani (ref. [95]). Los sombreados en azul presentaron efecto catalítico y los sombreados en rojo no.	33
<b>Figura 2.13.</b> Espectros XPS de C 1s para grafito comercial, muestra de madera de haya pirolizada tras 120h tratada con un catalizador de Ni y madera de haya pirolizada sin tratamiento, junto a la relación entre $sp^3/sp^2$ en cada caso. Las líneas discontinuas indican las contribuciones $sp^2$ (284.2 eV) y $sp^3$ (285.1 eV) tras el ajuste de los picos (ref. [116]).	36

<b>Figura 2.14.</b> Representación esquemática de la densidad de estados y el confinamiento cuántico en nanomateriales (ref. [121]).	37
<b>Figura 2.15.</b> Diferentes posibilidades para conseguir crecimiento unidireccional (ref. [120]): (a) crecimiento anisotrópico intrínseco, (b) síntesis asistida por moldes, (c) uso de surfactantes, (d) autoensamblaje de nanoestructuras 0D, (e) reducción de una estructura a 1D, (f) adición de un metal catalizador.	39
<b>Figura 2.16.</b> Esquema del modelo vapor-líquido-sólido (VLS) que incluye las tres etapas en las que se produce (ref. [132]): (I) adición del metal y formación de una aleación, (II) formación de nanohilos y (III) crecimiento axial de los mismos.	42
<b>Figura 2.17.</b> Clasificación de heteroestructuras 1D en función de su morfología (ref. [155]).	44
<b>Figura 2.18.</b> Modelos de deposición de películas delgadas sobre la superficie de un material (ref. [165]).	46
<b>Figura 2.19.</b> Modelos <i>bottom-up</i> y <i>top-down</i> de obtención de nanomateriales.	47
<b>Figura 2.20.</b> Estructura química de los alcóxidos metálicos, compuestos empleados como precursores de CVD en este trabajo.	50
<b>Figura 2.21.</b> Clasificación de los polimorfos del Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a) según Schäfer [186], y (b) en función de la temperatura [187].	53
<b>Figura 2.22.</b> Estructura cristalina de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	53
<b>Figura 2.23.</b> Voltamogramas de electrodos formados por (a) nanotubos de carbono, (b) nanocristales de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y (c) electrodos compuestos CNT/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a una velocidad de barrido de 2mV/s, a temperatura ambiente. Electrolito: LiClO <sub>4</sub> 1M (ref. [196]).	54
<b>Figura 2.24.</b> Estructura cristalina de SnO <sub>2</sub> (casiterita).	55
<b>Figura 2.25.</b> (a) Curvas de voltametría cíclica de electrodos compuestos CNT/SnO <sub>2</sub> comparadas con las obtenidas para CNTs, a una velocidad de barrido de 6mV/s, a temperatura ambiente, empleando como electrolito Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M. (b) Retención de la capacitancia de electrodos compuestos CNT/SnO <sub>2</sub> en función del número de ciclos (ref. [198]).	56
<b>Figura 2.26.</b> Estructura cristalina de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	57

<b>Figura 3.1.</b> Esquema del montaje empleado para impregnación en disolución catalítica de las probetas de madera. ....	78
<b>Figura 3.2.</b> Esquema del sistema de pirólisis y de las rampas de calentamiento y enfriamiento empleadas en los procesos. ....	80
<b>Figura 3.3.</b> Diagrama de flujo del proceso de fabricación de muestras de biocarbón. ..	81
<b>Figura 3.4.</b> Esquema del reactor CVD empleado. ....	82
<b>Figura 3.5.</b> Representación esquemática de los tipos de isothermas de adsorción (ref. [37]). ....	89
<b>Figura 3.6.</b> Esquema del método de las cuatro puntas para el estudio de la resistividad eléctrica. ....	91
<b>Figura 3.7.</b> Representación esquemática de la celda de tres electrodos empleada para el estudio de medidas electroquímicas. ....	92
<b>Figura 4.1.</b> Pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura durante la pirólisis en atmósfera de nitrógeno de maderas de haya (a) sin tratar e (b) impregnada con disoluciones saturadas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{FeCl}_3$ . ....	100
<b>Figura 4.2.</b> Flujo de calor en función de la temperatura durante la pirólisis de maderas de haya (a) sin tratar e impregnadas con disoluciones saturadas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{FeCl}_3$ . (b) Intervalo entre 650 y 1000 °C para muestras impregnadas donde se aprecia la diferencia de comportamiento entre los dos catalizadores empleados. ....	100
<b>Figura 4.3.</b> Difractogramas de rayos X de muestras pirolizadas a 850°C, sin tratar y tratadas con Fe o Ni, donde se evidencian las diferencias en la temperatura de inicio de la grafitización. ....	101
<b>Figura 4.4.</b> Densidad en función de la temperatura a) para monolitos de biocarbón, pirolizados en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores. b) Valores obtenidos para muestras a partir de madera de haya, en forma de carbón monolítico y tras la molienda. Los valores obtenidos se comparan con los valores encontrados en (ref. [16]). ....	102
<b>Figura 4.5.</b> Biocarbones obtenidos a partir de madera de haya (A, B) y obtenidos a partir de DM (C, D), en las direcciones de corte (A, C) transversal y (B, D) longitudinal. ....	104

<b>Figura 4.6.</b> Micrografías obtenidas mediante SEM de muestras pirolizadas en presencia de Ni a (a) 1000°C, (b) 1300°C, (c,d) 1600°C. ....	105
<b>Figura 4.7.</b> Distribución de tamaño de partícula de catalizador en biocarbones obtenidos mediante pirólisis catalizada con níquel a 1000°C (arriba) y 1600 °C (abajo). ....	105
<b>Figura 4.8.</b> Imágenes obtenidas mediante SEM de muestras tratadas con hierro pirolizadas a (a) 1000 °C, (b) 1300 °C, (c) 1600 °C, (d) 1300 °C tras la eliminación del catalizador. ....	107
<b>Figura 4.9.</b> Micrografías SEM de biocarbón obtenido a partir de pirólisis de DM a 1600°C utilizando Ni como catalizador, antes (A) y después (B) de su eliminación. Las partículas de níquel están marcadas con flechas en la imagen A. ....	107
<b>Figura 4.10.</b> Micrografías TEM de muestras tratadas con Fe a 1600°C (a) antes de la eliminación de partículas de catalizador. (b) Detalle de una región con láminas de grafeno altamente ordenadas junto a su patrón SAED asociado. ....	108
<b>Figura 4.11.</b> Micrografías TEM de muestras tratadas con Ni (a) a 1000 °C, tras la eliminación de partículas de catalizador junto a su diagrama de difracción de electrones. Las estructuras huecas están marcadas con flechas. (b) Partícula de níquel encapsulada en una estructura curvada de grafeno, a 1600 °C. ....	108
<b>Figura 4.12.</b> Micrografías TEM de muestras a 1600 °C tras la eliminación de partículas de catalizador. (a) Sin tratar, el carbón es esencialmente amorfo como confirma su patrón SAED. (b) Tratado con Fe, donde se observan nanoestructuras huecas de carbón, marcadas con flechas. (c) Tratado con Ni, donde se observan láminas de grafito tridimensional, marcadas con la letra G. (d) Diagrama de difracción de electrones para el caso del níquel, donde se confirma la estructura hexagonal (2H) del grafito. ....	109
<b>Figura 4.13.</b> Difractogramas de rayos X de muestras de biocarbón pirolizadas en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores. ....	110
<b>Figura 4.14.</b> Diagrama de rayos X para biocarbones obtenidos por pirólisis catalizada de DM (a) con Ni y (b) con Fe, en el entorno de la reflexión (0002) del grafito. Los picos están normalizados a intensidad unidad. ....	111

<b>Figura 4.15.</b> Diagramas de rayos X, normalizados a intensidad unidad, para una muestra pirolizada (a) en presencia de níquel antes y después de eliminar el catalizador, y (b) en presencia de hierro antes y después de su eliminación. ....	112
<b>Figura 4.16.</b> Espectros Raman para muestras de biocarbón pirolizadas en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores. ....	113
<b>Figura 4.17.</b> (a) Intensidad relativa entre las bandas G y D <sub>1</sub> . (b) Anchura a media altura de la banda G en función de la temperatura, para muestras de biocarbón pirolizadas en ausencia y en presencia de níquel o hierro como catalizadores. ....	114
<b>Figura 4.18.</b> Ajuste de las bandas de carbón de los espectros Raman por mínimos cuadrados (a) DM sin tratar. (b) Haya sin tratar. (c) DM tratado con Ni. (d) Haya tratado con Ni. (e) DM tratado con Fe. (f) Haya tratado con Fe. ....	115
<b>Figura 4.19.</b> Isotermas de adsorción de nitrógeno de muestras tratadas con Ni (arriba) y con Fe (abajo) como catalizador a distintas temperaturas de pirólisis. ....	123
<b>Figura 4.20.</b> Valores de la resistividad eléctrica de biocarbones en función de la temperatura. ....	124
<b>Figura 5.1.</b> (a) Interior de la cámara de CVD, donde el precursor descompone sobre el sustrato que está a temperatura elevada. (b) Detalle del soporte de grafito donde se colocan los sustratos carbonosos. ....	130
<b>Figura 5.2.</b> Caracterización de sustratos empleados para deposición de óxido de niobio mediante CVD: muestras pirolizadas a 1000 °C de haya sin tratar y haya tratada con Ni tras su eliminación. (a) Diagrama de difracción de Rayos X. (b) Espectros Raman. ...	131
<b>Figura 5.3.</b> Espectros XPS a) general, b) de zona de Nb 3d a distintas temperaturas (de 500 a 1000 °C) y c) posición del máximo del pico 3d <sub>5/2</sub> en función de la temperatura. ....	132
<b>Figura 5.4.</b> Capas finas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositadas por CVD sobre carbones (izquierda) sin tratar y (derecha) tratados con níquel a diferentes temperaturas. ....	134
<b>Figura 5.5.</b> Difractogramas de GI-XRD de capas finas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositadas a distintas temperaturas sobre (a) carbón sin tratar (b) carbón tratado con níquel. (c) Patrones de difracción para las fases TT- y T- Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (d) Fases de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> identificadas a 1000°C. ....	135

<b>Figura 5.6.</b> Espectros Raman de capas finas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> depositadas a distintas temperaturas sobre (a) carbón sin tratar (b) carbón tratado con níquel. ....	137
<b>Figura 5.7.</b> Pérdida de peso y derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura en las muestras Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> @BioC. ....	139
<b>Figura 6.1.</b> Nanowires de SnO <sub>2</sub> crecidos sobre sustratos de carbón poroso sin tratar con Au depositado mediante sputtering, que con el tiempo del proceso CVD aumentan su longitud y mantienen su diámetro. ....	146
<b>Figura 6.2.</b> Micrografías SEM de SnO <sub>2</sub> depositado mediante CVD en los diferentes sustratos, sin emplear Au como catalizador del proceso. ....	147
<b>Figura 6.3.</b> Micrografías SEM de SnO <sub>2</sub> depositado mediante CVD en los diferentes sustratos, empleando Au como catalizador del proceso. ....	148
<b>Figura 6.4.</b> Imágenes obtenidas mediante SEM (izquierda) y TEM (derecha) de muestras SnO <sub>2</sub> @UC obtenidas con y sin adición de Au al sustrato antes del proceso de CVD. ....	148
<b>Figura 6.5.</b> Micrografía TEM de SnO <sub>2</sub> @TC (Ni) sin Au como catalizador, acompañada de su espectro EDS en la zona de la punta del catalizador, donde se identifica Ni como el elemento responsable del crecimiento de estructuras 1D. ....	149
<b>Figura 6.6.</b> Diagramas de Rayos X para muestras a distintos tiempos de CVD, empleando como sustratos a) carbón sin tratar y b) carbón tratado con Ni tras su eliminación. Las flechas marcan las diferencias en la intensidad relativa de los picos de SnO <sub>2</sub> en el caso de formación de películas delgadas. ....	151
<b>Figura 6.7.</b> Diagramas de GI-XRD para deposiciones de SnO <sub>2</sub> durante 30 minutos en los distintos sustratos empleados a) sin Au, b) con Au. ....	152
<b>Figura 6.8.</b> Espectros Raman para muestras a distintos tiempos de CVD, empleando como sustratos a) carbón sin tratar y b) carbón tratado con Ni tras su eliminación. ...	153
<b>Figura 6.9.</b> Espectros Raman para deposiciones de SnO <sub>2</sub> durante 30 minutos en los distintos sustratos empleados a) sin Au, b) con Au. ....	155
<b>Figura 6.10.</b> Micrografías SEM de heteroestructuras SnO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sobre los dos sustratos empleados, con una duración de los procesos de CVD de (A, C) 6 minutos, (B, D) 8 minutos. ....	157



<b>Figura 6.11.</b> Espectros EDS de heteroestructuras obtenidas a distintos tiempos de CVD, sobre los dos sustratos empleados a) TC (Fe elim), b) TC (Fe sin elim). .....	157
<b>Figura 6.12.</b> Imágenes TEM de muestras SnO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TC (Fe elim). (a) Micrografía general de las heteroestructuras, (b) a mayores aumentos se observa la estructura coaxial de las mismas, junto al espectro EDS que muestra la composición en la zona del núcleo y de la corteza. ....	158
<b>Figura 6.13.</b> Diagramas de GI-XRD para heteroestructuras obtenidas a distintos tiempos de CVD, sobre los dos sustratos empleados a) TC (Fe elim), b) TC (Fe sin elim). ....	159
<b>Figura 6.14.</b> Espectros XPS a) general, b) de zona de Sn 3 <i>d</i> para muestras SnO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @BioC y c) de zona de Fe 2 <i>p</i> para heteroestructuras fabricadas utilizando como sustratos SnO <sub>2</sub> @TC (Fe elim) y SnO <sub>2</sub> @TC (Fe sin elim). ....	161
<b>Figura 7.1.</b> Voltamogramas de electrodos de carbono obtenidos por pirólisis de haya y de DM catalizada con Fe a distintas temperaturas y velocidades de aplicación de tensión. ....	166
<b>Figura 7.2.</b> Voltamogramas de electrodos de carbono obtenidos por pirólisis de haya y de DM catalizada con Ni a distintas temperaturas y velocidades de aplicación de tensión. ....	167
<b>Figura 7.3.</b> a) Capacitancia específica de carbones obtenidos a partir de pirólisis de madera de haya a diferentes temperaturas, tratados con Fe y sin tratar, en función de la velocidad de barrido, tras 6 ciclos en voltametría. b) Ciclos obtenidos a 10 mV/s. ....	168
<b>Figura 7.4.</b> Retención de la capacitancia en función del número de ciclos, para una muestra tratada con Fe a 1000 °C. ....	169
<b>Figura 7.5.</b> Voltamogramas de electrodos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> @BioC, sobre sustratos de carbón sin tratar, a distintas temperaturas de deposición de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y distintas velocidades de aplicación de tensión. ....	170
<b>Figura 7.6.</b> Voltamogramas de electrodos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> @BioC, sobre sustratos de carbón tratado con Ni, a distintas temperaturas de deposición de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y distintas velocidades de aplicación de tensión. ....	171

<b>Figura 7.7.</b> Valores de capacitancia obtenidos mediante voltametría cíclica para Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> @BioC a diferentes temperaturas de deposición del óxido, sobre los dos sustratos empleados. ....	171
<b>Figura 7.8.</b> Retención de la capacitancia de un electrodo de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> @BioC, con el óxido metálico depositado a 1000°C sobre carbón tratado con Ni. Se observa que la capacitancia se mantiene o incluso aumenta ligeramente tras 1000 ciclos de carga y descarga, a una velocidad de barrido de 10 mV/s. ....	172
<b>Figura A.1.</b> (a) Equipo de PECVD (b) Lateral del equipo, donde se observa la cinta calefactora cubriendo el recipiente del precursor, y los distintos gases conectados al sistema. ....	179
<b>Figura A.2.</b> Molécula del precursor de plasma (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Pd(DMOTFP), descubierta y sintetizada por el grupo AK Mathur de la Universidad de Colonia. ....	179
<b>Figura A.3.</b> (A, B) Micrografías SEM de muestras de Pd@BioC procesadas a una potencia de plasma de 150 W. (C) Espectro EDX que confirma la presencia de Pd en la estructura. (D) Variación del contenido de Pd en función de la potencia del plasma, determinado por ICP-MS. ....	181
<b>Figura A.4.</b> Reacción de Heck, que utiliza paladio para catalizar reacciones químicas orgánicas de haluros de arilo con alquenos. ....	181
<b>Figura A.5.</b> a) Conversión de los reactivos en productos en la reacción de Heck en función del tiempo y de la potencia empleada en el proceso de PECVD. b) Dependencia del tiempo en el grado de conversión de la muestra Pd@BioC depositada a 100 W. ..	183
<b>Figura A.6.</b> Imágenes SEM de la muestra de Pd@BioC depositada a 100 W (a) antes y (b) después de la reacción de Heck. ....	183
<b>Figura A.7.</b> Grado de conversión de los reactivos en productos en función de la potencia del plasma y del número de ciclos de la reacción de Heck. ....	184

## Lista de tablas.

<b>Tabla 2.1.</b> Comparación entre las características de un condensador convencional, un supercondensador y una batería (ref. [1]). .....	11
<b>Tabla 3.1.</b> Condiciones experimentales de los procesos de CVD llevados a cabo. ....	84
<b>Tabla 4.1.</b> Variaciones de peso y volumen en las probetas tras los procesos de impregnación en disolución catalítica de precursores y secado y de pirólisis de la madera. ....	98
<b>Tabla 4.2.</b> Ángulo del máximo del pico de reflexión (0002) del grafito en muestras tratadas con Ni y con Fe a distintas temperaturas. ....	111
<b>Tabla 4.3.</b> Valores obtenidos de superficie específica para biocarbones en función del catalizador empleado y de la temperatura. ....	121
<b>Tabla 4.4.</b> Valores obtenidos de resistividad eléctrica de biocarbones. ....	124
<b>Tabla 6.1.</b> Porcentaje de peso que queda tras calentamiento a 950 °C en aire de las muestras de SnO <sub>2</sub> @BioC. ....	156
<b>Tabla 6.2.</b> Porcentaje de peso que queda tras calentamiento a 950 °C en aire de las muestras de SnO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @BioC. ....	162
<b>Tabla 7.1.</b> Capacitancia específica de electrodos de carbón obtenidos a partir de haya, en ausencia y en presencia de Fe, a diferentes temperaturas. ....	168



# Biomimetic carbon-based materials for electrodes in energy storage systems.

## Abstract

In this work we demonstrate the possibility of inducing at least partial crystallinity in carbon materials obtained by pyrolysis of natural precursors, a method that usually produces hard or isotropic carbons. To achieve this we treat the natural precursor with a transition metal that acts as a catalyst.

Solutions containing Ni or Fe have been used to impregnate the wood pieces prior to the pyrolysis process, obtaining graphitic monolithic materials that combine the properties of pyrolysis-derived carbons, such as large pore volume, open and interconnected porosity and high surface area, with the properties of graphite, such as high crystallinity and good thermal and electrical conductivity.

The improvement in crystallinity and structural order in the carbonaceous structures with the use of a catalyst has been demonstrated by SEM, TEM, X-Ray diffraction and Raman spectroscopy, and indirectly by the increase of the electrical conductivity. Type IV isotherms characteristics of mesoporous materials and higher surface areas BET have been obtained for treated carbons.

Once the carbonaceous materials have been characterized, they have been evaluated as electrodes for energy storage systems (electrochemical capacitors), obtaining good results for treated carbons: high specific capacitances in an aqueous electrolyte, up to  $\sim 100 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , and excellent cyclic stability of the electrodes with no reduction of the initial capacitance values after 1000 cycles in voltammetry. These capacitances are in the range of some commercial supercapacitors. The material presents a monolithic porous structure in which all the mass is active and it does not need additives or binders to its use in devices.

The development of new carbons with controlled nanoporosity and structures may open a way to new devices capable of storing higher energy densities. Moreover, the carbon structure can be used as a scaffold to deposit an additional secondary phase to provide additional functionality. Chemical vapor deposition techniques have the capability to synthesize a variety of semiconductor metal oxide nanostructures with tunable

properties. CVD produces reproducible, crystalline and phase pure materials with controlled microstructure and morphology. The detailed control in the deposit properties is achieved by the control of the CVD parameters during the processes (precursor flux, decomposition temperature, deposition time, etc.)

In this direction, hybrid materials have been made: treated and untreated biocarbons used as scaffolds have been coated with different metal oxides,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , by CVD.

The goal of this thesis is the development of a porous monolithic carbon with high crystallinity, high surface area and good electrical conductivity, to storage energy by a double-layer electrostatic mechanism. In addition, due to the hierarchical porosity, a second phase will be deposited in the macropores of this structure to obtain a hybrid material which can store by two storage principles: electrostatic and faradaic, with both contributing to the total capacitance.

## **I. BioCarbon obtained through catalysis during the pyrolysis process.**

### **Experimental.**

Carbons were produced from two cellulosic precursors: Beech wood (*Fagus silvatica*) and MDF boards. Pieces of wood were cut and dried in an oven to release water from the pores.

The catalysts have been prepared from a saturated solutions of nickel nitrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , or iron chloride,  $\text{FeCl}_3$  in 2-propanol, in which samples were impregnated using a vacuum pump to ensure that the solution fills all open pores of the wood. Subsequently, the wood samples were heated until complete drying. Samples without catalyst were made to evaluate the effect of graphitization under similar conditions after pyrolysis on treated/untreated carbons.

The pyrolysis process took place in a furnace with controlled atmosphere of flowing nitrogen. Pyrolysis was carried out with a ramp rate of  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  to  $500^\circ\text{C}$ ;  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  to maximum temperature (from  $600$  to  $1600^\circ\text{C}$ ), soak time of 30 minutes and  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  for cooling down to room temperature. This temperature program was chosen to ensure that crack free carbon monoliths could be obtained.

After pyrolysis, the residual catalyst particles were removed by stirring in concentrated acid: HCl for nickel and HNO<sub>3</sub> for iron. Biocarbons were rinsed and shaken several times until neutral pH, and then dried in an oven.

To determine the thermodynamic characteristics of the graphitization process, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were carried out using a computer controlled Thermal Advantage SDT-600 apparatus, which monitors the weight loss and the heat flow *in-situ* during pyrolysis, for the two types of wood used in dry and impregnated with catalysts, in a temperature range between 50 and 1400°C.

Scanning (JEOL 6460-LV) and high resolution scanning electron microscope (Hitachi S-5200) and transmission electron microscope (Hitachi H-800, Phillips CM-200) were used for a microstructural evaluation of different samples. By X-ray diffraction crystallinity was determined in all samples in a powder diffractometer (model A25 D8 Advance Bruker), and the degree of structural disorder in the carbon structures was evaluated by Raman spectroscopy (LabRam Jobin Yvon provided with a confocal microscope) with an excitation wavelength of 532 nm.

The specific surface area of the studied carbon materials was determined by the BET method based on nitrogen adsorption isotherms using a Micromeritics ASAP 2420 Analyzer. Samples previously cut into small pieces to feed into a glass bulb, were outgassed at 400°C for 10 hours, in order to remove water and other atmospheric contaminants, and placed in a Dewar vessel to analyze the adsorbed and desorbed amount in the material at 77K in a relative pressure range of  $P/P_0 = 0-1$ .

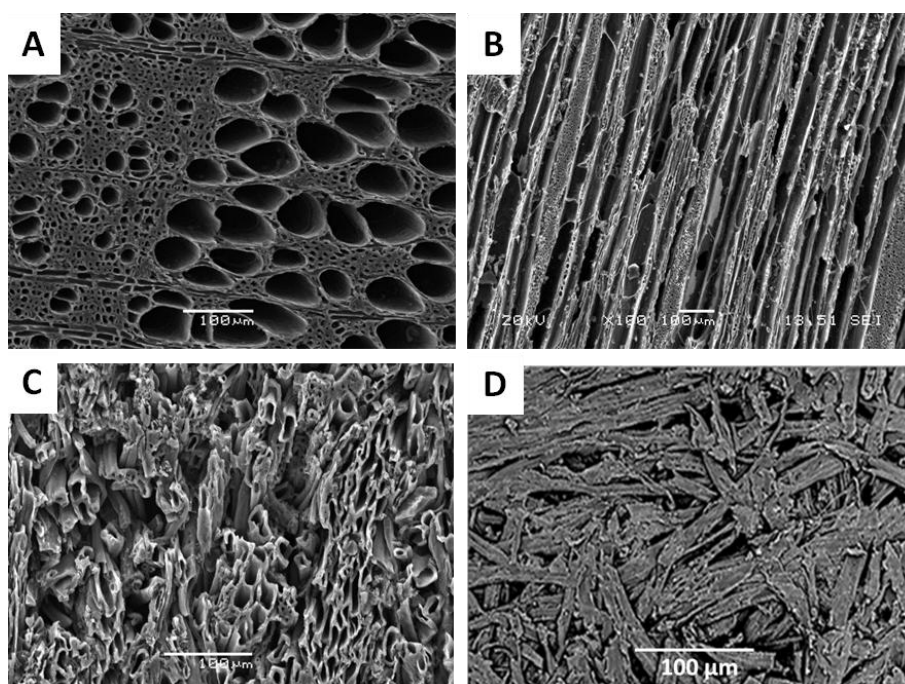
Electrical resistivity was measured at room temperature using the four-terminal sensing method. Carbons were previously cut into bars with dimensions of about (50 x 3 x 3) mm<sup>3</sup>, and current intensities from 1 to 100 mA were applied in the extremes of the bars, using a Iso-Tech Ips 3202 power supply, measuring the voltage between two fixed points at 15 mm span.

The electrochemical measurements of the electrode materials were carried out using an EDAQ ERZ-101 Advanced Electrochemistry System, in a three-electrode system: carbon samples as a working electrode, an Ag/AgCl electrode as a reference electrode and platinum as a counter electrode. To evaluate electrode capacitance, cyclic voltammetry was used in 1M KOH aqueous electrolyte at room temperature. The cyclic

stability of the working electrode was also evaluated for 1000 cycles for graphitized carbons. Carbon electrodes were prepared as 1 cm<sup>2</sup> slabs with a 1 mm thickness.

## Results.

The microstructure of the carbon scaffold replicates that of the original precursor: interconnected and aligned channels of a bimodal size distribution in the case of beech wood, and agglomerates of fibers in the case of MDF. Figure 1 shows the microstructure of the carbon samples obtained from beech wood and MDF boards, in the transversal and longitudinal directions.



**Figure 1.** Biocarbons obtained from (A, B) beech wood and (C, D) MDF boards, in the directions (A, C) transversal and (B, D) longitudinal of cutoff.

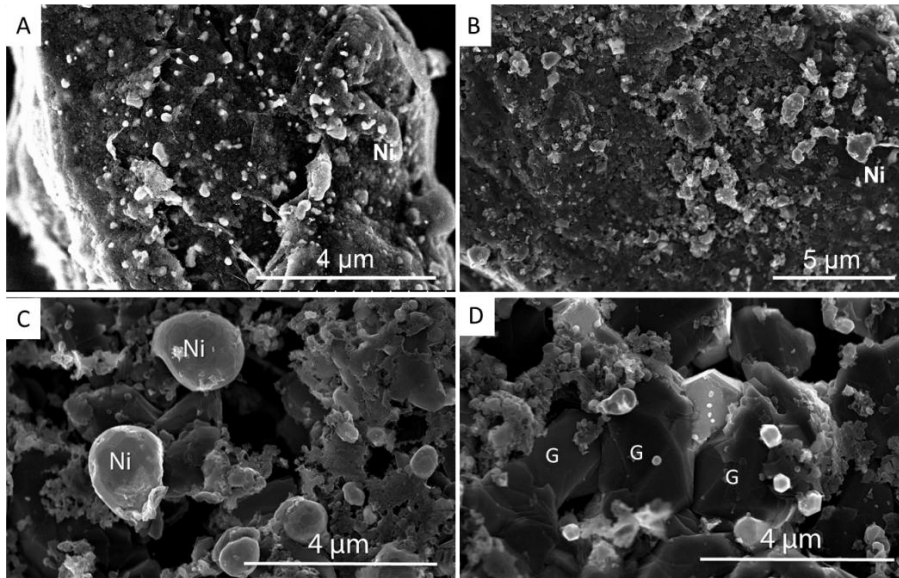
In treated carbons, we have carbon fibers with catalyst particles embedded into the monoliths of carbon. In samples etched with acid no metallic particles are observed.

Mechanisms for graphitization are usually classified depending on the size of the catalyst particles, and attributed to a solution-precipitation mechanism with an intermediate carbide phase for large (>100 nm) particles, and formation of carbide droplets that decompose leaving a surrounding spherical hollow shell of stacked graphene layers if the catalyst is finely divided.

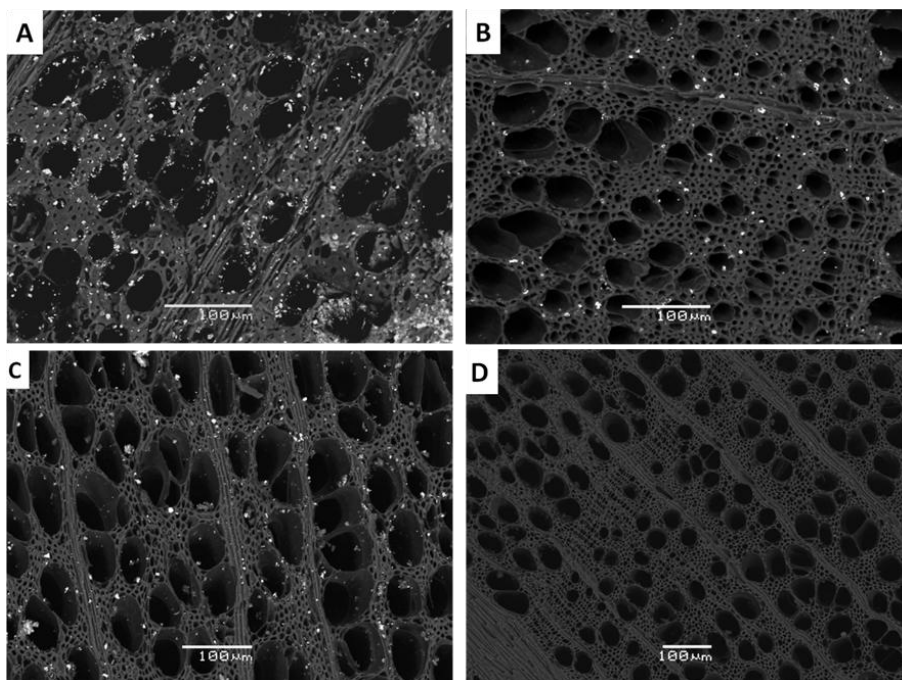
Using Ni as catalyst, we observe changes in the size of particles with the pyrolysis temperature. By analysis of SEM images the equivalent size distribution of Ni particles



has been calculated, showing an average size of Ni particles of 15 nm at 1000°C, 50 nm at 1300°C and 120 nm at 1600°C. The increase is higher at temperatures over the melting temperature of the nickel (1453°C). There are a smaller number of particles which are larger. This phenomenon, known as “*coarsening*” can be controlled by two factors: the temperature and the time. Figure 2 shows Ni-treated carbons pyrolyzed at different temperatures.



**Figure 2.** Representative SEM micrographs of samples pyrolyzed in presence of Ni at (A) 1000 °C, (B) 1300 °C, (C,D) 1600 °C.



**Figure 3.** Representative SEM micrographs of samples pyrolyzed in presence of Fe at (A) 1000°C, (B) 1300°C, (C) 1600 °C (D) 1300°C after acid attack.

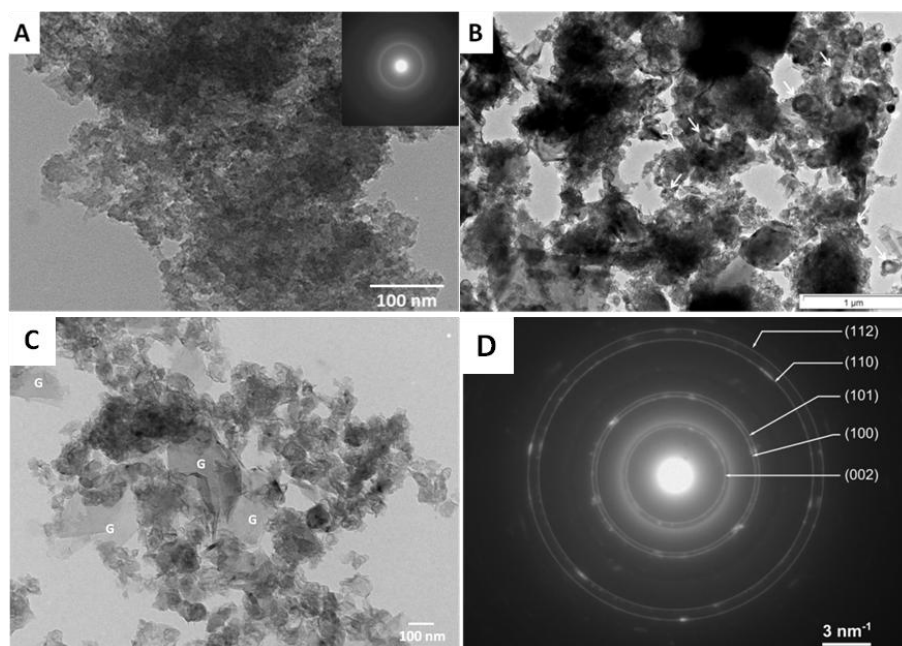
Figure 3 shows SEM micrographs using backscattered electrons for Fe-treated samples at different temperatures. Size and morphology of particles using Fe as catalyst were also quantified from SEM measurements, consisting in globular particles in the range of  $\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$  in all the range of temperatures studied. In contrast with Ni, no significant changes were observed when the peak pyrolysis temperature exceeded the melting point of iron ( $1538^\circ\text{C}$ ).

TEM images for Fe-treated samples show Fe particles encapsulated in hollow carbon spheres in all the range of temperatures studied. The graphitization takes place probably by deposition of graphene layers that are curved over the Fe particles. When Fe is removed, hollow and ordered carbon nanostructures remain in the material. This behavior occurs in all the range of temperatures, and highly ordered regions with a plate like morphology and consisting of stacked graphene layers were also detected in samples pyrolyzed at  $1600^\circ\text{C}$ . TEM micrographs for Ni-treated samples show these hollow structures at  $1000^\circ\text{C}$ , but if the pyrolysis temperature is sufficiently high ( $1600^\circ\text{C}$ ) highly crystalline regions are observed in treated samples as well as some hollow structures similar to described for Fe. Figure 4 shows the differences in the behavior at  $1600^\circ\text{C}$ .

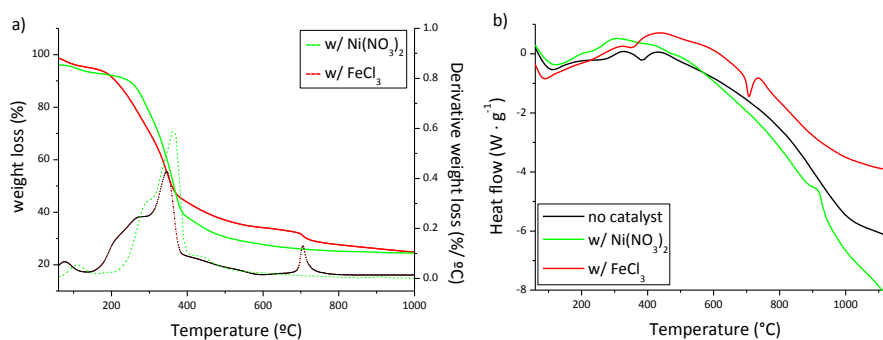
Weight loss versus temperature, determined by TGA, is shown in figure 5, for the pyrolysis of beech wood with impregnation in catalytic solutions. We observed a similar behavior in all cases. First, wood loses sorbed water up to  $150^\circ\text{C}$ . The decomposition of polysaccharides which are the main components of wood start from  $200^\circ\text{C}$ : the hemicellulose is broken first, followed by cellulose and finally lignin. The decomposition is practically completed at  $400^\circ\text{C}$ . Differences in weight loss curves for pyrolysis of wood with and without catalyst were small and due to variability of the microstructure and density of the wood. Due to catalyst remaining in the scaffold after pyrolysis, final mass as a fraction of initial mass was 7-10% higher in impregnated samples. In Fe-treated samples a third step at about  $700^\circ\text{C}$  is identified.

Figure 5 also shows the absorbed heat (negative) for beech wood during pyrolysis, in samples with and without impregnation with the catalysts. The pyrolysis process is endothermic and the curves are qualitatively similar. An exothermic peak appears in the curve for the sample impregnated with Ni at  $\sim 900^\circ\text{C}$ . This peak results from the graphitization reaction which is exothermic. It suggests that the driving force is the

reduction in free enthalpy associated with the increased of crystallinity. In samples impregnated with Fe, a pronounced endothermic peak appears at  $\sim 700^\circ\text{C}$ . This peak seems to be related with the onset of the graphitization process and was confirmed by the presence of a graphite peak in the XRD pattern of a sample pyrolyzed at  $800^\circ\text{C}$  which does not appear until  $1000^\circ\text{C}$  for Ni-treated samples. Thermodynamics of carbon graphitization in presence of Ni or Fe do not occur with the same mechanism.

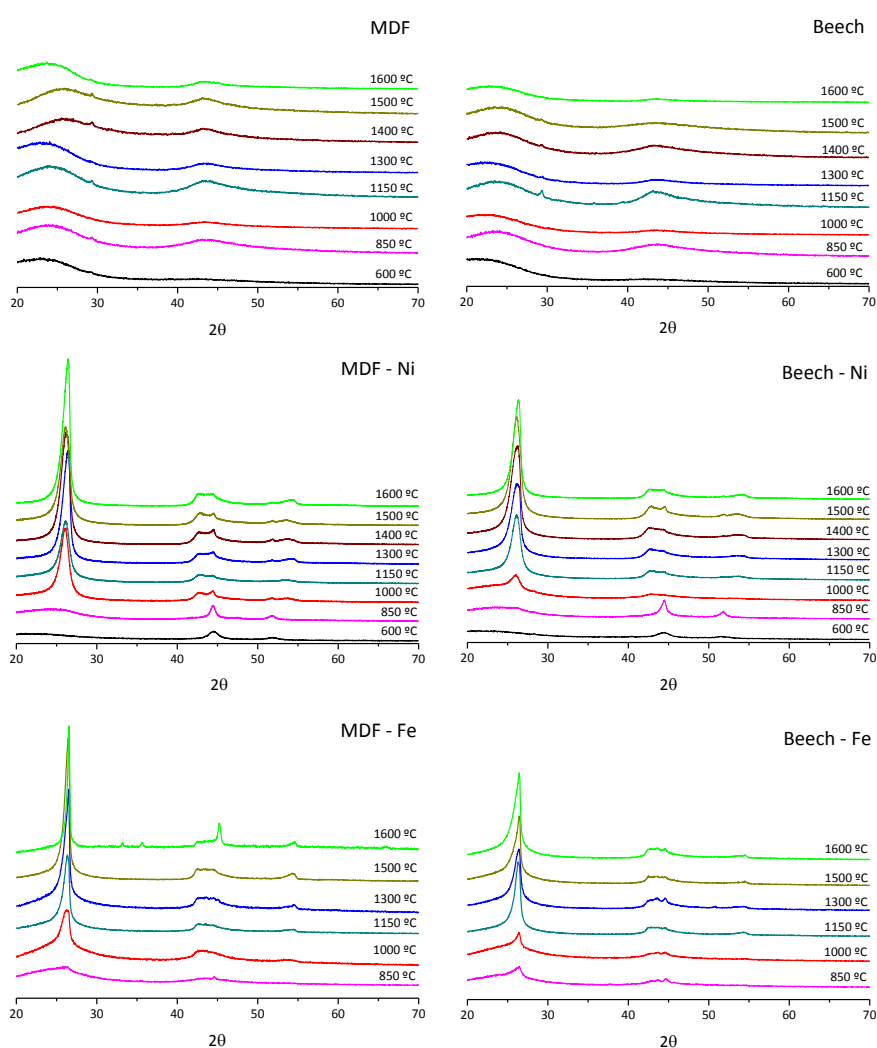


**Figure 4.** TEM micrographs for samples pyrolyzed at  $1600^\circ\text{C}$  (A) without catalytic treatment, carbon is essentially amorphous as confirmed by SAED. (B) Fe-treated samples after removal of Fe, leaving hollow carbon nanostructures partially ordered (marked by arrows). (C) Ni-treated samples, after removal of Ni. Highly crystalline regions are observed (marked with the letter 'G'). These particles are graphite with three-dimensional order, as evidenced by the presence of bright spots in the SAED pattern (D).



**Figure 5.** (a) Weight loss and its derivative, and (b) heat flow as a function of temperature during pyrolysis of beech wood with  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (green line), with  $\text{FeCl}_3$  (red line) and without impregnation (black line).

Crystallinity and long range order were studied by means of X-Ray diffraction in  $\theta$ - $2\theta$  geometry, and representative diffraction patterns from treated and untreated samples of both beech and MDF derived carbons are shown in figure 6. In treated samples we observed a diffraction peak at  $2\theta = 26.6^\circ$ , characteristic of graphite, while untreated samples showed an amorphous diffraction pattern irrespectively of pyrolysis temperature. The onset of graphitization is clearly determined by the presence of a graphite-like (0002) reflection at pyrolysis temperatures from  $1000^\circ\text{C}$  for Ni-treated, from  $850^\circ\text{C}$  for Fe-treated samples. When the pyrolysis temperature increases, the relative intensity of this graphite peak increases while the peak width decreases.

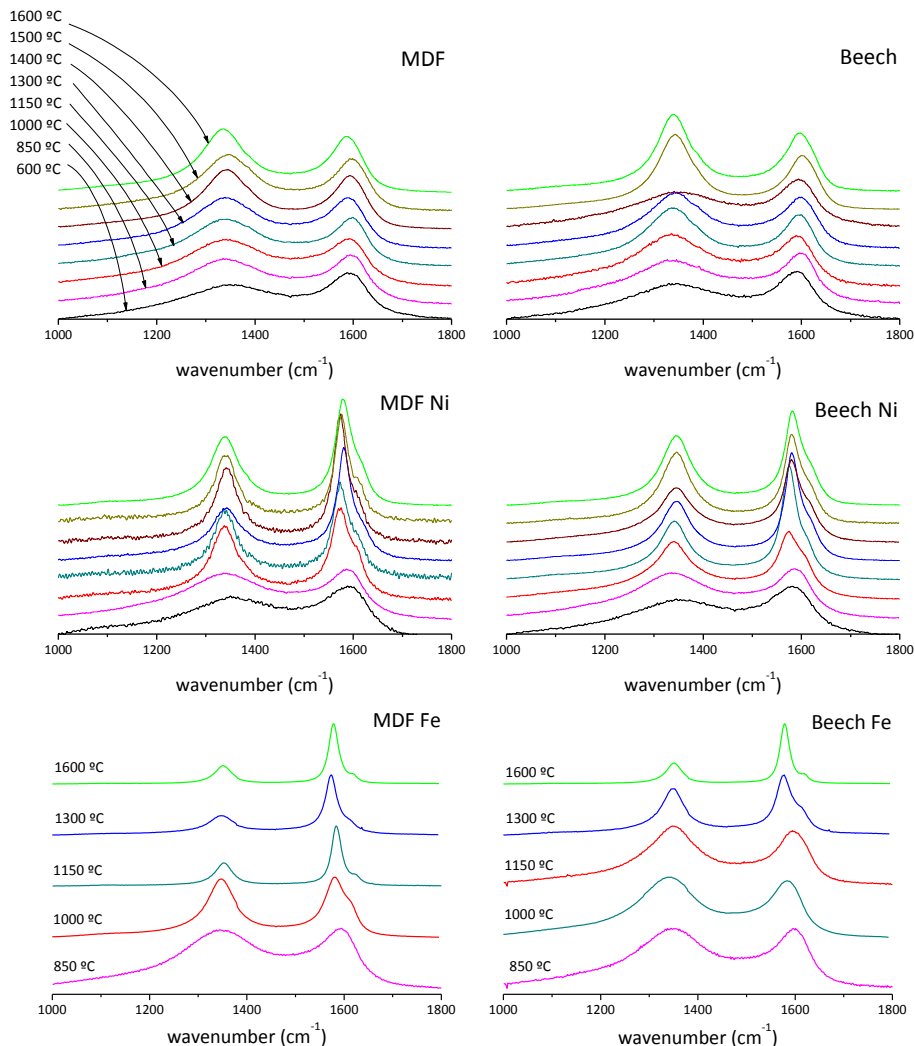


**Figure 6.** X-Ray diffraction patterns for carbons pyrolyzed in presence and in absence of catalyst, using MDF or beech wood as a precursor.

Raman spectra of carbonaceous materials exhibit some characteristic bands. In graphite materials, the most prominent band, the G band, is located at  $1580\text{ cm}^{-1}$  and represents the vibration of the ideal graphite lattice. Other bands indicate a disordered graphitic

lattice: the  $D_1$  band ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), the most accentuated, represents the vibration of graphene layer edges, the  $D_2$  band ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) the vibration of surface graphene layers, the  $D_3$  band ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) the vibration of amorphous regions and  $D_4$  band ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ) represents local disorder by the presence of ionic impurities.

Figure 7 shows the Raman spectra of all samples studied. In treated samples the  $G/D_1$  intensity ratio increases with increasing pyrolysis temperature while the FWHM of the G band decreases, indicating an increase of structural order and a higher amount of graphitic carbon in relation to amorphous carbon. In untreated samples, the relative intensity of G to  $D_1$  bands increases slightly and continuously with temperature.

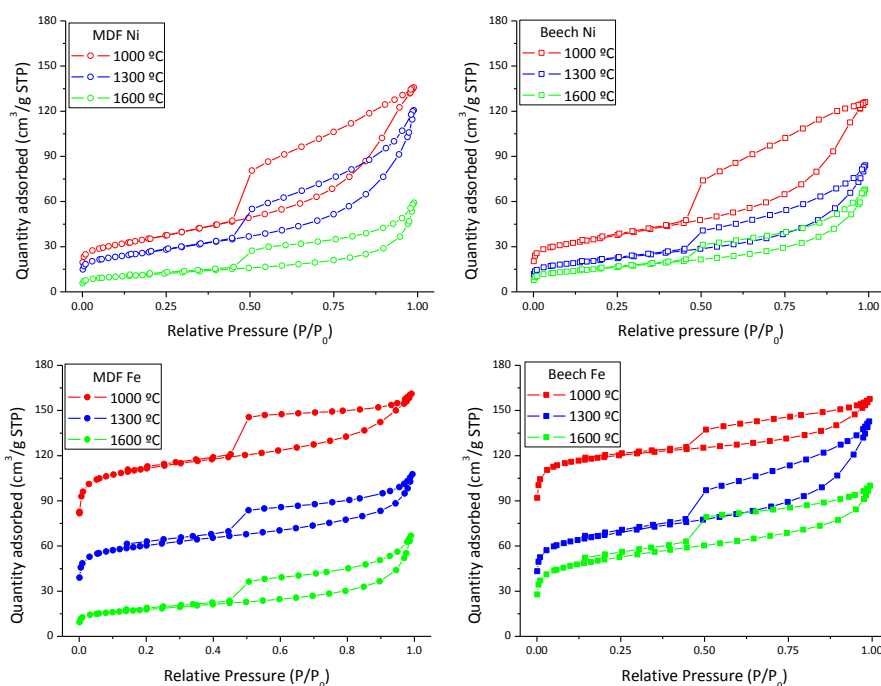


**Figure 7.** Raman spectra for samples pyrolyzed in absence and in presence of catalyst, using MDF or beech wood as a precursor.

The BET surface area in untreated and treated carbons was determined from the measurement of nitrogen adsorption isotherms after removal of the catalyst, obtaining

an increase up to 2 orders of magnitude in treated samples. This increase is much more accentuated using Fe as catalyst, achieving values 3 times higher than with Ni. Although crystallinity increases with an increasing of the pyrolysis temperature the BET values decrease. The highest value of  $370 \text{ m}^2/\text{g}$ , is obtained for the Fe-treated sample pyrolyzed at  $1000^\circ\text{C}$ . The pore volume probably increases with the temperature: pore dimensions are enlarged, accompanied by a decrease of narrower micropores. For untreated carbons, surface areas lower than  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  are obtained in all the range of temperatures.

The  $\text{N}_2$  sorption isotherms of samples treated with Fe and Ni as catalysts are shown in figure 8. Type IV isotherms with hysteresis loops are obtained, initiating at relative pressures  $P/P_0 \sim 0.40$ , and closing near  $P/P_0 = 1$ . This is characteristic of mesoporous materials with a pore size between 2 and 50 nm, demonstrating that these properties (high surface area containing interconnected mesopores) making this carbon samples highly desirable for the EDLCs electrodes.

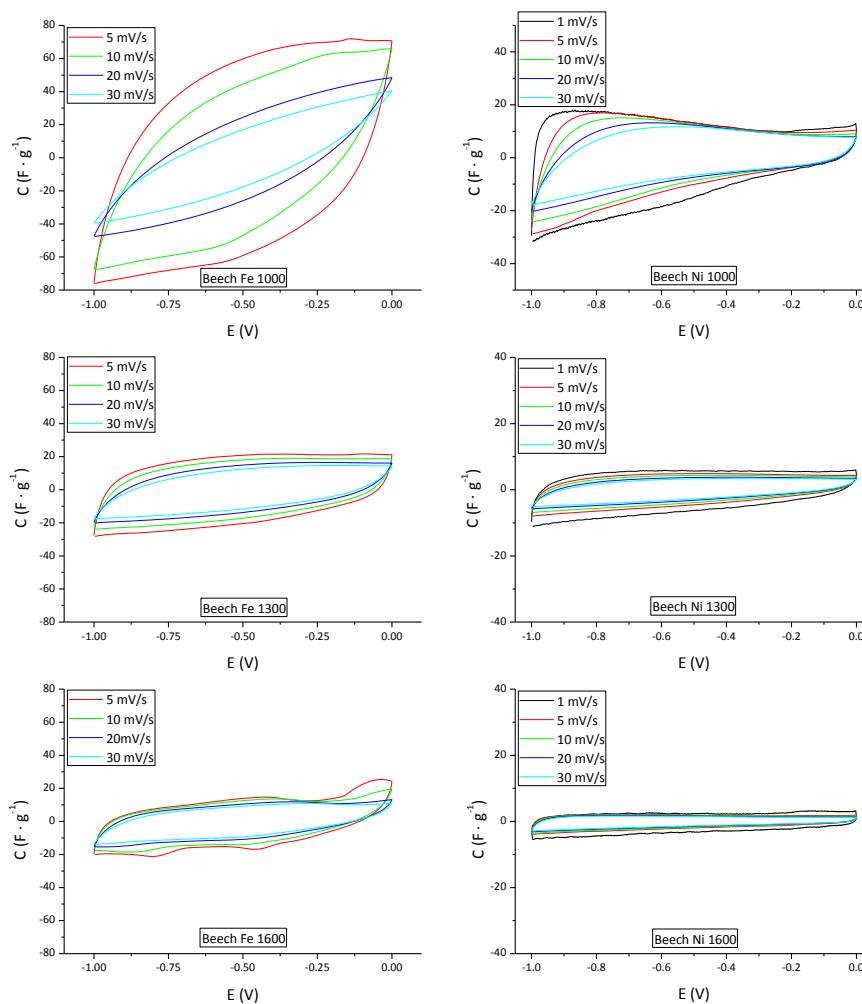


**Figure 8.** Sorption isotherms of samples treated with Ni or Fe as catalyst at different peak pyrolysis temperatures.

Electrical resistivity decreases slightly in treated samples respect to untreated samples at the same temperatures, because of increased crystallinity in graphitized samples. The decrease in resistivity with increasing pyrolysis temperature is probably due to the increase of structural order in the carbon material. Fe-treated samples at  $1600^\circ\text{C}$  show

the smallest electrical resistivity at ambient temperature among all of the samples studied ( $\sim 4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ ).

The electrochemical study of biocarbons was carried out using cyclic voltammetry. The effects of the graphitization treatment, the pyrolysis temperature and the scan rate on the electrochemical capacitor were studied. Figure 9 shows the cyclic voltammograms at different scan rates for treated samples pyrolyzed at 1000, 1300 and 1600°C using beech wood as precursor, obtaining higher capacitances than using MDF in all the cases. The shape of the curves looks almost rectangular, indicating that carbons have capacitive behavior and a high reversibility.

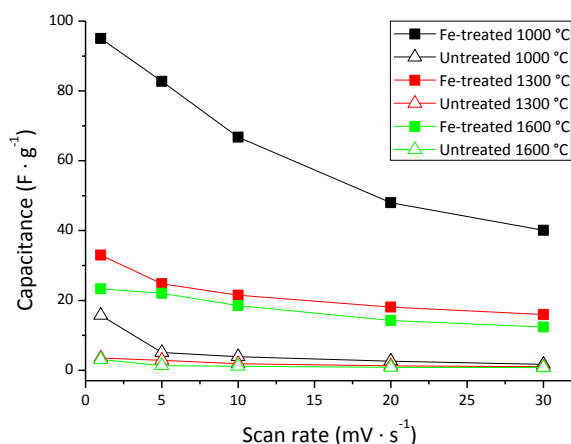


**Figure 9.** CV curves of carbons treated with Fe and Ni, at different scan rates, from 1 to 30 mV/s, made at peak pyrolysis temperatures of 1000, 1300 and 1600°C.

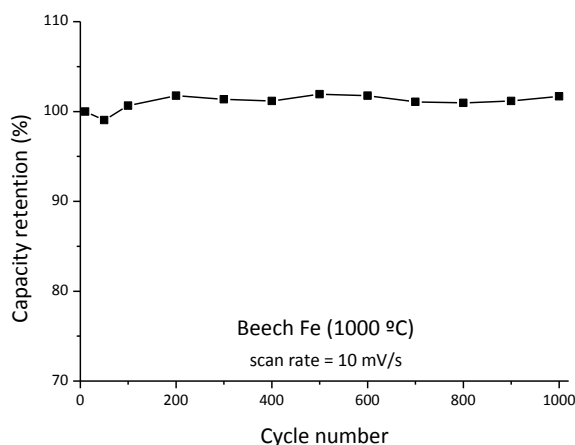
Treated carbons show greater capacitances than untreated carbons, as it can be seen in figure 10 for Fe-treated carbons, indicating the strong improvement in the specific capacitance with the graphitization treatment, due to the enhancement in surface areas

and electrical conductivities. The specific capacitance of the treated-Fe carbon pyrolyzed at 1000°C reaches  $95 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  at a scan rate of  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . This value decreases to  $40 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  when the scan rate is increased from 1 to  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , maybe due to that some parts of the surface of the electrode are inaccessible at rapid charging-discharging rates.

Since high cycling stability is essential for such devices, a cycling life test over 1000 cycles for Fe-treated carbon electrodes pyrolyzed at 1000°C was carried out. The capacitance retention as a function of cycle number is showed in figure 11, demonstrating that the material exhibits excellent cycling stability.



**Figure 10.** Specific capacitances of different carbons, treated with Fe previously to the pyrolysis and without treatment, at different scan rates, after 6 cycles of voltammetry.



**Figure 11.** Capacitance retention of Fe-treated carbon obtained from beech wood pyrolyzed at 1000°C as a function of cycle number.



## II. Properties modification in carbon materials by deposition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films via CVD.

### Experimental.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC samples have been made by CVD using both untreated and Ni-treated wood derived carbon as substrates, after removal of catalyst. In these substrates a pyrolysis temperature of 1000°C was used. The CVD precursor, [Nb(O<sup>i</sup>Pr)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, decomposes in the vapor phase depositing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> over the carbonaceous structures, following the reaction.



Deposition time (30 minutes) and chamber temperature (80°C) were kept constant for all CVD processes while substrate temperatures were varied from 500 to 1000 °C in order to deposit different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phases.

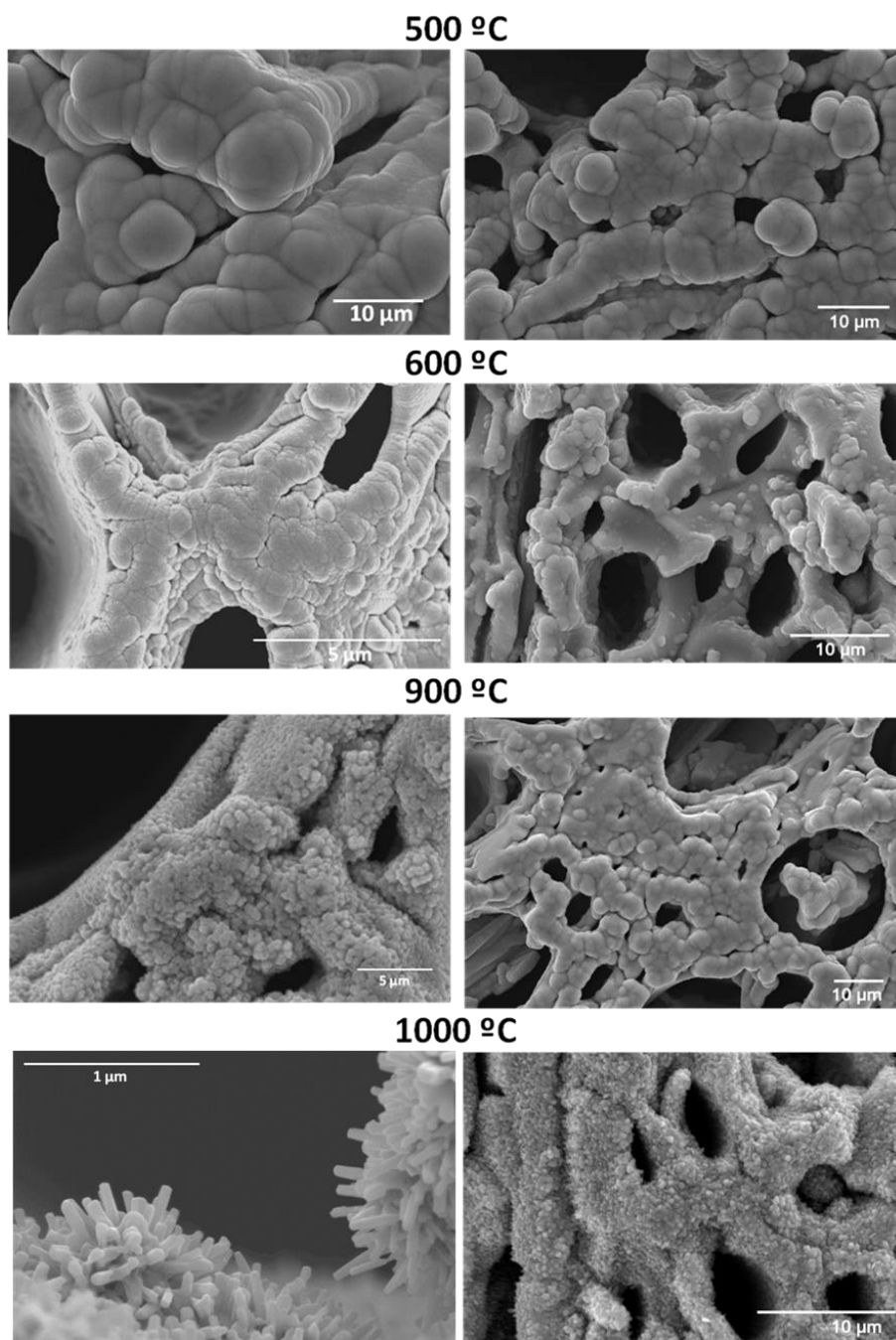
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@BioC samples have been characterized by XPS to determine the Nb oxidation state at different deposition temperatures while the morphology of the deposited thin films was observed by SEM. The presence of different crystalline phases was determined by GI-XRD. Structural order of thin films and possible changes in the structural order of carbon were studied by Raman spectroscopy. Thermogravimetric analyses in air up to 950°C were performed to determine oxide film mass as a weight percentage of the total electrode mass.

The electrochemical measurements of the hybrid electrodes were carried out in the same conditions as described for the carbon electrodes.

### Results.

Thin films deposited at different temperatures have been evaluated by XPS. General spectra indicate that samples contain the elements *C*, *O* and *Nb*. Zone Nb 3*d* spectra show a spin-orbit doublet corresponding to Nb<sub>3/2</sub> and Nb<sub>5/2</sub> separated the same distance (2,8 eV) in all the temperatures studied. Attending to the theoretical position of 3*d*<sub>5/2</sub> peak in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, located at 207.0 eV, it has been determined that Nb<sup>5+</sup> is the species in all the temperatures, and small variations respect to this position can be attributed to a variation in the concentration of oxygen vacancies in the films deposited.

Figure 12 shows representative micrographs for thin films deposited at different temperatures on the two substrates used. The  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films are nanostructured and exhibit a homogeneous and uniform coverage of the substrates. The morphology is strongly dependent on the substrate temperature during the process: at lower temperatures, the films show small bubble-like appearance, while at the highest temperature  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanorods with diameters of  $\sim 50\text{nm}$  were obtained. The morphology of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deposits is independent of the used substrate at the same temperature.

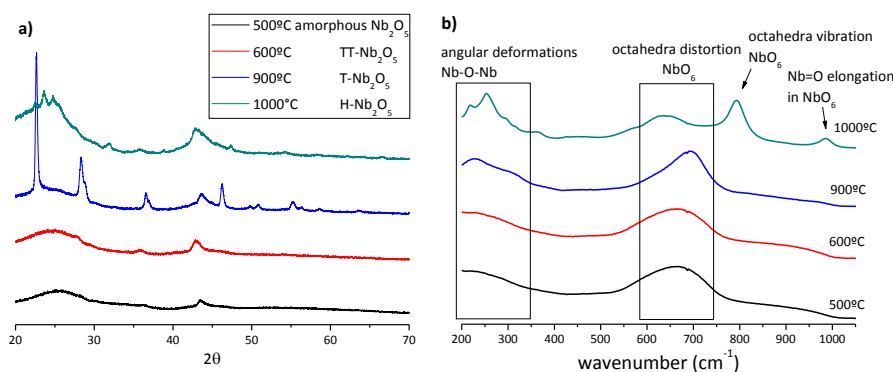


**Figure 12.**  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films deposited at different temperatures via CVD using untreated carbons (left) and Ni-treated carbons (right) as substrates.

Different  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  phases are observed by GI-XRD at different temperatures. There is no influence of the substrate and the same results are obtained for both treated and untreated carbons. Crystallinity of the thin films increases with an increasing of temperature: amorphous films are obtained at the lowest temperature (500°C), while the *H-monoclinic*  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , the most crystalline phase, is obtained at 1000°C.

The structural order of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  increases with the deposition temperature, as it was observed by Raman spectroscopy. Peaks attributed at highly ordered structures of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  appear at elevated temperatures: bands corresponding to angular deformations of *Nb-O-Nb* links are more intense, and bands corresponding to octahedral vibration and *Nb=O* elongations in  $\text{NbO}_6$ , characteristics of H-monoclinic phase, appear at the highest temperature.

Figure 13 shows the grazing incidence X-ray diagrams and Raman spectra of samples.

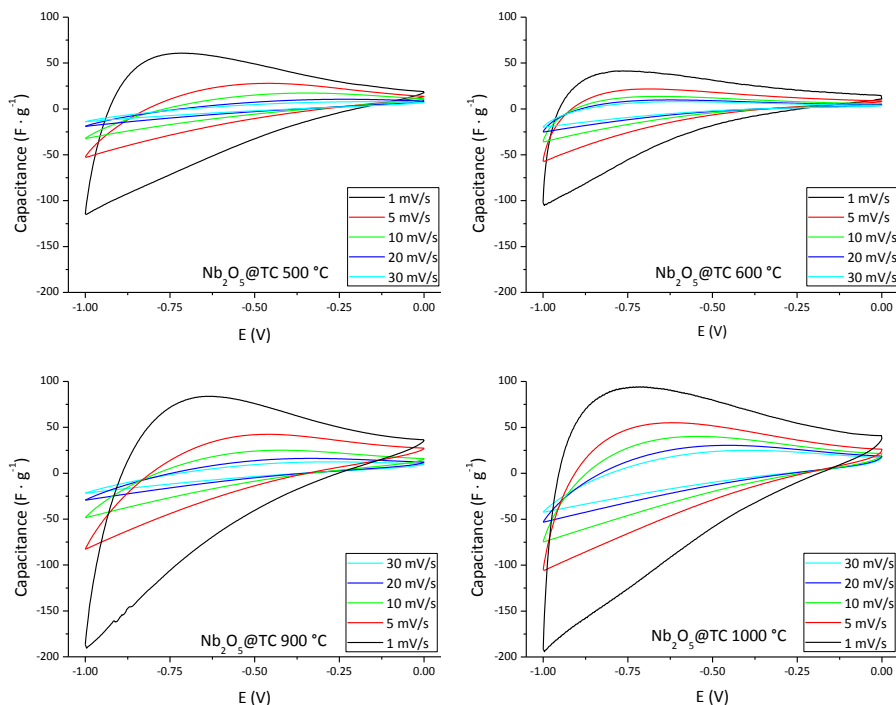


**Figure 13.** (a) GI-XRD diagrams and (b) Raman spectra of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films deposited by CVD at different temperatures, using untreated carbon as substrate.

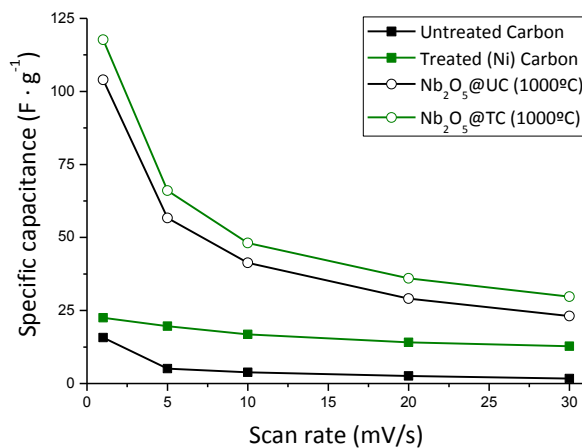
The content of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in the samples have been evaluated in order to estimate the influence of the additional phase in the electrochemical behavior of the hybrid material. TGA analysis in air up to 950°C, with a ramp rate of 20°C/min, were carried out. Carbon is burnt between 500-650°C and the deposits remain. An average value in weight of  $5.35 \pm 1.01$  % was determined.

Specific capacitances of the hybrid samples have been measured, deposited at different temperatures and using untreated and Ni-treated carbons as substrate. Figure 14 shows the voltammograms of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ @treated BioC samples which exhibit better results than untreated carbons. Higher capacitances have been obtained with the increasing of the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deposition temperature, and consequently with the crystallinity of thin films. The

additional phase (~5%) leads to capacitances 4 times higher than carbons without deposition. Figure 15 shows the results. The better capacitive behavior occurs at slower scan rates.



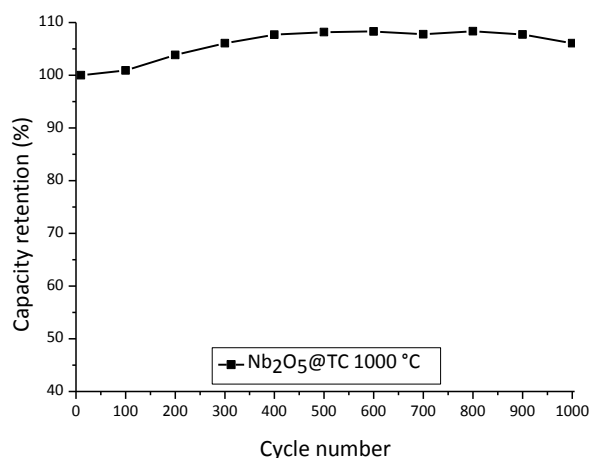
**Figure 14.** CV curves of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ @BioC electrodes at different scan rates, from 1 to 30 mV/s.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  was deposited at different temperatures, using Ni-treated carbon as substrate.



**Figure 15.** Specific capacitances of untreated and Ni-treated carbons, before and after deposition of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at 1000 °C, at different scan rates, after 6 cycles of voltammetry.

Despite the excellent capability to storage energy, the success of metal oxides as electrodes for supercapacitor has been limited by the poor cyclic stability. However, hybrid electrodes have shown high cycling stability with a slight increase in the

capacitance in the first 200 cycles, and no reduction of this value after 1000 cycles at 10 mV/s, as it can be seen in figure 16.

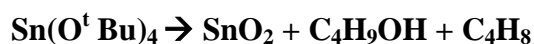


**Figure 16.** Capacitance retention as a function of cycle number in the hybrid electrode. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was deposited at 1000°C, using Ni-treated carbon as substrate.

### III. Properties modification in carbon materials by deposition of nanostructures 1D and heterostructures.

#### Experimental.

SnO<sub>2</sub>@BioC samples have been made by CVD using four different substrates made from pyrolysis of beech wood at 1000°C: untreated carbon (UC), Ni-treated carbon after removal of catalyst (TC Ni), and Fe-treated carbon before (TC Fe no rem) and after removal of catalyst (TC Fe rem). The CVD precursor, Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>, decomposes in the vapor phase at 750°C depositing SnO<sub>2</sub> over the carbonaceous structures:



A metal promoter is necessary to induce the growth of anisotropic nanostructures and to this end Au particles were sputtered on the substrates prior to the CVD process. The effect of graphitization catalysts were also evaluated in this sense.

SnO<sub>2</sub>@BioC samples have been used as substrates for a second CVD process. *Core-shell* 1D heterostructures composed of SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were processed in order to improve the electrochemical behavior of the material. Using SnO<sub>2</sub> nanowires as a scaffold to deposit the new phase, we intend to prevent the formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aggregates, one of the main problems of its use in electrochemical applications.

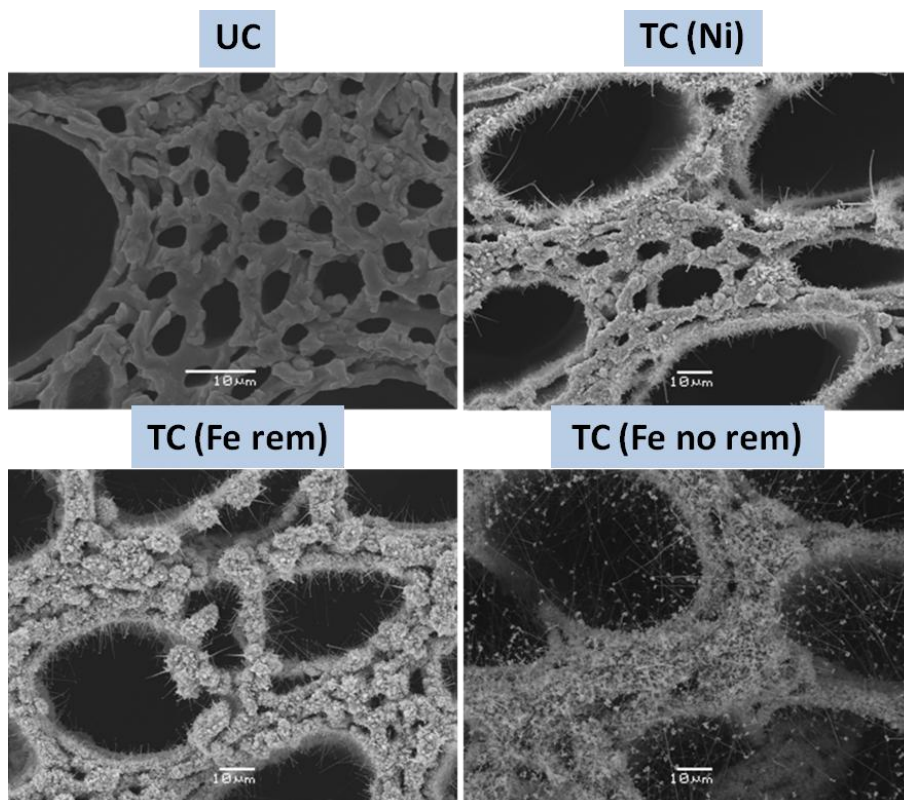
Thin films of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were deposited using  $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  as a precursor which decomposes at  $500^\circ\text{C}$ , and no Au is added in the new deposition:



Different samples have been characterized by the same techniques described for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deposits.

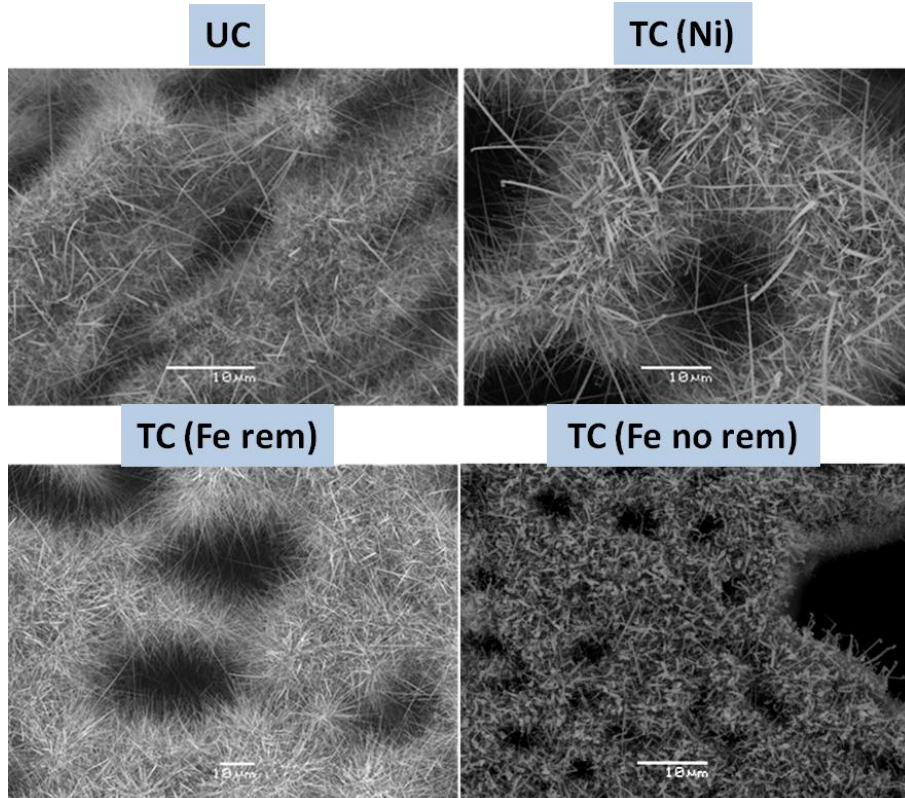
### Results.

Figures 16 and 17 show scanning electron micrographs of  $\text{SnO}_2$  nanostructures grown by CVD. When Au is added a catalyst, well-defined nanowires are obtained in all the substrates, while if no Au is added, growth of nanowires is observed in the case of treated carbons, although a lower density of 1D nanostructures is formed while thin films were observed in untreated carbon, demonstrating that the graphitization catalyst particles remain in the carbon scaffolds and can act as catalyst for the anisotropic growth.



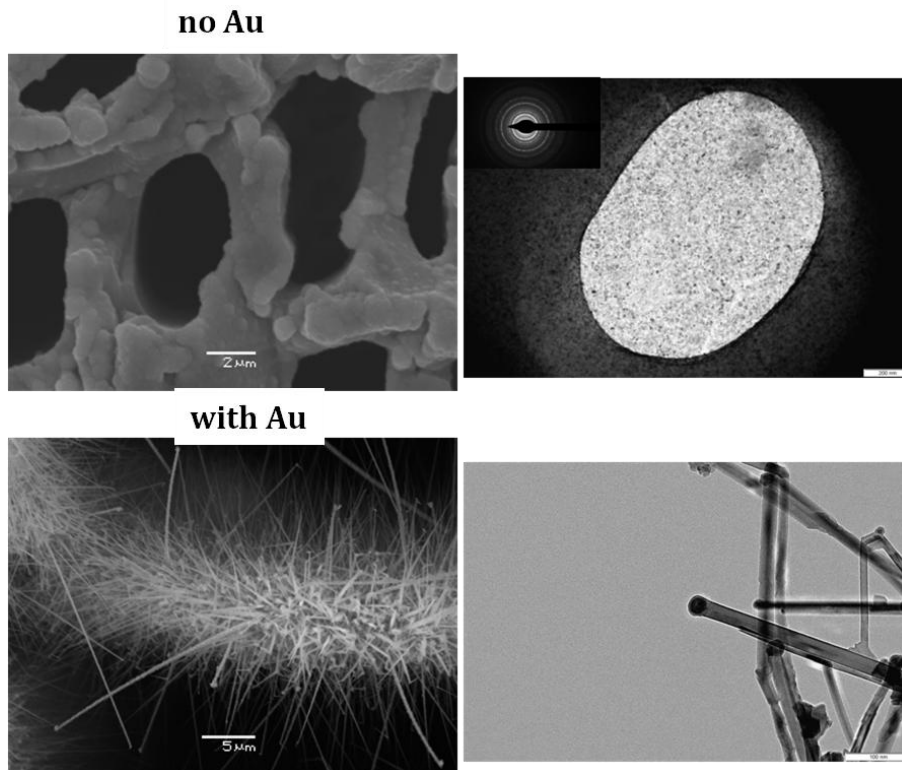
**Figure 16.** SEM micrographs of  $\text{SnO}_2$ @BioC samples. No metals are added.  $\text{SnO}_2$  is deposited via CVD over different substrates





**Figure 17.** SEM micrographs of  $\text{SnO}_2$ @BioC samples. Au particles are added as sputtering.  $\text{SnO}_2$  is deposited via CVD over different substrates

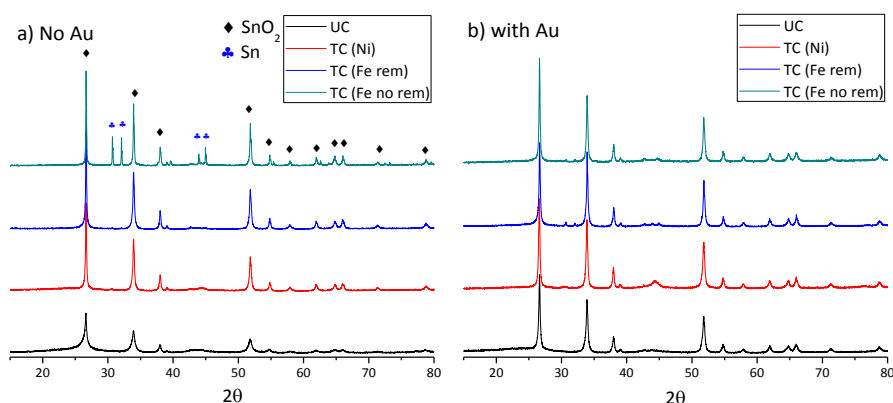
### Substrate: Untreated Carbon



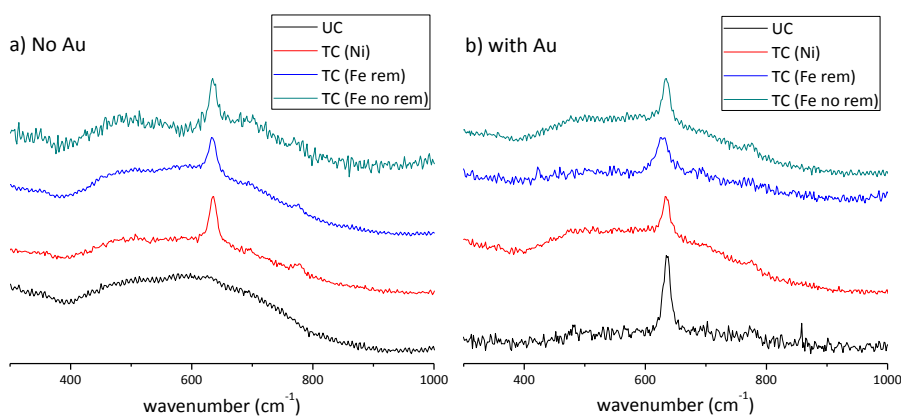
**Figure 18.** SEM (left) and TEM (right) of  $\text{SnO}_2$ @UC samples obtained in absence or in presence of Au particles previously to the CVD process.

Figure 18 shows TEM images that evidence the difference of SnO<sub>2</sub> deposits in absence or in presence of a metal promoter: thin films or nanowires are obtained, respectively, using untreated carbon as substrate. EDS microanalysis in the extreme of the nanowires have demonstrated that Ni and Fe particles can also induce the formation of nanostructures.

The results obtained by GI-XRD for SnO<sub>2</sub>@BioC samples are shown in figure 19. If Au is added previously to the deposition, nanowires are formed irrespective of the substrate, and similar diffractograms showing peaks characteristic of the cassiterite SnO<sub>2</sub> phase are obtained. If no Au is added, less crystalline thin films rather than nanowires are obtained using untreated substrates. SnO<sub>2</sub> nanowires have also formed by the remaining graphitization catalyst when using treated carbons. In TC (Fe no rem), Fe remains in the carbon scaffold after graphitization are not removed, and some peaks of Sn appear in the diagram with the SnO<sub>2</sub> peaks, probably due to reduction of some SnO<sub>2</sub> nanowires to Sn at elevated temperatures.



**Figure 19.** GI-XRD diagrams for SnO<sub>2</sub> depositions of 30 minutes in different carbon substrates a) no Au and b) Au particles have been added by prior to the CVD process.

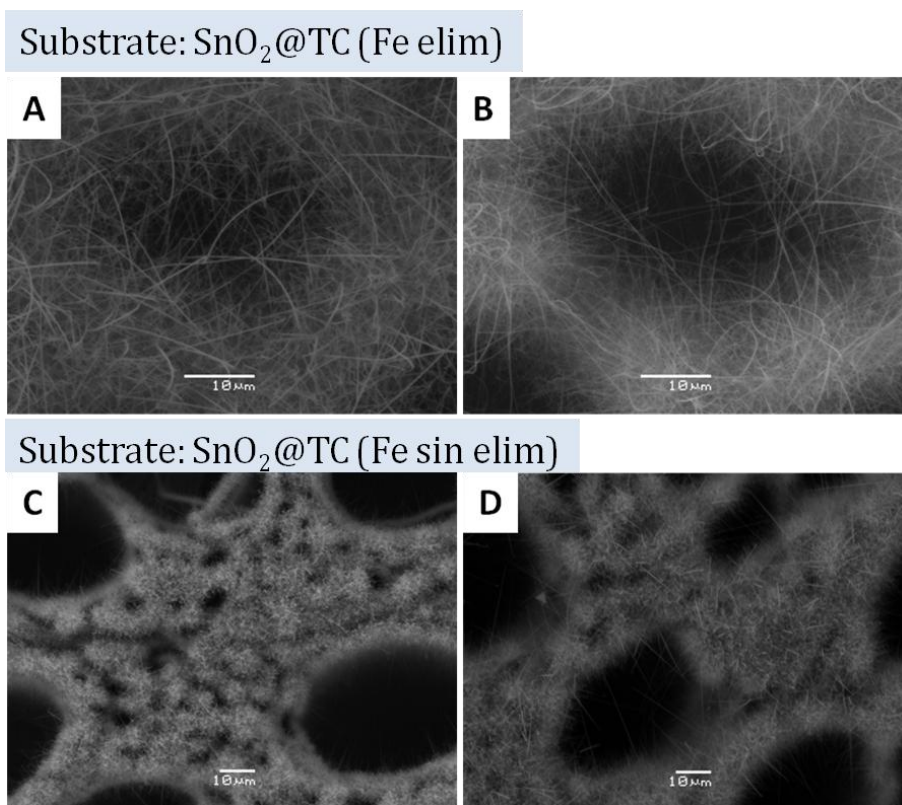


**Figure 20.** Raman spectra for SnO<sub>2</sub> depositions of 30 minutes in different carbon substrates a) no Au and b) Au particles have been added by prior to the CVD process.



Raman spectra for all samples made are shown in figure 20. If Au is added, the most prominent peak, corresponding to  $A_{1g}$  vibration of  $\text{SnO}_2$  and located at  $636\text{ cm}^{-1}$ , appears in all substrates. In addition, in treated carbons, where the density of nanowires is higher, incipient bands attributed to  $B_{2g}$  and  $E_g$  vibration modes of  $\text{SnO}_2$ , located at  $779$  and  $474\text{ cm}^{-1}$  respectively, can be distinguished. If no Au is added, similar spectra are obtained in treated carbons, showing the  $A_{1g}$  peak at  $636\text{ cm}^{-1}$ . No peaks are observed in untreated carbons, due to the formation of less crystalline thin films.

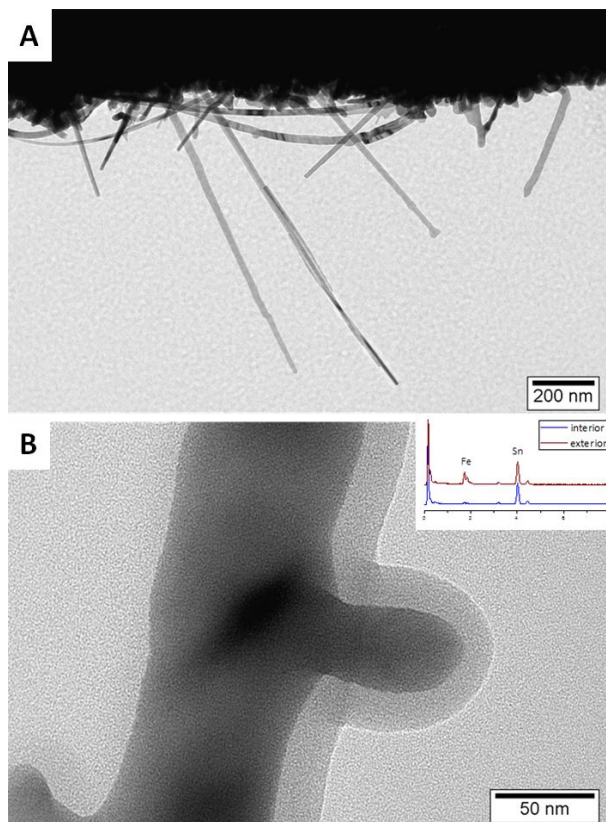
The *core-shell* heterostructures formed by a second CVD process are shown in figure 21. The heterostructure replicates the scaffold of the nanowires, obtaining a 1D skeleton with the same length and wider than  $\text{SnO}_2$  nanowires.



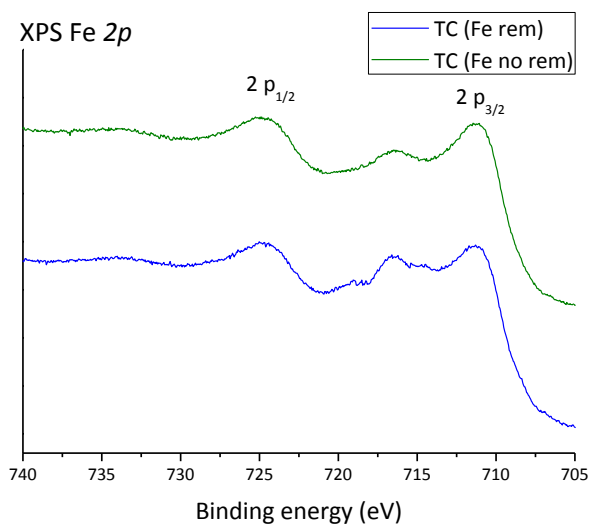
**Figure 21.** SEM micrographs of  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  heterostructures over the carbonaceous substrates. Deposition time of CVD process (A, C) 6 minutes, (B, D) 8 minutes.

TEM micrographs in figure 22 show core-shell heterostructures formed using TC (Fe rem) as substrate where 1D heterostructures differentiate to 1D nanowires because catalyst particles are not visible at the nanowires' tip, as they are covered by the film of the second CVD process. At higher magnification, it is possible to see the formation of

coaxial heterostructures formed by a  $\text{SnO}_2$  core covered by a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin film, as it has been confirmed by EDS microanalysis in the external and internal zones of the image.



**Figure 22.** TEM images of  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TC}$  (Fe rem) samples. (a) *Core-shell* heterostructures formed. (b) Coaxial heterostructure with the EDS spectra of external and internal zones of the image.



**Figure 23.** XPS spectra of Fe  $2p$  zone for heterostructures made using TC (Fe rem) and TC (Fe no rem) as substrates.

Due to the higher crystallinity of the nanowires and the low amount of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  deposited,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films are not detected by GI-XRD and Raman spectroscopy. Instead, results show only the peaks attributed to  $\text{SnO}_2$ .

By XPS it has been determined that samples contain the elements C, O, Fe and Sn. Attending to Fe  $2p$  zone, a spin-orbit corresponding to  $\text{Fe}_{1/2}$  and  $\text{Fe}_{3/2}$ . In the two substrates used,  $2p_{3/2}$  peak appears at 711.2 eV and is separated 13.6 eV respect to  $2p_{1/2}$  which confirm the existence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in both cases. Results are shown in figure 23.

## Conclusions.

In this work, carbon monoliths from pyrolyzed wood have been obtained. These carbonaceous structures have been used as scaffolds to deposit a new phase, obtaining *metal oxide@bioC* hybrid electrodes. Exhaustive physical and electrochemical characterizations of the materials made have been performed. The main conclusions are summarized as follow:

- The use of Fe or Ni as catalysts has been successful in obtaining graphitic carbons by pyrolysis, a method that usually produces hard carbons.
- The onset of graphitization takes place at temperatures from 900°C for Ni-treated samples and from 700°C for Fe-treated samples. For lower pyrolysis temperatures the structural differences between carbon monoliths obtained with or without the presence of a catalyst are negligible.
- The degree of crystallinity increases with the pyrolysis temperature. However, graphitization leads to a higher increase in surface area at the lowest pyrolysis temperatures. The pore volume increases with the temperature: pore dimensions are enlarged, accompanied by a decrease of narrower micropores.
- Both natural and processed wood precursors can be converted into graphitic, monolithic porous carbon scaffolds, obtaining the most accentuated differences in BET surface areas. Higher values are obtained by using beech wood as a precursor, due to open and interconnected porosity of the precursor that is retained by the carbon structure.

- Differences in BET surface areas were also found with respect to the catalyst utilized, obtaining values three times higher in Fe-treated than in Ni-treated samples.
- Electrochemical measurements show great capacitive behavior for graphitized carbons: a strong improvement in specific capacitances (up to two orders of magnitude) with respect to untreated carbons and excellent cycling stability with no reduction in the initial capacitance after 1000 cycles in voltammetry.
- CV curves show better results for Fe-treated sample at the lowest temperature which is related to the specific surface areas. A maximum specific capacitance of  $95 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  was observed, a promising value for a binderless monolithic material.
- Different metal oxides have been deposited via CVD using treated and untreated carbon as substrates, obtaining different nanostructures and heterostructures. Homogeneous and uniform coverage of the porous substrates have obtained with no modification in the structural order and the cristallinity in the biocarbon.
- A high degree of control in the cristallinity, morphology and phases of metal oxides has been achieved by the control of the parameters during the CVD process.
- The electrochemical storage of the hybrid electrodes has increased considerably with respect to bare carbon electrodes. For instance, the addition of 5% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  leads to capacitances 4 times higher in hybrid materials, maintaining an excellent cyclic stability.