



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

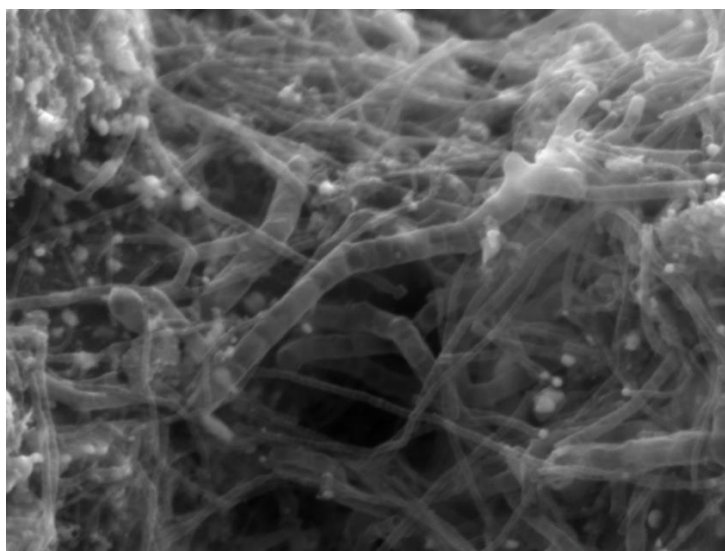
## Grao en Química

### Memoria do Traballo de Fin de Grao

**Preparación de nanomateriais a partir de estruturas híbridas  
para aplicacións en almacenamento de enerxía**

**Preparación de nanomateriales a partir de estructuras híbridas  
para aplicaciones de almacenamiento de energía**

**Preparation of nanomaterials from hybrid structures for energy  
storage applications**



**Pedro Dafonte Rodríguez**

**Curso: 2021 - 2022. Convocatoria: Xuño**

*Directores: Manuel Sánchez Andújar  
Juan Manuel Bermúdez García*



## AGRADECEMENTOS

---

Aos meus directores, o Dr. Manuel Sánchez Andújar e o Dr. Juan Manuel Bermúdez García. A vosa paciencia, axuda e guía fixeron posible a realización deste traballo, estouvos enormemente agradecido por todas as vosas ensinanzas, tanto dentro da aula coma no laboratorio.

A tódolos integrantes de QUIMOLMAT-Materiales. A cálida acollida que recibín no momento de entrada e durante a miña estancia fíxome sentir coma se levase toda a vida convosco, moitas gracias por facerme sentir parte do grupo.

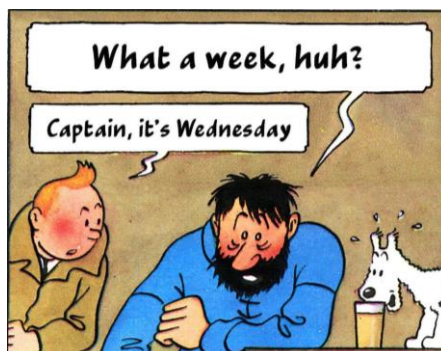
Ao futuro doutor Javier García Ben. Síntome orgulloso de que, tras todo este tempo, podo chamarche “amigo” sen temor a equivocarme (non coma cando fago o combo de Rakan). Moitas gracias por todo o tempo que invertiches en min, pola túa axuda, paciencia e por tódalas risas no laboratorio.

A María Gelpi Santos, a indispensable compañeira de “cociña” durante o tempo que pasei no laboratorio. Moitas gracias por todos os bos momentos e polos “señora, que si quiere bolsa”.

Aos meus pais, Consuelo Rodríguez González e Pedro Manuel López Dafonte. Sodes os meus pilares na vida, non teño suficientes palabras nun dicionario para dicir todo o agradecido que estou de tervos coma pais. Espero estar sendo a encarnación de todos eses nobres valores que me ensinades de pequeno.

Aos meus avós, Josefa González Salgado e Cesáreo Rodríguez Gómez. Sodes e fuchedes un dos exemplos que sigo na vida. Gracias por ser os meus primeiros profesores da vida e polo voso cariño incondicional. Ogallá me puideras ver agora, avó.

A tódolos meus amigos e amigas. Os momentos que pasamos xuntos, o voso apoio, o voso cariño e a vosa axuda foron a luz nas noites máis escuras.





# ÍNDICE

---

1. Introducción .....	1
1.1 Precedentes na síntese de M@CNTs.....	1
1.2 Híbridos orgánico-inorgánicos derivados da estrutura perovskita .....	4
1.3 Supercondensadores .....	6
2. Obxectivos.....	11
3. Procedemento experimental .....	12
3.1 Síntese dos catións $[\text{Pr}_3\text{NCH}_2\text{X}]^+$ ( $\text{X}=\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$ ).....	12
3.2 Síntese de $[\text{A}][\text{M}(\text{dca})_3]$ .....	15
3.3 Síntese de M@CNTs.....	17
3.4 Ensaio de estabilidade dos Ni@CNTs.....	18
3.5 Construción do supercondensador .....	19
4. Técnicas de caracterización empregadas.....	21
4.1 Espectroscopía NMR- $^1\text{H}$ .....	21
4.2 Difracción de raios X de po (XRD) .....	21
4.3 Análise termogravimétrico (TGA) .....	22
4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	23
4.5 Microscopía electrónica de varrido (SEM) .....	23
4.6 Microscopía de forza atómica (AFM) .....	23
4.7 Adsorción física de gases (método BET) .....	24
5. Resultados e discusión .....	25
5.1 Caracterización dos sales $[\text{TPCMA}]\text{I}$ , $[\text{TPBMA}]\text{Br}$ e $[\text{TPIMA}]\text{I}$ .....	25
5.2 Caracterización das perovskitas híbridas $[\text{TPrA}][\text{M}(\text{dca})_3]$ e $[\text{TPXMA}][\text{M}(\text{dca})_3]$ .....	27
5.3 Caracterización dos M@CNTs .....	29
5.4 Caracterización dos ensaios de estabilidade dos Ni@CNTs.....	39
5.5 Medidas da capacitancia do supercondensador .....	43
6. Conclusións .....	46
7. Impacto do traballo .....	52
8. Plan de traballo.....	53
9. Bibliografía .....	54



## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

$\delta$	Desprazamento químico
$\lambda$	Lonxitude de onda
$\Omega$	Ohm
<b>AFM</b>	Microscopía de forzas atómicas
<b>BET</b>	Análise de área superficial específica
<b>cm</b>	Centímetro
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono
<b>dca</b>	Dicianamida
<b>EDS</b>	Espectroscopía de enerxía dispersiva
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>F</b>	Faradio
<b>g</b>	Gramo
<b>h</b>	Hora
<b>HOIPs</b>	Perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas
<b>Hz</b>	Hercio
<b>K</b>	Kelvin
<b>KERS</b>	Sistemas de recuperación de enerxía cinética (Kinetic Energy Recovery Systems)
<b>kg</b>	Kilogramo
<b>kV</b>	Kilovoltio
<b>LIBs</b>	Batería de ións de litio
<b>M</b>	Molar
<b>m</b>	Metro
<b>ml</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>MNPs</b>	Nanopartículas metálicas
<b>MWCNTs</b>	Nanotubos de carbono de parede múltiple
<b>M@CNTs</b>	Nanotubos de carbono de parede múltiple con nanopartículas metálicas magnéticas embebidas no seu interior
<b>N</b>	Newton
<b>NIBs</b>	Batería de ións de sodio
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>P<sub>m</sub></b>	Peso molecular
<b>PVA</b>	Polivinilalcohol

<b>PXRD</b>	Difracción de raios X de po
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>Ref.</b>	Referencia
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de varrido
<b>SWCNTs</b>	Nanotubos de carbono de parede sinxela
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrico
<b>TPBMA</b>	Tripropilbromometilamonio (N-bromometil-N,N-dipropilpropan-1-amonio)
<b>TPCMA</b>	Tripropilclorometilamonio (N-clorometil-N,N-dipropilpropan-1-amonio).
<b>TPIMA:</b>	Tripropiliodometilamonio (N-iodometil-N,N-dipropilpropan-1-amonio).
<b>TPrA</b>	Tetrapropilamonio (N,N,N-Tripropil-1-propanamonio).
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>V</b>	Voltio
<b>W</b>	Vatio
<b>°C</b>	Grao centígrado
<b>%p/p</b>	Porcentaxe peso a peso



## RESUMO

---

O presente traballo de fin de grao focalízase na obtención de perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas (HOIPs), que se empregaron coma precursores para obter nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas embebidas (M@CNTs). Os diferentes materiais obtidos foron caracterizados composicional, estrutural e morfoloxicamente empregando unha ampla variedade de técnicas. Tamén se analizou a capacidade dos M@CNTs para almacenar enerxía nun supercondensador. Co fin de acadar os obxectivos propostos neste traballo, realizáronse as seguintes etapas:

En primeiro lugar, lograronse sintetizar con éxito 9 HOIPs cun método sinxelo e con fórmulas  $[TPrA][M(dca)_3]$  (onde  $M = Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ou unha mestura 0,5:0,5 de ambos) e  $[Pr_3NCH_2X][M(dca)_3]$  (onde  $M = Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ). A maioría destas HOIPs sintetizáronse por primeira vez neste traballo. Ademais, as sales dos catións  $[Pr_3NCH_2X]^+$  (sendo  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$ ) non están dispoñibles comercialmente polo estes reactivos tiveronse que preparar a partir de reactivos comerciais.

As HOIPs obtidas calcináronse a  $900^\circ C$  en atmosfera inerte de  $N_2$  obténdose materiais nanoestruturados formados por nanopartículas magnéticas de Co ou Ni que se atopaban embebidas nun material carbonoso (na maioría dos casos nanotubos de carbono).

Os materiais obtidos neste traballo foron caracterizados composicional, estrutural e morfoloxicamente empregando espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de raios X de po (PXRD), análise Brunauer-Emmett-Teller (BET), análise termogravimétrica (TGA), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de varrido (SEM) e microscopía de forzas atómicas (AFM).

Finalmente, construíuse un supercondensador usando Ni@CNTs como eléctrodos e unha disolución acuosa 1M de  $Na_2SO_4$  como electrólito, confirmando que o nanomaterial obtido ten as características axeitadas para ser empregado como eléctrodo en supercondensadores e como ánodo en baterías de  $Na^+$ .

**PALABRAS CHAVE:** Perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas (HOIPs), nanotubos de carbono (CNT), nanopartículas magnéticas de metais, supercondensador.

## RESUMEN

---

El presente trabajo de fin de grado se focaliza en la obtención de perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas (HOIPs) que se utilizaron como precursores para obtener nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas embebidas (M@CNTs). Los diferentes materiales obtenidos fueron caracterizados composicional, estructural y morfológicamente empleando una amplia variedad de técnicas. También se analizó la capacidad de los M@CNTs para almacenar energía en un supercondensador. Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo, se realizaron las siguientes etapas:

En primer lugar, se lograron sintetizar con éxito 9 HOIPs con un método sencillo y con fórmulas  $[TPrA][M(dca)_3]$  (donde  $M = Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o una mezcla 0,5:0,5 de ambos) y  $[Pr_3NCH_2X][M(dca)_3]$  (donde  $M = Ni^{2+}$  o  $Co^{2+}$ ). La mayoría de estas HOIPs se sintetizaron por primera vez en este trabajo. Además, las sales de los cationes  $[Pr_3NCH_2X]^+$  (siendo  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $I^-$ ) no están disponibles comercialmente por lo que estos reactivos se tuvieron que preparar a partir de reactivos comerciales.

Las HOIPs obtenidas se calcinaron a  $900^\circ C$  en atmósfera inerte de  $N_2$  obteniéndose materiales nanoestructurados formados por nanopartículas magnéticas de Co o Ni que se encontraban embebidas en un material carbonoso (en la mayoría de los casos nanotubos de carbono).

Los materiales obtenidos en este trabajo fueron caracterizados composicional, estructural y morfológicamente empleando espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X de polvo (PXRD), análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Finalmente, se construyó un supercondensador usando Ni@CNTs como electrodos y una disolución acuosa 1M de  $Na_2SO_4$  como electrolito, confirmando que el nanomaterial obtenido tiene las características adecuadas para ser utilizado como electrodo en supercondensadores y como ánodo en batería  $Na^+$ .

**PALABRAS CLAVE:** Perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas (HOIPs), nanotubos de carbono (CNT), nanopartículas magnéticas de metales, supercondensador.

## SUMMARY

---

This dissertation focuses on obtaining hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs) that were used as precursors to obtain carbon nanotubes embedded with metal nanoparticles (M@CNTs). The different obtained materials were compositionally, structurally and morphologically characterised using a wide variety of techniques. The ability of M@CNTs to store energy in a supercapacitor was also analysed. To achieve the objectives proposed in this work, the following steps were carried out:

First, 9 HOIPs were successfully synthesised using a simple method and with formulae [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (where M= Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> or a 0,5:0,5 mixture of both) and [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X][M(dca)<sub>3</sub>] (where M= Ni<sup>2+</sup> or Co<sup>2+</sup>). Most of these HOIPs were synthesised for the first time in this work. In addition, the salts of the cations [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X]<sup>+</sup> (where X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> or I<sup>-</sup>) are not commercially available so these reagents had to be prepared from commercial reagents.

The obtained HOIPs were calcined at 900°C in an inert N<sub>2</sub> atmosphere to obtain nanostructured materials formed by magnetic Co or Ni nanoparticles embedded in a carbon material (in most cases carbon nanotubes).

The materials obtained in this work were compositionally, structurally and morphologically characterised using a wide variety of techniques, such as nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), powder X-ray diffraction (PXRD), Brunauer-Emmett-Teller analysis (BET), thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

Finally, a supercapacitor was built using Ni@CNTs as electrodes and a 1M aqueous solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte, confirming that the obtained nanomaterial has the suitable characteristics to be used as electrode in supercapacitors and as anode in Na<sup>+</sup> batteries.

**KEY WORDS:** Hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs), carbon nanotubes (CNTs), magnetic metal nanoparticles, supercapacitor.



# 1. INTRODUCCIÓN

---

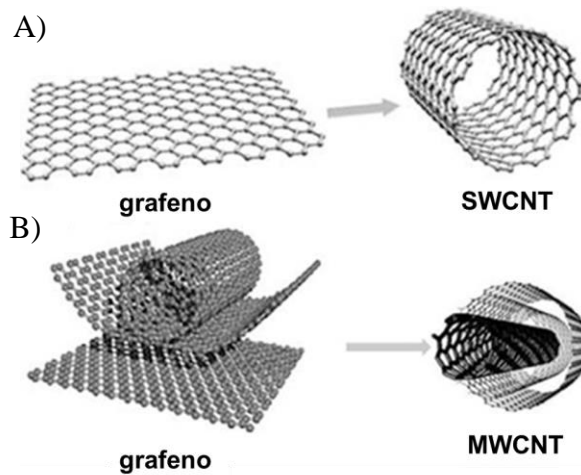
A introdución do presente traballo organizase en 3 apartados: o primeiro céntrase nos precedentes dos nanotubos de carbono e derivados (CNTs e M@CNTs), que son os nanomateriais que se busca obter; o segundo apartado repasa as características das perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas que se empregan coma precursores e o último apartado ten por obxectivo dar unha visión xeral dos condensadores e supercondensadores, sendo este último o dispositivo que se pretende construír cos M@CNTs obtidos.

## 1.1 Precedentes na síntese de M@CNTs

Os nanotubos de carbono (CNTs) foron descubertos por S. Iijima no ano 1991, cando este trataba de obter fullerenos e, por serendipia, atopouse cun novo polimorfo do carbono<sup>1,2</sup>. Enseguida os CNTs captaron a atención da comunidade científica debido á gran cantidade de propiedades únicas que presentaban. Entre estas destacan a súa gran estabilidade térmica e química así como unha gran condutividade eléctrica, baixa densidade e elevada resistencia mecánica, as cales fan que estes materiais teñan unha gran cantidade de aplicacións en diversos campos tecnolóxicos como a nanoelectrónica, biomedicina ou en sistemas de almacenamento de enerxía<sup>1,3</sup>.

Os CNTs son alótropos do carbono que consisten en láminas de grafeno enroladas formando estruturas tubulares con diámetros comprendidos entre 1 e 100 nm e cunha relación lonxitude/diámetro moi elevada<sup>2,4,5</sup>. É a hibridación  $sp^2$  característica do C no grafeno é a responsable das propiedades únicas citadas no parágrafo anterior<sup>2</sup>. Dentro dos CNTs pódense distinguir dous tipos:

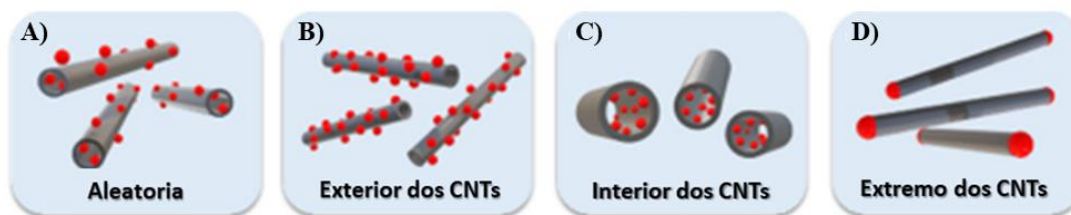
- **Nanotubos de carbono de parede simple** (SWCNTs): Consisten nunha única lámina de grafeno formando un cilindro de ao redor 1,4 nm de diámetro<sup>5</sup> (Figura 1A).
- **Nanotubos de carbono de parede múltiple** (MWCNTs): Consisten en múltiples láminas de grafeno que forman cilindros concéntricos cunha separación de 3,4 Å entre cada cilindro e de 10-20nm de diámetro promedio<sup>5</sup> (Figura 1B).



**Figura 1.** Representación dun SWCNT (A) e dun MWCNT (B). Imaxe adaptada da referencia 6.

Outra característica moi importante dos CNTs é a amplísima variedade de materiais cos que se poden combinar para formar materiais compostos, como por exemplo, con nanopartículas de diferentes metais (MNPs), xerando así un grupo de materiais coñecidos coma M@CNTs. Estes presentan unha serie de propiedades que poden ser unha combinación das de ambos materiais por separado, xerando efectos sinérxicos ou incluso propiedades físicas e químicas novidosas<sup>3,7</sup>.

Recentemente, observouse que as propiedades físico-químicas dos M@CNTs no só dependen da natureza do metal que se introduza no seu interior se non que dependen de como este se distribúe nos CNTs. Deste xeito, as nanopartículas metálicas (MNPs) poden depositarse ao azar (Figura 2A), tanto por dentro como por fora do CNT; por fora do nanotubo exclusivamente (Figura 2B), unicamente por dentro do CNT (Figura 2C) ou soamente nos extremos terminais dos nanotubos (Figura 2D)<sup>7</sup>.



**Figura 2.** Deposición de MNPs nos CNTs: A) Aleatoria, B) Exterior dos CNTs, C) Interior dos CNTs, D) Extremos dos CNTs. Imaxe adaptada da referencia 7.

Debido ás súas propiedades tan particulares, os M@CNTs empréganse en multitude de aplicacións que van desde terapia en tratamentos de enfermidades coma o cancro ata

ambientais, sendo empregados para a retirada de microplásticos ou de aceites<sup>3,8</sup> pasando pola súa utilización coma catalizadores, entre outras moitas.

Os M@CNTs tamén son particularmente axeitados para o almacenamento de enerxía, sendo empregados en baterías de litio e en supercondensadores xa que posúen unha gran superficie activa, especies redox metálicas confinadas, paredes porosas, un elevado transporte electrónico e baixa densidade entre outras propiedades<sup>9</sup>. No presente traballo de fin de grao, como se discutirá máis adiante, explorouse a viabilidade deste tipo de aplicacións mediante a construción dun supercondensador utilizando nos seus eléctrodos M@CNTs que foron sintetizados previamente.

Na actualidade, existen principalmente 2 métodos diferentes empregados para obter M@CNTs coas configuracións descritas previamente:

- **Métodos *in situ*:** Neste tipo de métodos, a formación das nanopartículas metálicas prodúcese no interior dos CNTs formados previamente, actuando estes coma un soporte. Dentro dos métodos *in situ*, pódense diferenciar métodos químicos (onde se produce unha reacción química dos precursores para dar lugar as MNPs) ou físicos (onde non se produce reacción química, senón que o metal é evaporado ou atomizado e depositase no interior dos CNTs)<sup>7</sup>.
- **Métodos *ex situ*:** Consisten na mestura das MNPs e dos CNTs, ambos previamente formados<sup>3,7</sup>.

A maioría dos procedementos descritos con anterioridade requiren reaccións de moitos pasos, condicións operacionais moi complexas ou presentan unha baixa reproducibilidade entre outros problemas, polo que resulta desexable empregar un método de síntese barato, simple e reproducible para sintetizar M@CNTs sen que as súas características se vexan afectadas.

No presente TFG utilizouse unha metodoloxía novidosa e sinxela descrita por J. M. Bermúdez-García *et al.* que palía os problemas dos procedementos actuais para a síntese de M@CNTs. Esta metodoloxía consiste en empregar híbridos orgánico-inorgánicos (concretamente HOIPs) coma precursores de M@CNTs, que por medio dunha simple calcinación directa, dan lugar a estes materiais nanoestructurados<sup>3</sup>.

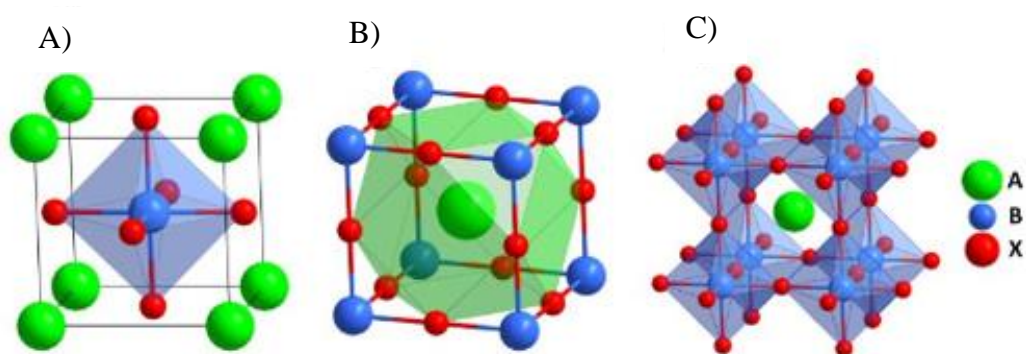
## 1.2 Híbridos orgánico-inorgánicos derivados da estrutura perovskita

Tradicionalmente, as perovskitas son unha familia de compostos inorgánicos cristalinos isoestructurais con formula xeral  $ABX_3$ , onde A é un catión alcalino, alcalinotérreo ou lantánido de maior tamaño ca B, que adoita ser un catión dun metal de transición, e X é un aniión, o cal pode ser sulfuro, nitruro, haluro ou osíxeno<sup>10</sup>.

A estrutura tipo perovskita descríbese da seguinte maneira (Figura 3): o catión B atópase coordinado con 6 aniións X, formando octaedros  $[BX_6]$ , os cales orixinan unha rede tridimensional ao compartir os seus vértices. Deste xeito, orixínanse cavidades dentro das cales se sitúan os catións A, estando coordinados con 12 aniións X e formando así cuboctaedros  $[AX_{12}]$ <sup>10,11</sup>.

Existen dúas formas equivalentes de debuxar a cela unidade da estrutura perovskita, diferenciándose unicamente no punto onde se establece a orixe de coordenadas no interior desta<sup>12</sup>:

- Na primeira, os catións A atópanse nos vértices do cubo, o catión B esta no centro do mesmo e os aniións X están situados no centro das caras do cubo. (Figura 3A).
- Na segunda, o catión A é o que se atopa centrado no corpo, os catións B pasan a estar situados nos vértices do cubo e os aniións X localízanse na metade das arestas. (Figura 3B e 3C)



**Figura 3.** Estrutura ideal da perovskita  $ABX_3$ , mostrada co catión A (A) ou co catión B no centro (B,C), onde tamén se amosan os octaedros  $[BX_6]$  e os cuboctaedros  $[AX_{12}]$  (A,C). Imaxe adaptada da referencia

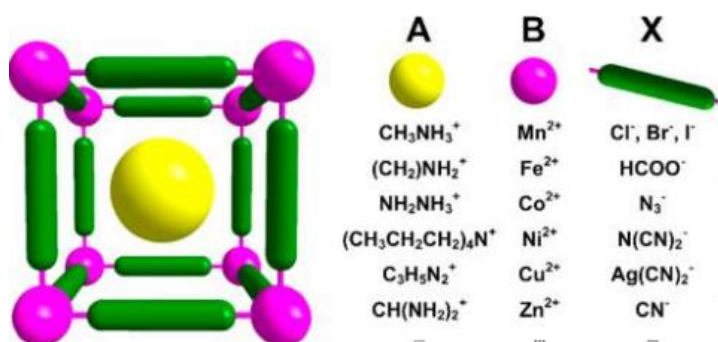
13.

Estes materiais lévanse estudando dende a segunda metade do século XX, observándose que son extremadamente versátiles e que presentan unha gran variedade de propiedades



funcionais coma a piezoelectricidade, o ferromagnetismo ou a magnetoresistencia entre outras<sup>11</sup>. Incluso as perovskitas están detrás dun dos maiores descubrimentos científicos do século XX coma foi a supercondutividade de alta temperatura<sup>10</sup>.

Durante as últimas décadas, xurdiu unha nova familia de compostos con estrutura tipo perovskita coñecidas como perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas (HOIPs, polas súas siglas en inglés)<sup>12</sup>. Este termo emprégase para englobar aqueles compostos que presentan, do mesmo xeito cas perovskitas inorgánicas, unha estequiometría  $ABX_3$  pero que na súa estrutura cristalina están formados tanto por compoñentes orgánicos coma inorgánicos. Nesta clase de perovskitas o catión A pasa a ser un catión orgánico, o catión B segue a ser un catión metálico e o anión X pode ser un haluro ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$ ) ou un anión poliatómico bidentando ( $HCOO^-$ ,  $CN^-$ ,  $N_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ...) <sup>10-12</sup>. A disposición destes bloques orgánicos e inorgánicos pódese observar na Figura 4.



**Figura 4.** Estrutura típica dunha HOIP, onde se amosan exemplos de catións orgánicos que poden ocupar a posición A, catións metálicos que poden ocupar a posición B e anións inorgánicos ou orgánicos poden ocupar a posición X nestes compostos. Imaxe adaptada da referencia 14.

As HOIPs presentan propiedades moi variadas e novidosas, debido a súa gran diversidade estrutural e química. Entre as propiedades máis destacadas atópanse a fotocondutividade observada no composto  $[CH_3NH_3]PbI_3$ <sup>15</sup>, a multiferroicidade de tipo I observada no  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ <sup>16</sup>, o efecto barocalórico colosal que presenta o  $[TPrA][Mn(dca)_3]$ <sup>14,17</sup> ou mesmo a piezoelectricidade no composto  $MDABCO-NH_4I_3$ <sup>18</sup>, sendo estas dúas últimas propiedades descritas moi recentemente. Incluso a día de hoxe, novas propiedades e aplicacións para estes materiais seguen a ser descritas.

Outra característica que fai moi interesantes as HOIPs é a súa síntese. A diferenza dos métodos empregados para a síntese das perovskitas inorgánicas que requiren temperaturas moi elevadas, as HOIPs soen obterse mediante procesamento en disolución e a baixa

temperatura. Polo tanto, a preparación das perovskitas híbridas é relativamente rápida e cun baixo consumo enerxético<sup>10,13</sup>.

Non obstante, a propiedade que se estudou no presente TFG foi a súa capacidade de actuar coma precursores de materiais carbonosos nanoestructurados, como son os M@CNTs, mediante unha simple calcinación, xa que controlando dos ligandos orgánicos e os ións metálicos, as HOIPs poden funcionar coma precursores de materiais carbonosos nano- e mesoporosos<sup>3,11</sup>.

### 1.3 Supercondensadores

Os **condensadores** son dispositivos que almacenan a enerxía eléctrica por medio de campos electrostáticos. Estes consisten en dúas placas metálicas conectadas por un circuíto externo e separadas polo baleiro ou por un material dieléctrico (illante eléctrico) unha determinada distancia (Figura 5A). Ao aplicar unha diferenza de potencial ás placas prodúcese un fluxo de electróns dunha placa (que pasa a ter un déficit de electróns) a outra (que ten un exceso destes), provocando así que se almacene unha certa cantidade de carga na superficie das placas metálicas<sup>19</sup>.

A capacidade (C) do condensador para almacenar carga ven determinada pola ecuación 1:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

onde Q é a carga acumulada nas placas e V é a voltaxe empregada.

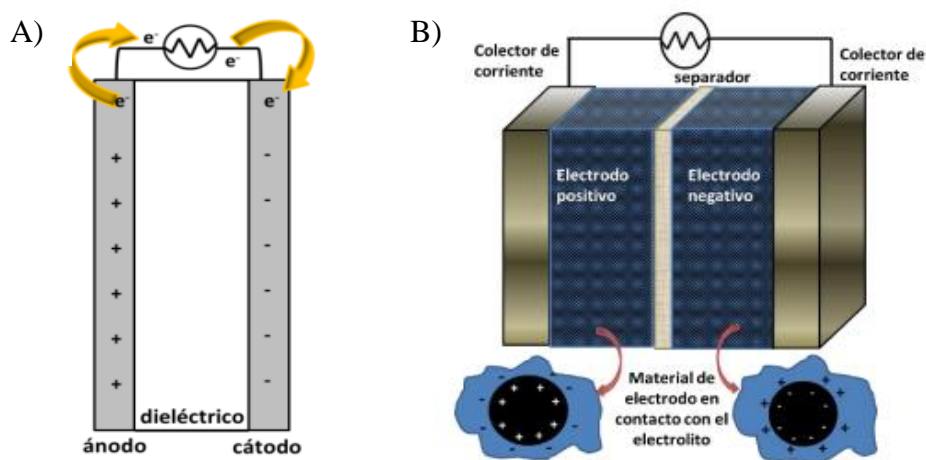
No caso dos condensadores de placas paralelas, dado que o campo eléctrico é uniforme, a súa capacidade é proporcional á área das placas (A), á permitividade relativa do material dieléctrico ( $\epsilon$ ), á permitividade do baleiro ( $\epsilon_0$ , que ten un valor de  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ) e inversamente proporcional a distancia existente entre as dúas placas (d). A expresión que relaciona estes parámetros amosase na ecuación 2:

$$C = \frac{A \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{d} \quad (2)$$

Estes sistemas teñen a vantaxe de que son capaces de cargarse e de devolver a enerxía almacenada dun xeito moito máis rápido que as baterías, pero a cantidade de enerxía que reteñen é moito menor (do orde de  $0,1 \text{ W h kg}^{-1}$ , ver Figura 6).

Co obxectivo de incrementar a enerxía acumulada nun condensador deseñouse un novo tipo de condensador, coñecido como **supercondensador** ou tamén como **condensador electroquímico**. Neste caso, o material dieléctrico substitúese por un electrólito de xeito que o almacenamento da enerxía eléctrica débese a separación de cargas que ten lugar nas zonas de contacto entre o eléctrodo e o electrólito<sup>19</sup>. Este electrólito pode ser unha disolución acuosa, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{KOH}$ ; un electrólito orgánico, como  $\text{CH}_3\text{CN}$  con  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$  disolto; un líquido iónico ou incluso polímeros, os cales aumenta a seguridade do dispositivo<sup>20,21</sup>.

A configuración deste tipo de sistemas (Figura 5B) consiste en dous eléctrodos porosos empapados polo electrólito e enfrontados entre si. Entre estes dous eléctrodos existe un separador que permite o paso dos ións a través del, pero que evita o paso de electróns (é un illante eléctrico)<sup>19</sup>.



**Figura 5.** Esquema básico dun condensador (A) e dun supercondensador (B)<sup>19</sup>.

A carga que se pode almacenar nun condensador ou supercondensador é proporcional á área dos seus eléctrodos (ecuación 2), polo tanto estes son os compoñentes fundamentais. Para almacenar unha gran cantidade de enerxía é necesario que os eléctrodos teñan unha elevada condutividade eléctrica, que presenten unha elevada superficie, que sexan estables quimicamente e baratos. Estes requirimentos atópanse en materiais carbonosos

polo que son empregando habitualmente nesta aplicación. As principais características destes recóllense na Táboa 1.

Un exemplo destes materiais é o carbón activo, que é un compoñente poroso cunha superficie activa maior de 1000 m<sup>2</sup>/g o que provoca que os eléctrodos presenten unha superficie enorme xunto cunha condutividade elevada<sup>19,20</sup>. Non obstante, os CNTs tamén se empregan nesta aplicación debido a que, aínda que non teñen unha superficie activa tan elevada (entre 120 e 500 m<sup>2</sup>/g, ver Táboa 1), son materiais que presentan as características necesarias para ser usados coma eléctrodos en supercondensadores: unha condutividade, resistencia e estabilidade moi elevadas<sup>22</sup>. Estas características permiten que os dispositivos non se degraden durante moitos ciclos de uso.

**Táboa 1.** Características dos principais materiais carbonosos utilizados coma eléctrodos en supercondensadores, adaptado da referencia 19.

Material de eléctrodo	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Capacidade específica do eléctrodo (F g <sup>-1</sup> )		
		Electrólito acuoso	Electrólito orgánico	Líquidos iónicos
<b>Carbóns activados</b>	1.000-3.000	200-400	100-150	100-150
<b>Materiais de carbono porosos ordenados a partir de modelos</b>	500-2.500	120-350	120-135	150
<b>Materiais de carbono derivados de diversos carburos</b>	1.000-1.600	--	100-140	100-150
<b>Nanotubos de carbono</b>	120-500	20-180	20-80	20-45
<b>Negros de carbono</b>	250-2.000	< 300	--	--
<b>Aeroxeles/ Xeroxeles de carbono</b>	400-1.000	40 -220	< 160	--

A pesar de que, debido as características amosadas na Táboa 1, o carbón activo é o máis empregado nesta aplicación, nos últimos anos estudouse a posibilidade de utilizar materiais carbonosos con estruturas nanoporosas, xa que estes presentan una capacitancia incluso máis elevada ca que presenta o carbón activo<sup>23</sup>.

Por outra banda, a distancia existente entre os eléctrodos do supercondensador tamén é moito menor ca nun condensador típico<sup>19</sup>.

A maior superficie dos eléctrodos e a súa menor separación provoca que a cantidade de enerxía que se pode almacenar nos supercondensadores sexa moi superior á dun condensador convencional, tendo un valor de  $10 \text{ W h kg}^{-1}$ , aínda que segue a ser inferior ao dunha batería. Una comparación da capacidade de almacenamento da enerxía de distintos dispositivos amosase no coñecido coma diagrama de Ragone, presentado na Figura 6.

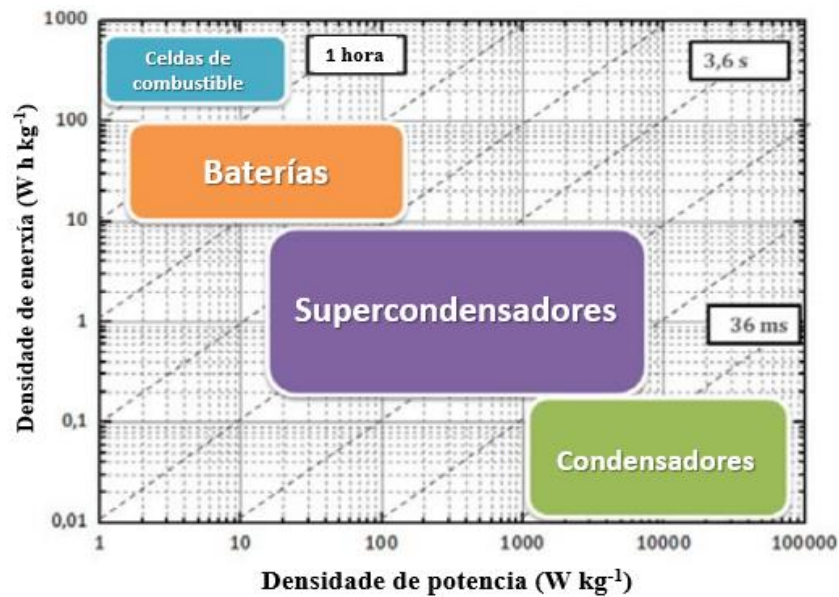


Figura 6. Diagrama de Ragone, adaptado da referencia 21.

Ademais, os supercondensadores presentan una elevada potencia e un tempo de vida superior a un millón de ciclos de carga-descarga, sen que perdan eficiencia<sup>21</sup>. Isto é debido a que, a diferenza das baterías, estes dispositivos non teñen efecto memoria polo que con cargas sucesivas non perden capacidade de almacenamento.

Estas propiedades fannos interesantes en aplicacións que requiren pulsos de enerxía durante pouco tempo. Este é o caso de estacións de carga ou incluso para compensar as rápidas variacións de potencia que experimentan as baterías en coches híbridos/eléctricos ou no flash das cámaras dixitais<sup>19</sup>.

A rápida capacidade de carga e descarga destes dispositivos fainos especialmente indicados para aplicacións de freo rexenerativo ou KERS (Kinetic Energy Recovery System), a diferenza das pilas. Durante o proceso de freada pérdese unha gran cantidade de enerxía cinética que mediante o uso dos KERS pódese transformar noutros tipos de enerxía útil (coma a eléctrica), resultando nun gran aforro de combustible<sup>24,25</sup>.

Dentro dos supercondensadores ou condensadores electroquímicos, é posible distinguir 3 tipos diferentes en función dos mecanismos implicados no almacenamento de enerxía:

- **Condensadores electroquímicos de dobre capa (EDLC):** A maior parte dos supercondensadores comerciais corresponden a esta clase<sup>21</sup>. Neste caso o almacenamento de enerxía é puramente electrostático, baseándose na formación dunha dobre capa eléctrica que consiste na separación e acumulación de cargas na interfase eléctrodo-electrólito. Isto sucede cando o eléctrodo se introduce no electrólito e se somete a unha diferenza de potencial<sup>19</sup>.

Nestes condensadores, durante o proceso de carga, o eléctrodo negativo atrae os catións, mentres que os anións acumúlanse nos poros do eléctrodo positivo. Non obstante, durante a descarga, os catións e anións deixan de estar atraídos polos eléctrodos e distribúense por todo o electrolito<sup>20</sup>. Concretamente os EDLC, debido ao seu peso e tamaño reducido están sendo adaptados para o seu uso en KERS en coches eléctricos e híbridos, en coches de F1, barcos, ou ascensores, entre outros<sup>24,25</sup>.

- **Condensadores electroquímicos pseudocapacitivos:** Son aqueles nos que o almacenamento de enerxía prodúcese mediante reaccións redox entre o eléctrodo e o electrólito, cunha velocidade de transferencia de electróns que depende da voltaxe que se lle aplica ao sistema<sup>19</sup>.
- **Condensadores híbridos asimétricos:** Funcionan por unha combinación dos mecanismos que presentan os EDLC e os pseudocapacitivos, o que permite acadar voltaxes e capacitancias máis elevadas, aínda que a súa vida útil vese reducida<sup>21</sup>.

## 2. OBXECTIVOS

---

Un dos obxectivos principais do presente traballo é a síntese e caracterización de perovskitas híbridas con fórmula  $[TPrA][M(dca)_3]$  (onde  $M = Ni^{2+}, Co^{2+}$  ou unha mestura 0,5:0,5 de ambos) e  $[Pr_3NCH_2X][M(dca)_3]$  (onde  $X = Cl^-, Br^-$  ou  $I^-$  e  $M = Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ), sendo esta última familia de compostos preparada por primeira vez neste traballo.

Outro obxectivo deste traballo é sintetizar e caracterizar diversos  $M@CNTs$  (onde  $M = Ni^0, Co^0$  ou unha mestura de ambos) obtidos a partir dos dous tipos de perovskitas anteriores, co fin de avaliar o efecto do cambio do metal e do halóxeno na morfoloxía dos materiais carbonosos. Finalmente, os  $M@CNTs$  tamén foron empregados coma eléctrodos dun supercondensador, ao que se lle realizaron medidas de capacitancia co fin de avaliar a idoneidade dos compostos nesta aplicación.

Asemade realizouse un estudo da estabilidade dos  $M@CNTs$  en diferentes medios oxidantes, co fin de avaliar a estabilidade química destes.

Co fin de acadar os obxectivos previamente presentados, realizáronse as seguintes etapas:

- Busca bibliográfica sobre o estado do arte dos  $M@CNTs$ , das perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas e dos supercondensadores.
- Síntese dos sales dos catións  $Pr_3NCH_2X^+$  que se empregan co reactivos de partida para preparación das perovskitas híbridas  $[Pr_3NCH_2X][M(dca)_3]$
- Síntese de perovskitas híbridas con fórmula  $[TPrA][M(dca)_3]$  e  $[Pr_3NCH_2X][M(dca)_3]$  e posterior calcinación destes para obter materiais nanoestruturados  $M@CNTs$ .
- Caracterización composicional, estrutural e morfolóxica de todos os compostos anteriormente preparados mediante o emprego das técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de raios X de polvo (PXRD), análise termogravimétrico (TGA), análise Brunauer-Emmett-Teller (BET), análise elemental (AE), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de varrido (SEM) e microscopía de forzas atómicas (AFM).
- Estudo da estabilidade das MNPs dos  $M@CNTs$  obtidos en diferentes medios oxidantes.
- Construción dun supercondensador utilizando os  $M@CNTs$  nos eléctrodos e a realización de medidas da capacitancia do dispositivo.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

Nas perovskitas híbridas  $[A][M(dca)_3]$  que se buscan sintetizar, o catión metálico  $M^{2+}$  pode ser  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ou unha mestura 0,5:0,5 de ambos, que se conseguen a partir de nitratos hidratados comerciais dos respectivos metais de transición. Pola súa banda, o catión  $A^+$  pode ser tetrapropilamonio ( $TPrA^+$ ), que se obtén a partir do sal comercial de bromuro de tetrapropilamonio ( $[TPrA]Br$ ) ou ben pode ser outros 3 catións onde un dos grupos propil do  $TPrA^+$  é reemplazado por un grupo metil-halóxeno de xeito que a súa fórmula xeral é  $[Pr_3NCH_2X]^+$  ( $X= Cl^-, Br^-$  ou  $I^-$ ). Estes catións non están dispoñibles de xeito comercial polo que os sales destes catións sintetizáronse previamente no laboratorio.

Os reactivos empregados no procedemento experimental foron reactivos comerciais, sen purificación previa ao seu uso. A listaxe destes amosase a continuación:

- Tripropilamina,  $\geq 98\%$  Alfa Aesar
- Dibromometano,  $\geq 99\%$  Acros Organics
- Cloriodometano,  $\geq 98\%$  Acros Organics
- Diiodometano, 99% Alfa Aesar
- Sulfato de sodio, 99% Fluorochem
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado, 99,999% Aldrich
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado,  $\geq 98\%$  Aldrich
- Bromuro de tetrapropilamonio,  $\geq 98$  Acros Organics
- Polivinilalcohol,  $>98\%$  MERCK-Schuchardt
- Ácido clorhídrico, 37% Fischer Chemical
- Ácido sulfúrico, 95-98% ACS Alfa Aesar
- Etanol absoluto puro, Panreac

#### 3.1 Síntese dos catións $[Pr_3NCH_2X]^+$ ( $X=Br^-, Cl^-, I^-$ )

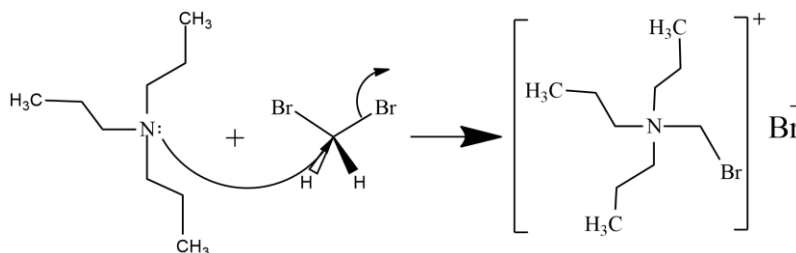
A continuación describe o procedemento experimental para a obtención dos 3 catións haloxenados.

##### 3.1.1 Reacción xeral

Para sintetizar o catión  $[Pr_3NCH_2Br]^+$  (de aquí en adiante TPBMA), necesario para a obtención das perovskitas, fíxose reaccionar tripropilamina ( $Pr_3N$ ) con dibromometano

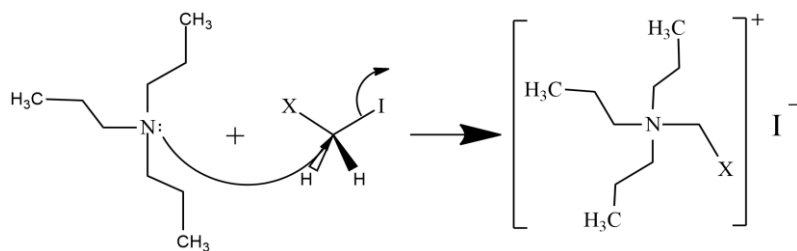


(CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>). A reacción tratouse dunha substitución nucleófila SN<sub>2</sub> típica, obténdose así o sal [TPBMA]Br:



**Reacción 1.** Síntese de [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>Br]Br.

No caso dos catións Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> e Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>I<sup>+</sup> (de aquí en adiante TPCMA e TPIMA respectivamente), a reacción foi idéntica á Reacción 1, pero neste caso usouse cloriodometano (CH<sub>2</sub>ClI) ou diiodometano (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) dependendo do caso en lugar de CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Estas reaccións son, de novo, dúas reaccións de substitución nucleófila SN<sub>2</sub> coas que se obtiveron os sales [TPCMA]I e [TPIMA]I respectivamente:



**Reacción 2.** Síntese xeral de [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X]I, sendo X=Cl ou I.

### 3.1.2 Reactivos

Os reactivos e as cantidades empregadas para a síntese dos sales dos 3 catións [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X]<sup>+</sup> recóllense na Táboa 2, a cal se amosa a continuación:

**Táboa 2.** Cantidades necesarias para cada síntese dos sales dos catións [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X]<sup>+</sup>.

Reactivo	Volumen (ml)	Moles	P <sub>m</sub> (g/mol)	Densidade (g/ml)	Pureza (% p/p)
Pr <sub>3</sub> N	2,32	0,012	143,27	0,755	98
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1	0,014	173,85	2,47	99
CH <sub>2</sub> ClI	1	0,013	176,38	2,42	98
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1	0,012	267,83	3,32	99

### 3.1.3 Material

- Probeta de 10 ml
- Micropipeta automática de 100-1000  $\mu\text{L}$  Socorex ACURA 825 autoclavable
- Placa calefactora con axitación magnética IKA RCT basic
- Barra magnética axitadora
- Pinzas con noz
- Rotavapor Buchi R-300
- 3 Frascos de rosca con tapa

### 3.1.4 Procedemento experimental

En 3 frascos de rosca con tapa, introducíronse cadanseus 2,32 ml de  $\text{Pr}_3\text{N}$  xunto cunha barra magnética axitadora. A continuación, engadiuse 1 ml de  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  nun dos frascos, noutro 1 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e no último, engadiuse 1 ml de  $\text{CH}_2\text{I}_2$ . O proceso de adición do  $\text{CH}_2\text{I}_2$  foi realizado en escuridade xa que o reactivo degradábase ao ser iluminado. Posteriormente, os 3 frascos seláronse con parafilm (no caso do  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , o frasco recubriuse con papel de aluminio) e deixáronse reaccionar varios días.

Una vez finalizaron as reaccións, eliminouse o exceso de disolvente cun rotavapor obténdose así os sales dos 3 catións necesarios para a síntese das HOIPs haloxenadas. O aspecto dos produtos obtidos mediante o proceso anteriormente descrito amósanse na Figura 7. Pódese apreciar coma o  $[\text{TPBMA}]\text{Br}$  era un sólido pulverulento de cor branco, mentres que o  $[\text{TPIMA}]\text{I}$  era tamén pulverulento pero posuía un color branco cunha certa tonalidade amarela e o  $[\text{TPCMA}]\text{I}$ , pola súa banda, era un polvo amarelento. Para corroborar que a síntese realizouse adecuadamente, aos sales obtidos realizóuseltes un  $\text{NMR-}^1\text{H}$  para determinar que a súa estrutura era a esperada (ver apartado 5.1).



*Figura 7.* Aspecto do  $[\text{TPBMA}]\text{Br}$  (esquerda), do  $[\text{TPIMA}]\text{I}$  (centro) e do  $[\text{TPCMA}]\text{I}$  (dereita).

**TPCMA NMR-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 5,55 (s, 2H, a), 3,53-3,47 (m, 6H, b), 1,94-1,81 (m, 6H, c), 1,07 (t, *J* = 6 MHz, d).

**TPBMA NMR-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 5,65 (s, 2H, a), 3,52-3,46 (m, 6H, b), 1,93-1,80 (m, 6H, c), 1,07 (t, *J* = 6 MHz, d).

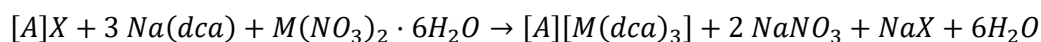
**TPIMA NMR-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 5,38 (s, 2H, a), 3,47-3,42 (m, 6H, b), 1,91-1,78 (m, 6H, c), 1,08 (t, *J* = 6 MHz, d)

## 3.2 Síntese de [A][M(dca)<sub>3</sub>]

### 3.2.1 Reacción xeral

Para levar a cabo a síntese das HOIPs, fíxose reaccionar dicianamida sódica, (Na(dca)) e bromuro de tetrapropilamonio ([TPrA]Br) ou os catións haloxenados previamente sintetizados ([TPBMA]Br, [TPCMA]I ou [TPIMA]I), con nitratos de níquel e cobalto hexahidratados, M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Para a síntese de [A][M(dca)<sub>3</sub>], a reacción xeral que se levou acabo foi a seguinte:



**Reacción 3.** Síntese de [A][M(dca)<sub>3</sub>], sendo M= Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup>, e A<sup>+</sup>= TPrA<sup>+</sup> ou [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X]<sup>+</sup>.

Pola súa banda, para a obtención de [TPrA][Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>(dca)<sub>3</sub>] levouse acabo unha reacción moi similar á Reacción.3, coa única diferenza de que se empregaron os nitratos dos metais correspondentes nunha proporción de ½ cada un.

### 3.2.2 Reactivos

Nas sínteses de todas as perovskitas, buscouse en tódolos casos obter 2 mmol de produto. As cantidades e os reactivos empregados recóllense na Táboa 3. No caso da síntese da perovskita [TPrA][Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>(dca)<sub>3</sub>], as cantidades dos dous nitratos necesarios para a súa síntese serían a metade das indicadas (é dicir, necesitaríanse 0,291g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e 0,297g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

**Táboa 3.** Cantidades necesarias para cada síntese das perovskitas [A][M(dca)<sub>3</sub>].

Reactivo	Masa (g)	Moles	P <sub>m</sub> (g/mol)	Pureza (% p/p)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,582	2·10 <sup>-3</sup>	290,79	100
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,594	2·10 <sup>-3</sup>	291,03	98
[TPrA]Br	0,544	2·10 <sup>-3</sup>	266,26	98
Na(dca)	0,560	6·10 <sup>-3</sup>	89,03	97
[TPBMA]Br	0,635	2·10 <sup>-3</sup>	317,12	-
[TPIMA]I	0,822	2·10 <sup>-3</sup>	411,10	-
[TPCMA]I	0,6393	2·10 <sup>-3</sup>	319,65	-

Por outra banda, dado que para a construción dos eléctrodos do supercondensador seleccionáronse os Ni@CNTs obtidos a partir da perovskita [TPrA][Ni(dca)<sub>3</sub>], foi necesaria a obtención de aproximadamente 7 g deste composto para a súa posterior calcinación, polo que as cantidades foron reescaladas para levar a cabo esta síntese.

### 3.2.3 Material

- 3 vasos de precipitados de 100 ml
- Papel de pesada
- Espátula
- 2 probetas de 50 ml
- Cristalizador
- Barra de vidro
- Balanza analítica A&D HF-300
- Funil Büchner
- Matraz kitasato
- Bomba de baleiro por recirculación de auga P-Selecta BR-1611
- Soporte
- Gomas
- Papel de filtro
- Xunta cónica de goma
- Placa calefatora con axitación magnética IKA RCT basic
- Barra magnética

### 3.2.4 Procedemento experimental

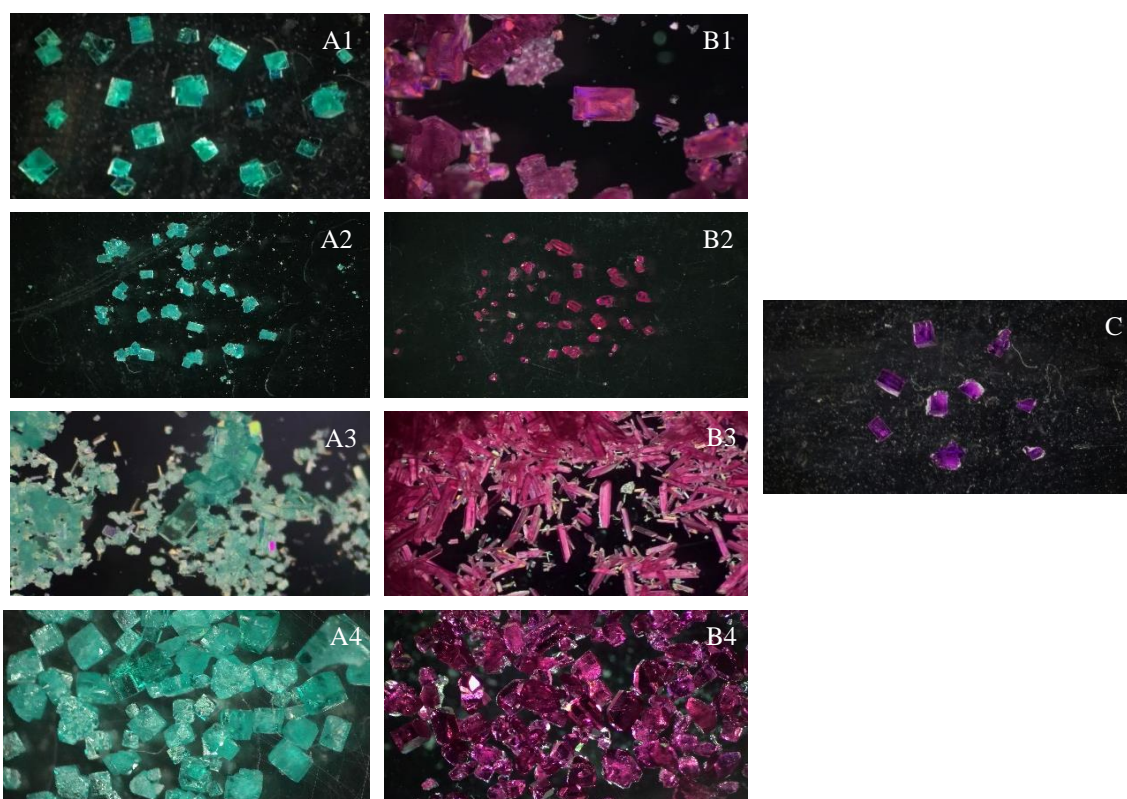
Dado que a síntese de todas as perovskitas realizouse exactamente do mesmo xeito, describiuse un procedemento xeral para a súa obtención.

Preparáronse 10 ml de 3 disolucións diferentes: unha que contiña a 2 mmol do nitrato (ou 1 mmol de cada nitrato) correspondente en H<sub>2</sub>O destilada, outra que contiña 6 mmol de Na(dca) tamén en H<sub>2</sub>O destilada e unha última con 2 mmol de [TPrA]Br, [TPBMA]Br, [TPIMA]I ou [TPCMA]I en EtOH. A continuación, mesturáronse as disolucións de

Na(dca) e das sales orgánicas entre si, e logo esta mixtión depositouse nun cristalizador xunto coa disolución do nitrato (ou nitratos). Isto deixouse cristalizar durante 1-2 días a temperatura ambiente.

Una vez pasado este tempo, os cristais filtráronse a baleiro, laváronse con 10 ml de EtOH e gardáronse no interior dun frasco debidamente etiquetado. Finalmente, para corroborar que a síntese se fixo correctamente, realizouse a cada un destes compostos un PXRD (ver apartado 5.2.1).

As perovskitas obtidas mediante este procedemento presentaron os aspectos que se amosan na Figura 8. Pódese apreciar como os cristais das perovskitas que conteñen Ni presentan unha cor azul-verdosa, mentres que as que conteñen Co presentan unha cor maxenta. Pola súa banda a perovskita [TPrA][Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>(dca)<sub>3</sub>] apreciase que presenta unha cor violácea, resultado da combinación das dúas cores mencionadas anteriormente (debidas a presenza de Ni e Co, respectivamente).



**Figura 8.** Aspectos das diferentes perovskitas obtidas: A1) [TPrA][Ni(dca)<sub>3</sub>], A2) [TPBMA][Ni(dca)<sub>3</sub>], A3) [TPCMA][Ni(dca)<sub>3</sub>], A4) [TPIMA][Ni(dca)<sub>3</sub>], B1) [TPrA][Co(dca)<sub>3</sub>], B2) [TPBMA][Co(dca)<sub>3</sub>], B3) [TPCMA][Co(dca)<sub>3</sub>], B4) [TPIMA][Co(dca)<sub>3</sub>] e C) [TPrA][Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>(dca)<sub>3</sub>].

Tamén se poden observar diferencias en canto a morfoloxía e tamaño dos cristais, xa que aínda que tenden a crecer en forma cubos de xeito maioritario, os cristais de [TPCMA][Co(dca)<sub>3</sub>] presentan un aspecto acicular. Estas diferencias en forma e tamaño son debidas á variación de múltiples factores que inflúen no proceso de cristalización, como por exemplo a velocidade de evaporación do disolvente.

### 3.3 Síntese de M@CNTs

#### 3.3.1 Material

- 2 navetas de porcelana
- Forno tubular LENTON modelo LFT 16/--/180
- Espátula
- Imán de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

#### 3.3.2 Procedemento experimental

A partir das HOIPs previamente sintetizadas, obtivéronse M@CNTs mediante unha termólise nun forno tubular LENTON modelo LFT 16/--/180 (Figura 9) baixo un fluxo constante de N<sub>2</sub>. A atmosfera inerte evitou a completa descomposición da perovskita híbrida en óxidos metálicos.



*Figura 9.* Forno tubular empregado para a obtención dos M@CNTs.

Para levar a cabo este procedemento, nunha naveta de porcelana introduciuse o precursor [A][M(dca)<sub>3</sub>] e outra encheuse de Ti, o cal elimina o posible O<sub>2</sub> residual na corrente de N<sub>2</sub> subministrada. Ambas navetas colocáronse no interior do forno tubular, de xeito que as dúas quedaron na rexión central do forno e que a que contiña Ti se situou máis próxima á vía de entrada do N<sub>2</sub> para evitar que o O<sub>2</sub> acadase a mostra de [A][M(dca)<sub>3</sub>]. Tras isto, selouse o forno tubular e fíxose pasar a corrente de N<sub>2</sub> durante 15 minutos para purgar o

aire do interior da cámara. Una vez purgado o forno, lanzouse o programa de calcinación consistente en quentar desde temperatura ambiente cunha rampla de 5°C/minuto ata acadar 900°C, onde se mantiña esta temperatura durante 1 hora e finalmente se arrefriou a unha velocidade de 10 °C/min.

Ao finalizar este programa, no caso de calquera dos precursores, obtívose un produto pulverulento, de cor negra e cun comportamento magnético moi marcado ao aproximarlles un imán permanente de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (Figura 10).



*Figura 10.* Aspecto do Ti (naveta inferior) e das HOIPs tras a calcinación (naveta superior). Observase que o polvo negro obtido das HOIPs ten un comportamento magnético.

## 3.4 Ensaio de estabilidade dos Ni@CNTs

### 3.4.1 Material

- Frasco de rosca con tapón de teflón
- Probeta de 50ml
- Baño de ultrasóns P-Selecta Ultrasons H-D
- Bloque térmico P-Selecta

### 3.4.2 Procedemento experimental

Co fin de determinar a estabilidade dos Ni@CNTs, estes materiais sometéronse a 4 tratamentos diferentes que se describen a continuación.

O primeiro deles consistiu en empregar unha disolución de 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En aproximadamente 15 ml da disolución mencionada depositáronse parte dos Ni@CNTs sintetizados previamente e, a continuación, introducíronse nun baño de ultrasóns durante 50 minutos para axitar a mestura. Tras isto, o frasco que contiña o ácido cos nanotubos tapouse cun tapón de teflón e colocouse nun bloque térmico, quentando dito frasco

durante 8 horas a 80°C, tal e como se recolle na literatura<sup>26</sup>. Púidose apreciar que durante o tratamento a disolución adquiriu progresivamente unha cor verdosa e que se liberaron burbullas de H<sub>2</sub>. Tras o tratamento, os Ni@CNTs foron lavados con auga destilada.

O segundo tratamento ácido dos Ni@CNTs realizouse cunha disolución 0,1M de HCl. Para levalo a cabo, aproximadamente noutros 15 ml de HCl 0,1M introduciuse unha pequena cantidade dos Ni@CNTs. Deixouse este tratamento durante 5 días a temperatura ambiente, ata que deixaron de producir burbullas de H<sub>2</sub>. Tras o tratamento, os Ni@CNTs foron, de novo, lavados con auga destilada.

Tamén se fixo un terceiro tipo de tratamento, co mesmo procedemento e duración ca o segundo, pero neste caso usando unha disolución 1 M de HCl.

Por último, levouse a cabo un tratamento con auga de mar. Para elo, introduciuse nun frasco aproximadamente 10 ml de auga de mar cunha pequena porción de Ni@CNTs. Dito frasco tapouse e deixouse quentando nun bloque térmico a unha temperatura de 60 °C durante 60 días. Tras este tempo, decantouse a auga de mar, laváronse os Ni@CNTs con auga destilada e secáronse nunha estufa a 100 °C.

## **3.5 Construción do supercondensador**

### **3.5.1 Material**

- Morteiro de ágata
- 2 eléctrodos de aluminio de 25 mm de diámetro
- Espátula
- Balanza analítica A&D HF-300

### **3.5.2 Procedemento experimental**

Para a construción do supercondensador, mesturáronse nun morteiro de ágata 0,2 g de Ni@CNTs cun 10 % en peso de PVA, o cal actuou coma axente agregativo. Unha vez se obtivo unha mestura homoxénea, engadiuse unha pequena porción de EtOH co fin de xerar unha masa viscosa, da cal depositouse aproximadamente 0,1 g sobre cada eléctrodo con axuda dunha espátula. Estes eléctrodos consistiron en dúas placas de aluminio cun diámetro de 25 mm. Tras isto, os eléctrodos secáronse na estufa a 100 °C durante 5 minutos.



Para o electrólito, preparáronse 20 ml dunha disolución 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e empapouse nela un anaco de papel de filtro, que se colocou posteriormente entre os dous eléctrodos do supercondensador. Finalmente, toda a montaxe recubriuse con parafilm para evitar que se evaporase o disolvente (ver Figura 36, apartado 5.5).

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPREGADAS

---

No presente apartado, describíense as técnicas e aparatos empregados para a caracterización dos compostos obxecto de estudo.

### 4.1 Espectroscopía NMR-<sup>1</sup>H

A espectroscopía NMR-<sup>1</sup>H trátase dunha técnica non destrutiva que se emprega para determinar a estrutura e avaliar a pureza, especialmente nos compostos orgánicos<sup>27</sup>. No presente traballo, esta técnica empregouse para corroborar que a estrutura dos sales dos catións [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X]<sup>+</sup> era a esperada.

O equipo empregado para a realización dos NMR-<sup>1</sup>H foi un Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker-Avance 300MHz (Figura 11), situado no Centro de Investigacións Científicas Avanzadas (CICA).



*Figura 11.* Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker-Avance 300MHz.

### 4.2 Difracción de raios X de po (XRD)

A difracción de raios X de po foi empregada tanto na caracterización das distintas HOIPs coma dos M@CNTs.

O equipo que se empregou neste traballo para a obtención dos difratogramas foi un difractómetro de raios X SIEMENS D5000 cun tubo de Cu K ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), situado nos Servizos de Apoio a Investigación (SAI) da Universidade da Coruña (Figura 12). O intervalo de ángulos  $2\theta$  que se mediron no caso das diferentes perovskitas foi de  $10^\circ$  a  $45^\circ$ , mentres que no caso dos M@CNTs mediuse desde  $20^\circ$  ata  $80^\circ$ .

Para a interpretación dos datos obtidos mediante esta técnica empregouse o seguinte software informático:

- Mercury (versión 4.2.0), que se utilizou para a obtención de difratogramas teóricos a partir de datos procedentes da base de datos do CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre)<sup>28,29</sup>
- Match! (versión 2.4.7), o cal se usou para comparar os difratogramas teóricos cos experimentais, así como diferentes difratogramas entre si, permitindo identificar a presenza de distintos compoñentes e impurezas<sup>30</sup>.



**Figura 12.** Difratómetro de raios X SIEMENS D5000.

### 4.3 Análise termogravimétrico (TGA)

O análise termogravimétrico foi empregado para determinar a estabilidade térmica dos distintos precursores orgánico-inorgánicos e para establecer a temperatura de calcinación no forno tubular para a obtención de M@CNTs.

O equipo empregado para a realización dos TGA das HOIPs sintetizadas foi un STA/TG-DSC (Simultaneous Termogravimetry – Differential Scanning Calorimetry) Netzch STA 449 Jupiter (Figura 13), o cal atópase nos Servizos de Apoio a Investigación (SAI) da Universidade da Coruña:



**Figura 13.** Equipo STA/TG-DSC Netzch STA 449 Jupiter.

O programa de temperaturas especificado para levar acabo estas análises consistiu en quentar, desde temperatura ambiente, ata 1000 °C cunha rampla de 10 °C/minuto. En todos os casos, empregouse un atmosfera de N<sub>2</sub> para levar a cabo as experiencias, co fin de evitar a oxidación das MNPs que se forman durante o proceso.

## 4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)



*Figura 14.* Microscopio JEOL JEM-1010.

A microscopía electrónica é unha técnica moi empregada no análise estrutural dos sólidos, que neste caso utilizouse para observar a morfoloxía dos materiais carbonosos obtidos. O seu principio de funcionamento é moi similar ao da microscopía óptica, diferenciándose desta en que en lugar de empregar a luz visible usase un feixe de electróns acelerados mediante voltaxes elevadas<sup>31</sup>.

O equipo utilizado neste traballo foi un JEOL JEM-1010 (Figura 14) cunha voltaxe de aceleración de 100kV situado nos Servizos de Apoio a Investigación (SAI) da Universidade da Coruña.

## 4.5 Microscopía electrónica de varrido (SEM)

Pola súa banda, a microscopía electrónica de varrido (SEM) informa do tamaño de partícula, da morfoloxía cristalina, dos dominios magnéticos e de defectos superficiais mediante diferentes interaccións electrón-materia<sup>32</sup>.

No presente traballo, o equipo utilizado para a toma das imaxes foi un JEOL JSM-7200F (Figura 15) cun aparato de EDS acoplado, que permitiu analizar a composición das mostras. Dito equipo está situado nos Servizos de Apoio a Investigación (SAI) da Universidade da Coruña. Para a obtención das imaxes, empregouse unha voltaxe de 5,0 kV.



*Figura 15.* Microscopio JEOL JSM-7200F con EDS acoplado.

## 4.6 Microscopía de forza atómica (AFM)

Outra técnica empregada na caracterización dos M@CNTs sintetizados foi a microscopía de forza atómica (AFM), a cal entre outros aspectos, permite obter medidas moi precisas de materiais na micro e nanoescala<sup>33</sup>.



O microscopio empregado neste caso foi un AFM MFP-3D (Asylum Research) (Figura 16), que se atopa nos Servizos de Apoio a Investigación (SAI) da Universidade da Coruña. A punta empregada era una OLYMPUS modelo AC160Ts cunha frecuencia de vibración entre 202,2 e 378,3 Hz e unha forza de 8,67-48,88 N/m.

**Figura 16.** Microscopio AFM MFP-3D (Asylum Research).

## 4.7 Adsorción física de gases (método BET)

Para determinar a área específica dos Ni@CNTs de partida e tras sometelos a diferentes medios, utilizáronse análises BET de área específica (abreviado coma BET).

O desgasificado da mostra levouse a cabo cun The Smart VacPrep™ 067 acoplado ao aparato para medida do BET, que é un Tristar II Plus (Figura 17), situados ambos aparatos nos Servizos de Apoio á Investigación da UDC. A desgasificación das mostras realizouse a 120 °C durante 12 horas e a sorción de N<sub>2</sub> levouse a cabo a 77K.



**Figura 17.** Desgasificador The Smart VacPrep™ 067 (esquerda) e analizador BET Tristar II Plus (dereita).

## 5. RESULTADOS E DISCUSIÓN

---

### 5.1 Caracterización dos sales [TPCMA]I, [TPBMA]Br e [TPIMA]I

Para levar a cabo a caracterización por NMR-<sup>1</sup>H dos sales [TPCMA]I, [TPBMA]Br e [TPCMA]Br asignáronse os diferentes sinais dos espectros aos diferentes hidróxenos das moléculas mediante o seu desprazamento químico e a súa multiplicidade. Os distintos espectros foron realizados empregando coma disolvente CDCl<sub>3</sub>. Estes espectros xunto coa súa asignación recóllense na Figura 18.

En todos estes espectros existen os sinais esperados para as 3 sales que se buscaban sintetizar. Pódese apreciar que en todos eles existe un singlete que integra por 2H, situado a un desprazamento ( $\delta$ ) de entre 5,65 ppm e 5,38 ppm que corresponde cos hidróxenos dos metil-halóxenos situados en  $\alpha$  ao N. Os hidróxenos dos grupos propil que están na posición  $\alpha$  ao N están máis desapantallados cos  $\beta$ , debido a carga positiva do nitróxeno. Isto permite diferenciar os multipletes b e c, integrando ambos tipos por 6 H. Polo tanto, os multipletes b comprendidos ao redor de 3,53-3,42 ppm correspóndense cos hidróxenos en  $\alpha$  mentres que os multipletes c situado entre 1,94-1,78 ppm asígnanse aos hidróxenos situados en  $\beta$ . Finalmente, obsérvase uns triplete que integra por 9 hidróxenos situados a 1,07 ppm os cales correspóndense con H dos carbonos terminais dos propis. Por outra banda, a presenza dun singlete en cada espectro situado a aproximadamente 1,7 corresponde aos dous hidróxenos do H<sub>2</sub>O.

En base aos discutido anteriormente, pódese concluír que os catións dos sales de TPXMA<sup>+</sup> foron sintetizados de xeito correcto. Ademais, a presenza do singlete correspondente a auga en todos os espectros, o cal presenta unha intensidade case idéntica ao sinal do CDCl<sub>3</sub>, permite afirmar que este disolvente presentaba auga.

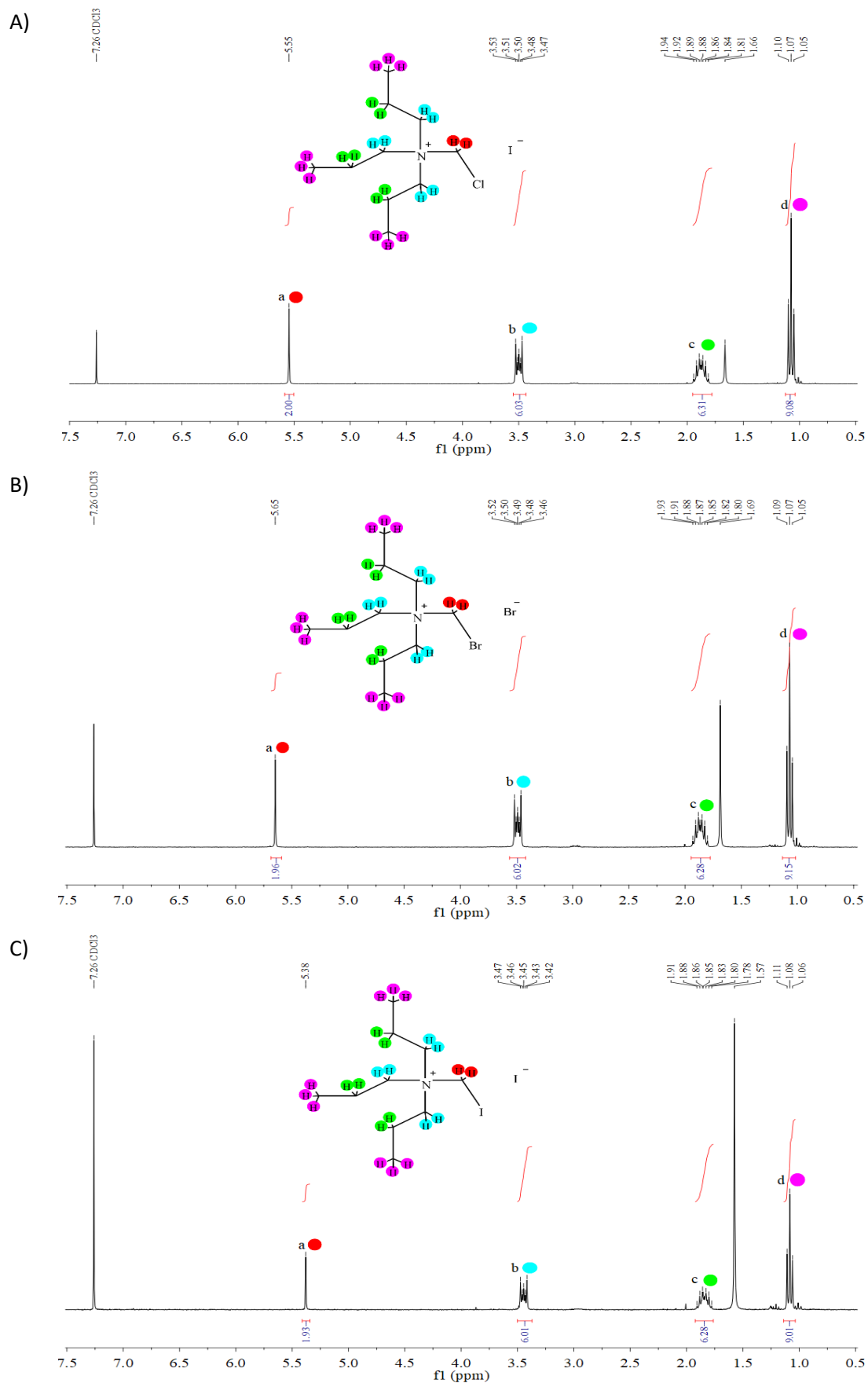


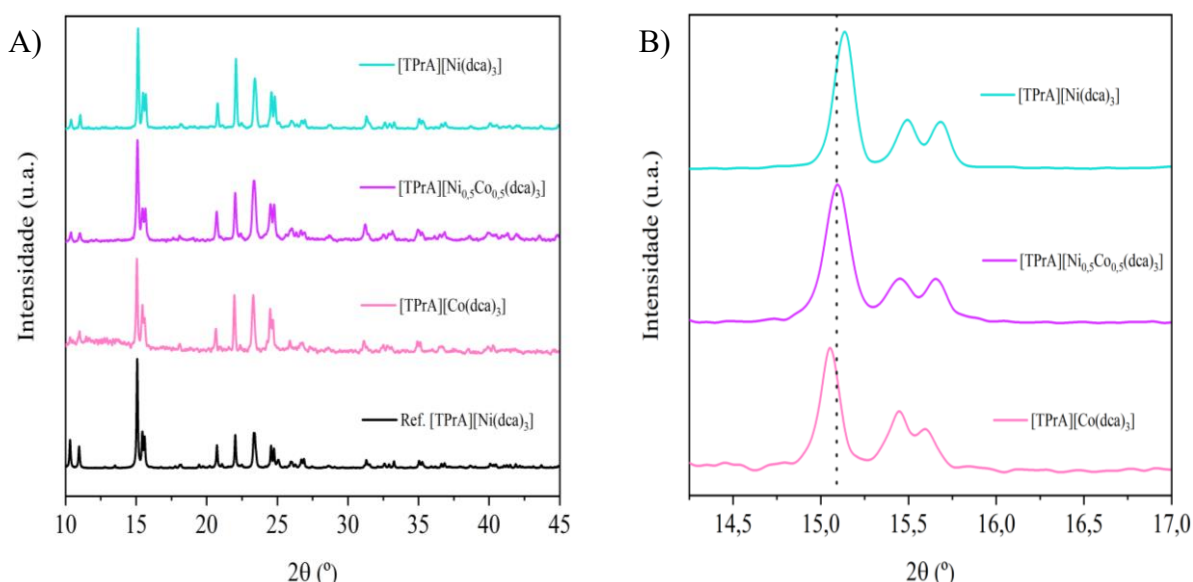
Figura 18. Espectros NMR- $^1\text{H}$  dos sales [TPCMA]I (A), [TPBMA]Br (B) e [TPIMA]I (C).

## 5.2 Caracterización das perovskitas híbridas [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] e [TPXMA][M(dca)<sub>3</sub>]

### 5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAIOS X DE PÓ (PXRD)

As perovskitas [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] de Ni e Co son isoestructurais a temperatura ambiente<sup>3</sup>, polo tanto, os seus difratogramas son moi semellante como se observa na Figura 19. Nesta figura, representase os difratogramas experimentais dos compostos [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] e como referencia, un difratograma simulado mediante o software Mercury empregando a estrutura cristalina do [TPrA][Ni(dca)<sub>3</sub>] reportada na literatura.<sup>34</sup>

Atendendo á Figura 19A, pódese apreciar que todos os difratogramas experimentais presentan os mesmos máximos de difracción co difratograma de referencia, polo que se pode concluír que os compostos obtidos están ben cristalizados (picos definidos) e son puros (sen picos doutras fases cristalinas diferentes á esperada). Non obstante, si que se pode apreciar que os máximos de difracción dos 3 compostos están lixeiramente desprazados uns con respecto aos outros. En concreto, estes desprázanse a dereita a medida que aumenta o contido en Ni, o cal é debido o menor tamaño do catión Ni<sup>2+</sup> que provoca unha diminución dos parámetros de rede (Figura 19B).

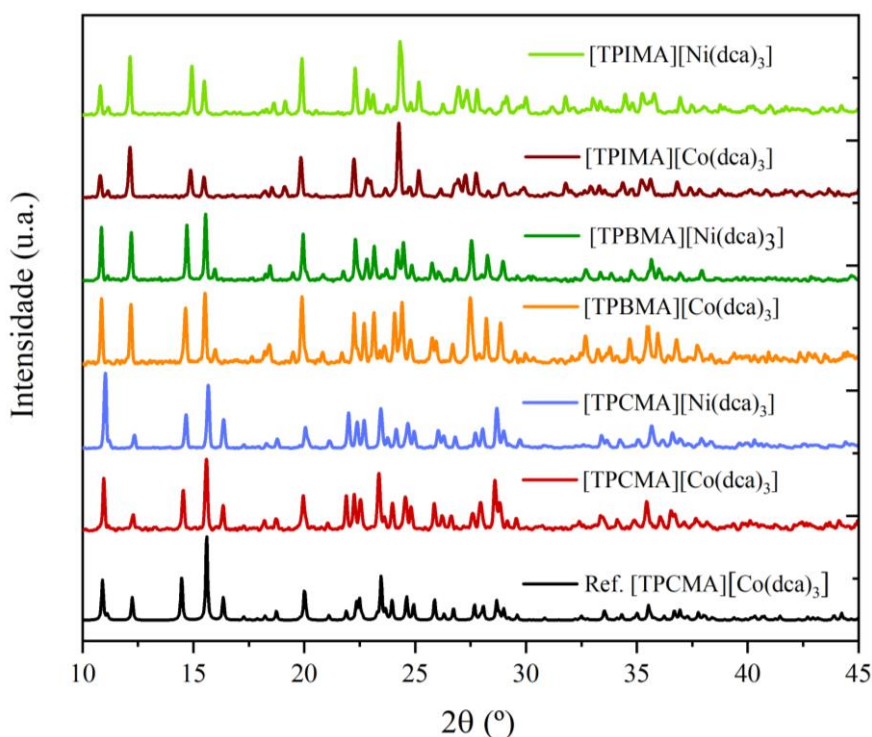


**Figura 19.** PXRD das perovskitas [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] comparadas coa referencia (A) e detalle do pico máis intenso dos difratogramas experimentais (B).

No caso das perovskitas [TPXMA][M(dca)<sub>3</sub>], a maioría destes compostos (agás o de Cl) foron preparados por primeira vez neste traballo. O composto [TPCMA][Co(dca)<sub>3</sub>] foi preparado con anterioridade e a súa estrutura cristalina determinada por un membro do



grupo de investigación onde se realizou este TFG<sup>35</sup>. A partir destes datos de monocristal, obtívose un difratograma simulado co software Mercury, o cal se emprega como difratograma de referencia, como se observa na Figura 20. Pódese comprobar como os máximos de difracción dos diferentes difratogramas experimentais coinciden cos de referencia. En consecuencia, do mesmo xeito ca no caso anterior, é posible dicir que os compostos obtidos foron os esperados, que están ben cristalizados e que son puros.



*Figura 20.* PXRD das perovskitas [TPXMA][M(dca)<sub>3</sub>] comparadas coa referencia.

### 5.2.2 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

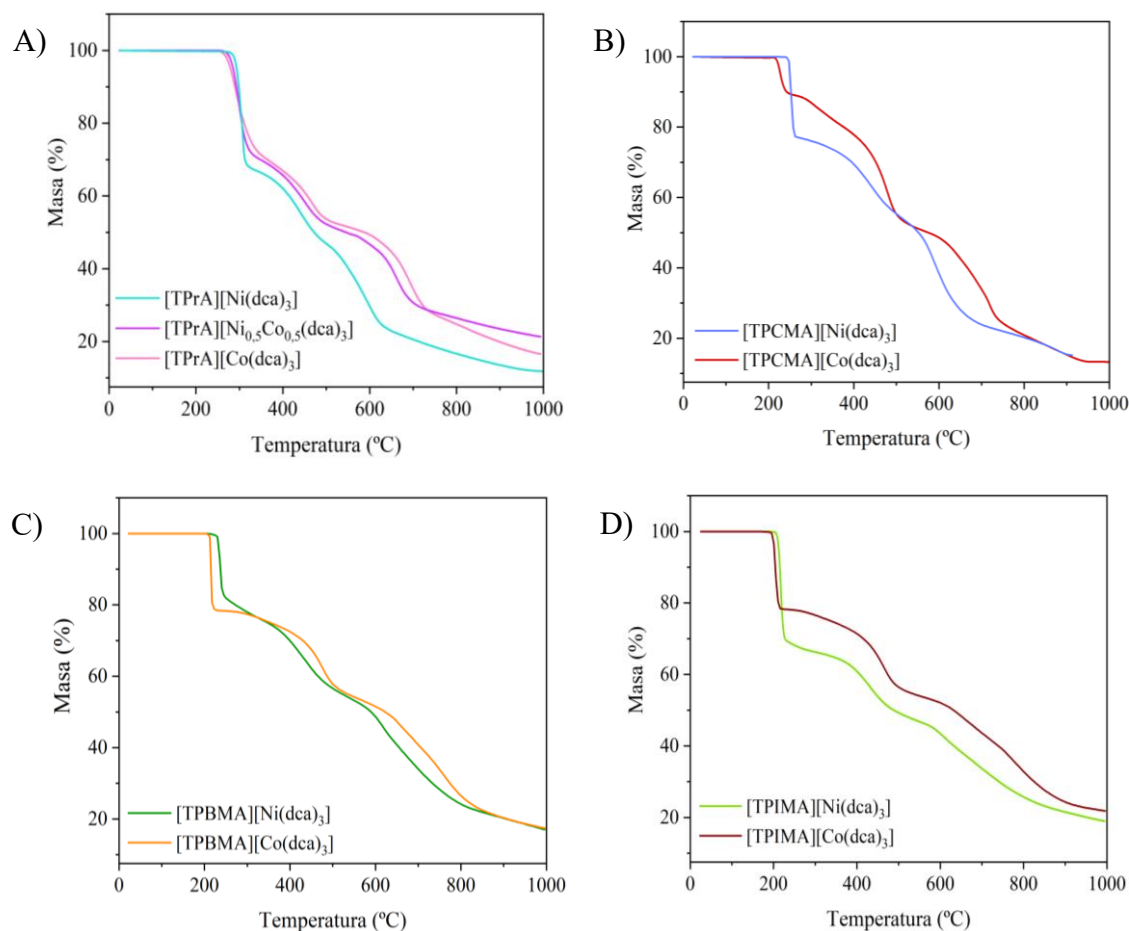
As perovskitas híbridas tamén se estudaron mediante TGA para determinar a estabilidade térmica e a temperatura óptima para a realización do tratamento térmico de preparación dos materiais nanoestruturados.

A Figura 21 amosa os termogramas das diferentes perovskitas híbridas. É posible apreciar que todos eles presentan un comportamento moi semellante e destes pódense extraer as seguintes conclusións:

- Estes compostos deixan de ser estables térmicamente a temperaturas superiores a 190 - 280°C, dependendo do material.

- Os compostos de Ni son lixeiramente máis estables cos homólogos de Co (cunha estabilidade de entre 10-30 °C superior).
- Presentan tres grandes perdas de masa ata 800 °C.
- A perda de masa é pequena para temperaturas superiores a 800 °C.

Por outra banda, determinouse que unha temperatura axeitada para realizar a calcinación co fin de obter os M@CNTs é a de 900°C, xa que a dita temperatura todos os compostos estudados xa experimentaron as súas maiores perdas de masa.



**Figura 21.** Curvas de TGA dos precursores [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (A), [TPCMA][M(dca)<sub>3</sub>] (B), [TPBMA][M(dca)<sub>3</sub>] (C) e [TPIMA][M(dca)<sub>3</sub>] (D).

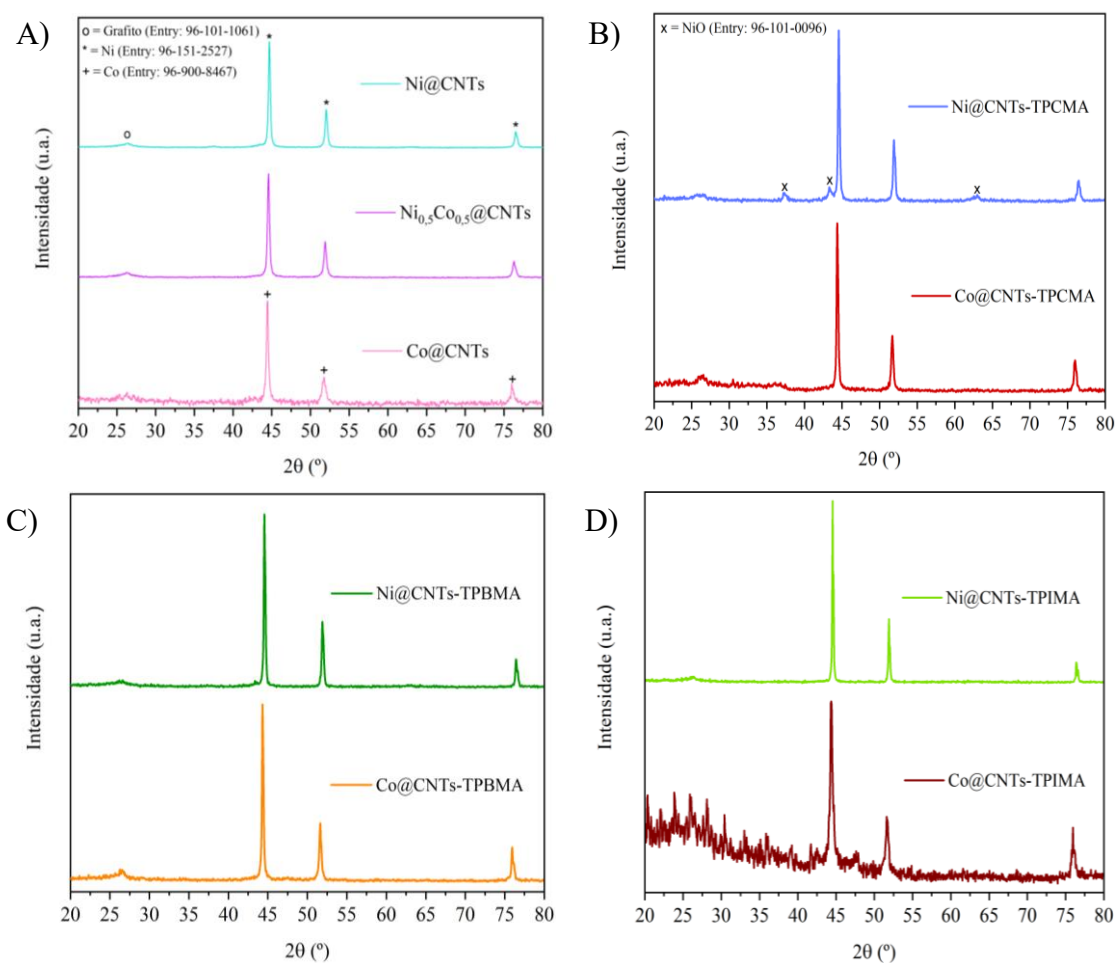
## 5.3 Caracterización dos M@CNTs

### 5.3.1 DIFRACCIÓN DE RAIOS X DE PÓ (PXRD)

Como se pode observar na Figura 22, os difratogramas dos compostos obtidos ao calcinar as diferentes perovskitas son moi semellantes. Neles pódense observar 3 picos moi intensos situados ao redor dun 2θ de 45°, 52° e 76° correspondentes a Co ou Ni metálico,

xunto cun pequeno pico menos definido situado ao redor dun  $2\theta$  de  $26,5^\circ$  que se corresponde cunha sinal característica do grafito ou do CNT con paredes múltiples.

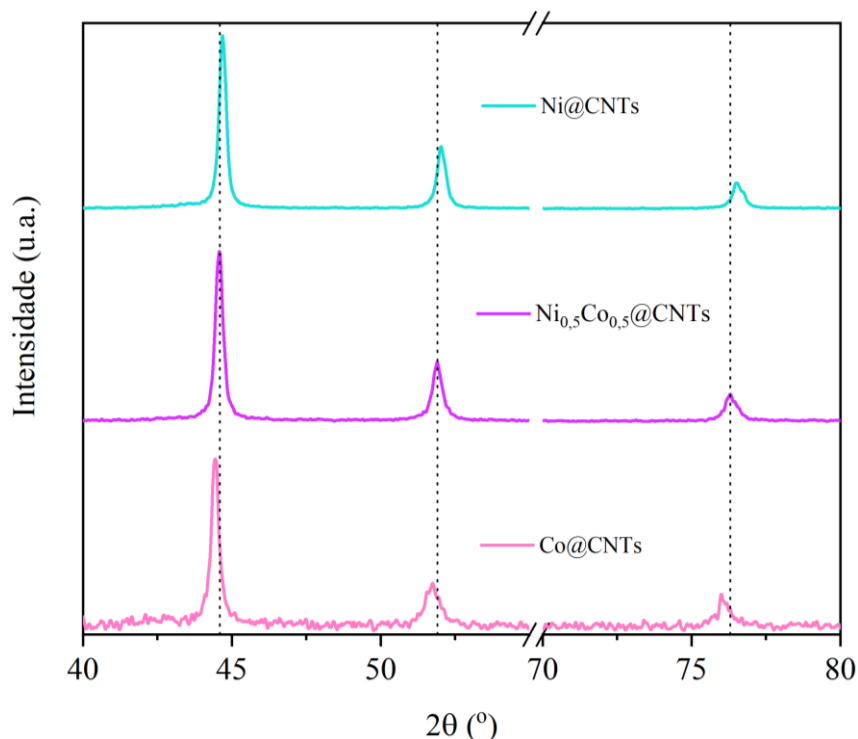
Ademais, no difratograma dos Ni@CNTs-TPCMA (Figura 22B), existen picos correspondentes co NiO, aínda que a súa intensidade é moi baixa. Isto indica que parte das nanopartículas de Ni oxidáronse a NiO, o cal pode ser debido a que existira  $O_2$  no interior da cámara do forno tubular durante o proceso de obtención dos CNTs, ou que as partículas máis expostas á superficie oxidáranse ao sacar o material do forno.



**Figura 22.** PXRD dos M@CNTs obtidos a partir das perovskitas [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (A), [TPCMA][M(dca)<sub>3</sub>] (B), [TPBMA][M(dca)<sub>3</sub>] (C) e [TPIMA][M(dca)<sub>3</sub>] (D).

Se se observa en detalle os difratogramas dos M@CNTs obtidos a partir das perovskitas [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (Figura 23), distínguese que os picos correspondentes ao metal na mostra  $Ni_{0.5}Co_{0.5}$ @CNTs aparecen como pico únicos, situados nunha posición intermedia entre os picos de Ni@CNTs e de Co@CNTs e non desdoblados como se se tratase dunha suma dos difratogramas destes dous últimos compostos. Isto indica que, durante a

formación dos M@CNTs o Ni e o Co non se segregan en dúas fases diferentes, se non que se combinan dando lugar a unha aliaxe con parámetros de cela situados entre aqueles dos dous metais puros.



**Figura 23.** Detalle dos difratogramas dos M@CNTs, onde se pode apreciar como os picos dos Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>@CNTs aparecen entre os picos dos Ni@CNTs e dos Co@CNTs.

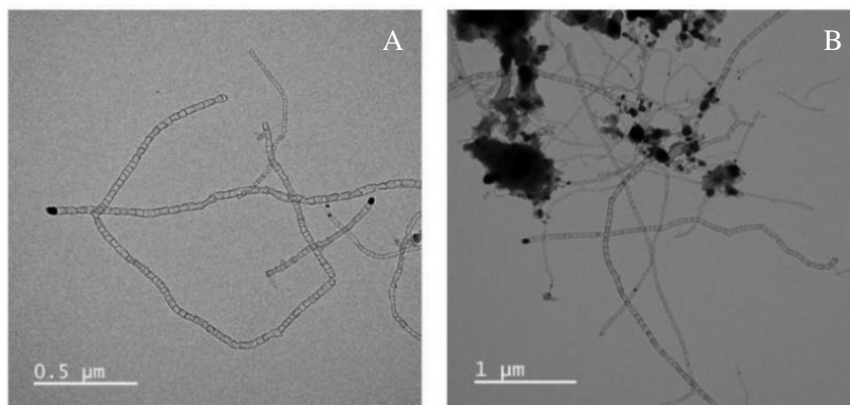
### 5.3.2 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM), DE VARRIDO (SEM) E MICROSCOPÍA DE FORZAS ATÓMICAS (AFM)

Co fin de estudar a morfoloxía e a microestrutura das sustancias carbonosas obtidas pola calcinación das diferentes perovskitas, utilizouse a TEM e a SEM para obter así as imaxes que se presentan a continuación. Cabe destacar que, estes compostos presentan fortes campo magnéticos que afectan ao feixe de electróns, o que dificultou a caracterización dos materiais mediante microscopía electrónica, en particular nos estudos mediante a técnica de SEM, que só permitiu obter imaxes a poucos aumentos. En consecuencia, en certos casos foi necesario complementar a caracterización mediante AFM, que non presenta dito problema.

#### Ni@CNTs

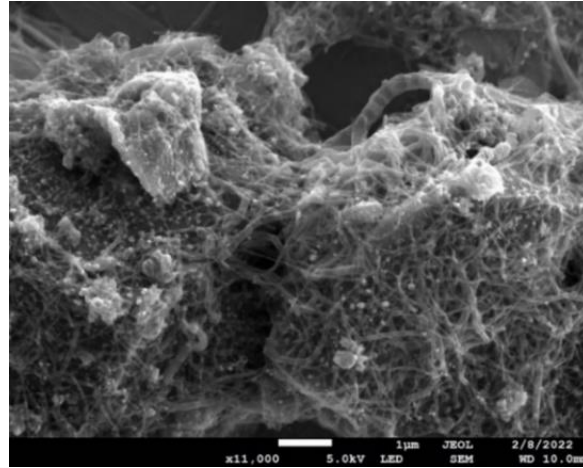
A Figura 24 mostra dúas imaxes TEM do composto de Ni@CNTs obtido por calcinación de [TPrA][Ni(dca)<sub>3</sub>] onde se pode apreciar a existencia de CNTs que presentan septos no

seu interior situados a intervalos máis o menos constantes, sendo deste xeito diferentes as morfoloxías descritas na literatura<sup>3</sup>. Esta morfoloxía coñécese coma “tipo bambú” (ou “bamboo-like” en inglés)<sup>7</sup> debido a súa similitude co talo de ditas plantas. Os nanotubos presentan un diámetro promedio de 29,3 nm, cun rango de dispersión de 11-66 nm, e unha lonxitude extremadamente variable, entre 0,2-5,2  $\mu\text{m}$ . Ademais, ocluídos no interior destes nanotubos e situadas nos extremos terminais, existen nanopartículas de Ni, cun diámetro medio de 29,2 nm, de xeito que os tamaños están comprendidos entre 14 e 62 nm. Este promedio é moi similar ao indicado pola literatura<sup>3</sup>. Non obstante, estas nanopartículas tamén pódense atopar fora dos Ni@CNTs dando lugar a aglomeracións de diferente tamaño en función da rexión observada da mostra (Figuras 24B).



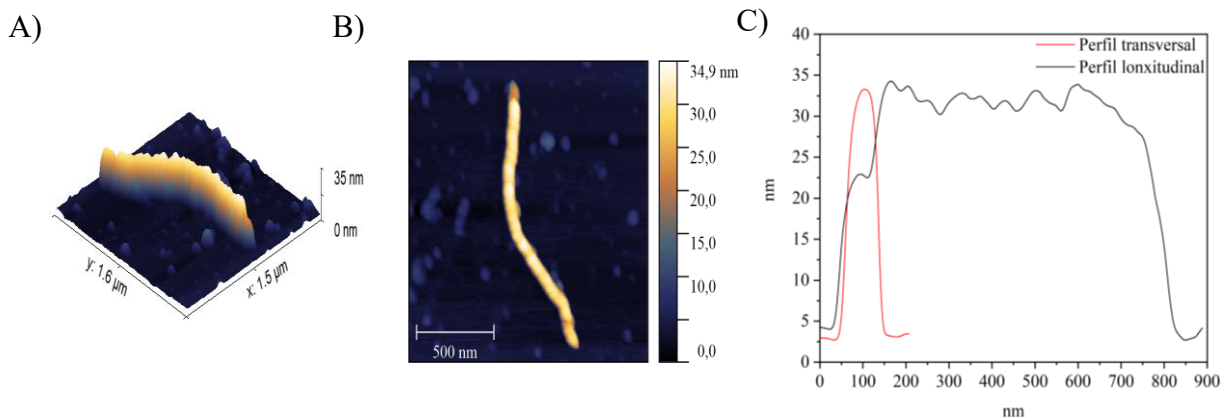
**Figura 24.** Imaxes TEM dos Ni@CNTs, onde se pode observar a morfoloxía "tipo bambú" e as MNPs de Ni (A) e as agrupación destas fóra dos nanotubos (B).

Na Figura 25, amosa unha imaxe SEM deste mesmo composto, onde se poden observar que o composto está formado maioritariamente por CNTs, cun aspecto de maraña de fíos. Ademais, obsérvanse pequenas esferas que se deben corresponder con nanopartículas de metal.



**Figura 25.** Imaxe SEM dos Ni@CNTs obtidos a partir de [TPrA][Ni(dca)<sub>3</sub>].

Finalmente, os CNT deste composto foron caracterizados mediante AFM. Segundo os datos obtidos en AFM (Figura 26), pódese visualizar coma o perfil lonxitudinal dos Ni@CNTs é irregular, presentando “montañas” seguidas de “vales”. Estes “vales” corresponderían con estreitamentos xerados pola presenza de septos, corroborando así que presentan unha morfoloxía “tipo bambú” coma se apreciou anteriormente.

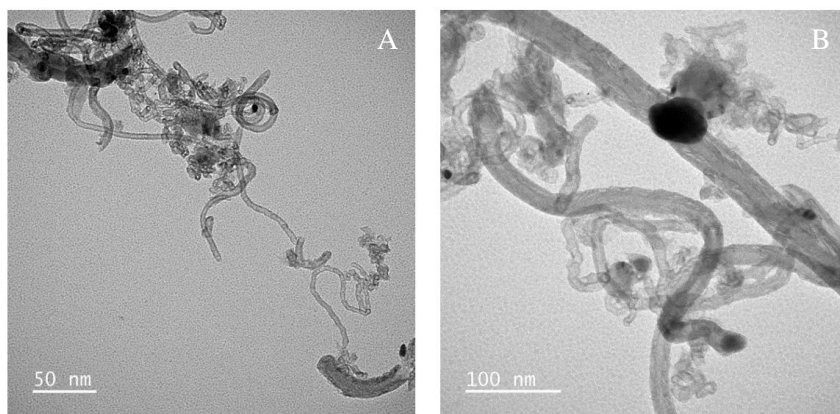


**Figura 26.** Datos de AFM da mostra de Ni@CNTs en forma de mapas de relevo (A), mapa de calor (B) e coma perfis (C).

### *Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>@CNTs*

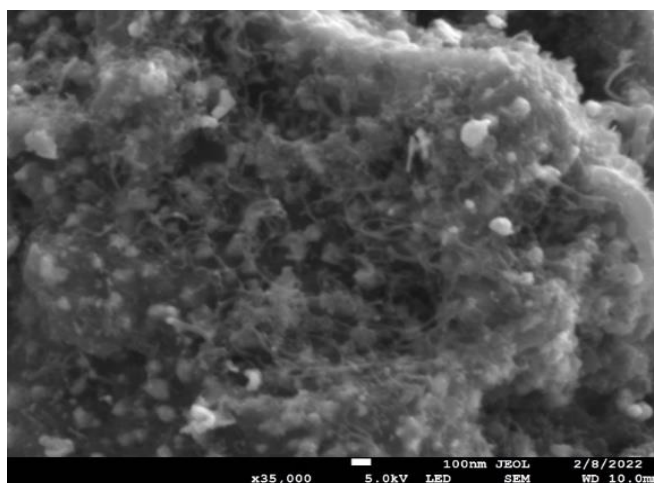
Na mostra de Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>@CNTs obtidos a partir de [TPrA][Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>(dca)<sub>3</sub>] obsérvase que, do mesmo xeito ca na de Ni@CNTs, o proceso de calcinación deu lugar á formación de CNTs cun calibre medio de 9,7 nm, cun rango de 2,2-18,5 nm, sendo deste xeito máis estreitos ca os Ni@CNTs “tipo bambú”. En canto a súa lonxitude, presentan dimensións comprendidas entre 29,8 nm e 1,9 μm . Neste caso os M@CNTs formados son completamente lisos, sen a presenza de septos observada nos Ni@CNTs. Tamén existen nanotubos que están en proceso de formación, a diferenza da mostra dos Ni@CNTs onde todos estaban completamente formados.

Do mesmo xeito ca no caso anterior, os  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}@CNTs$  presentan nos seus extremos MNPs da aliaxe  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$  cun diámetro medio de 12 nm e cun rango de dispersión de 4-31,2 nm (Figura 27). Estas nanopartículas tamén forman aglomeracións fora dos nanotubos.



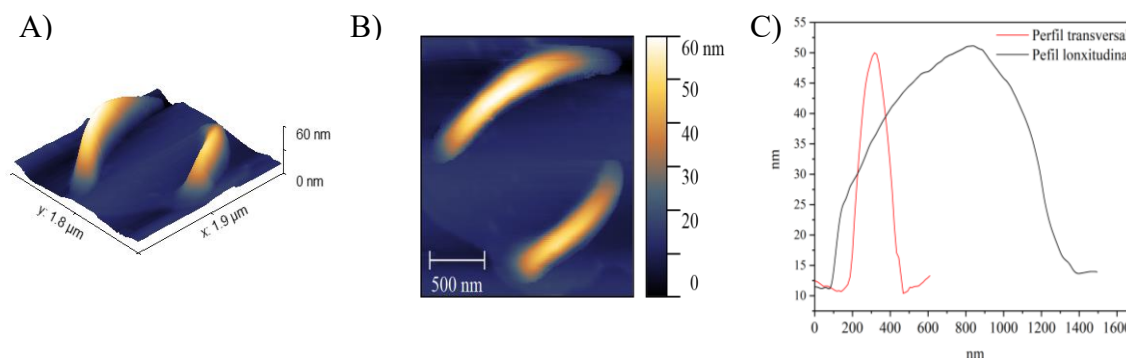
**Figura 27.** Imaxes TEM dos  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}@CNTs$  obtidos con morfoloxía lisa. Pódense observar as nanopartículas de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$  tanto no seu interior (B) coma formando agrupacións no exterior dos CNTs (A).

A imaxe SEM dos  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}@CNTs$  amosada na Figura 28 permite apreciar que o composto esta maioritariamente formado por CNTs finos e enmarañados xunto con partículas esféricas de tamaño variable que corresponden coa aliaxe  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ .



**Figura 28.** Imaxe SEM dos  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}@CNTs$  obtidos a partir de  $[\text{TPrA}][\text{Ni}(\text{dca})_3]$ .

A morfoloxía anteriormente descrita corrobórase con datos de AFM (Figura 29), onde se aprecia que o perfil lonxitudinal dos  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}@CNTs$  é completamente liso, a diferenza das “montañas” e “vales” observados no caso dos  $\text{Ni}@CNTs$ . Isto corrobora a non existencia de septos nestes nanotubos.

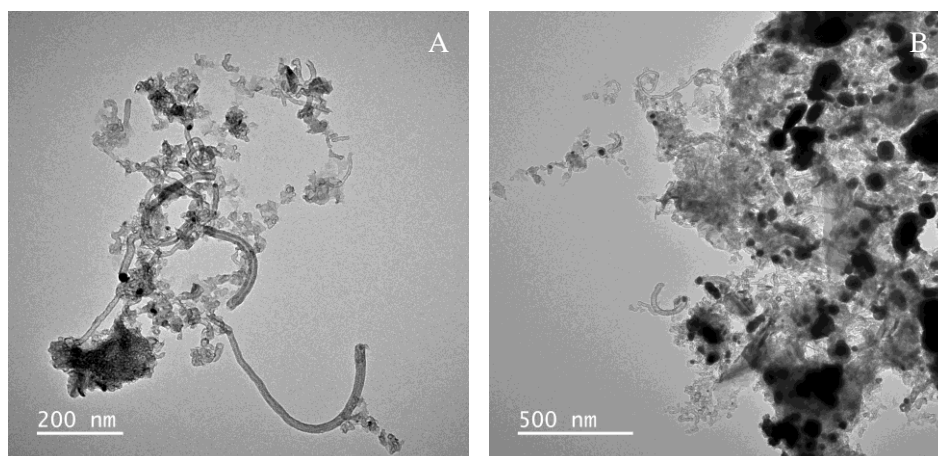


**Figura 29.** Datos de AFM da mostra de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{CNTs-TPrA}$  en forma de mapas de relevo (A), mapa de calor (B) e coma perfíles (C).

### Co@CNTs

Na imaxe TEM presentada na Figura 30 pódese coma os compostos Co@CNTs obtidos pola calcinación da perovskita  $[\text{TPrA}][\text{Co}(\text{dca})_3]$  son, da mesma forma ca os  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{@CNTs}$ , nanotubos con morfoloxía lisa. Estes nanotubos presentan un calibre medio de 11,7 nm, cun intervalo de dispersión comprendido entre 6,5 e 26,8 nm, moi similar ao indicado na bibliografía<sup>3</sup>. En canto a súa lonxitude, varía entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{m}$ . Tamén é posible observar nanotubos en proceso de formación.

Neste composto existen MNPs tanto no exterior coma nos extremos dos CNTs, aínda que estas últimas en menor medida ca nos dous casos anteriores. O diámetro promedio das MNPs de Co é de 24,9 nm, cun rango de dispersión que abarca desde 10,9 ata 65,5 nm.



**Figura 30.** Imaxe TEM dos Co@CNTs onde se aprecia a súa morfoloxía lisa (A) e as MNPs tanto no seu interior coma no exterior (B).

Tendo en conta os datos anteriormente mencionados, apréciase que os Ni@CNTs presentan unha morfoloxía “tipo bambú” mentres que os  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{@CNTs}$  e os Co@CNTs son lisos completamente. Polo tanto é posible concluír que a medida que se aumenta a proporción de Co, desaparecen os septos dos M@CNTs formados.



Por outra banda observase que os Ni@CNTs presentan, un calibre e unha lonxitude moito maiores ca os Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>@CNTs. Estes, a súa vez, presentan una maior lonxitude (aínda que máis variable) cos Co@CNTs, a pesar de que os diámetros dos CNTs formados son moi similares. Polo tanto, debido tanto a súa morfoloxía particular coma a súa superficie previsiblemente maior, o composto Ni@CNTs foi o seleccionado para realizar os estudos de estabilidade e para o montaxe do supercondensador.

No tocante as MNPs dos compostos, apreciase que tanto as MNPs de Ni e de Co presentan tamaños moi similares, mentres que no caso da aliaxe Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub> as nanopartículas fanse substancialmente máis pequenas.

A continuación amosase o resultados de microscopía electrónica dos compostos calcinados obtidos a partires de [Pr<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>X][M(dca)<sub>3</sub>] (onde X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup> e M= Ni<sup>2+</sup> ou Co<sup>2+</sup>). Para e presentación dos resultados agruparanse en función co metal.

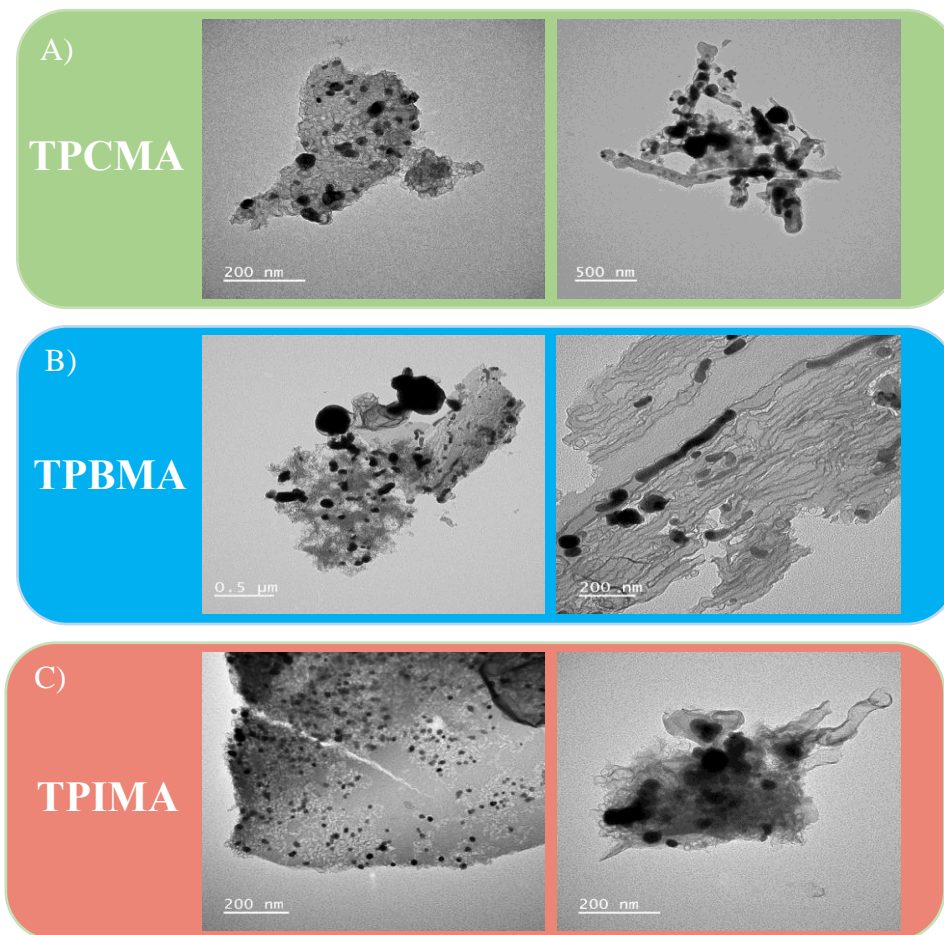
#### **Ni@CNTs-TPCMA, TPBMA e TPIMA**

O tratamento térmico dos precursores das HOIPs cos catións haloxenados deron lugar a unha morfoloxía completamente diferente á dos 3 casos anteriores. En todos este casos, observase que en lugar de CNTs ben definidos, maioritariamente xeráronse láminas de material carbonoso con nanopartículas de Ni embebidas no seu interior.

No caso do composto Ni@CNTs-TPCMA (Figura 31A) pódese apreciar como parte da mostra esta formada por CNTs con MNPs de Ni no seu interior, pero que neste caso non están ben definidos e non presentan a morfoloxía “tipo bambú” característica, senón que é lisa completamente. Por outra parte nesta mostra tamén existen, na mesma proporción, láminas de C con MNPs de Ni de tamaño variable embebidas nelas. Non obstante, neste caso non se observaron as aglomeracións de MNPs que se puideron apreciar nas mostras de M@CNTs.

O composto Ni@CNTs-TPBMA (Figura 31B) e Ni@CNTs-TPIMA (Figura 31C), pola súa parte, presentan unha morfoloxía que consiste case por completo en láminas de C con MNPs de Ni no seu interior. Non obstante, en ambas tamén é posible observar CNTs incipientes de moi pequeno tamaño e moito menos abundantes cas láminas de C.

Cabe resaltar que, a diferenza das outras dúas mostras, o composto Ni@CNTs-TPBMA presenta MNPs de Ni alongadas en lugar de esféricas, como se se tratasen de nanofíos de Ni.



**Figura 31.** Imaxes TEM dos compostos Ni@CNTs-TPCMA (A), Ni@CNTs-TPBMA (B) e dos Ni@CNTs (C).

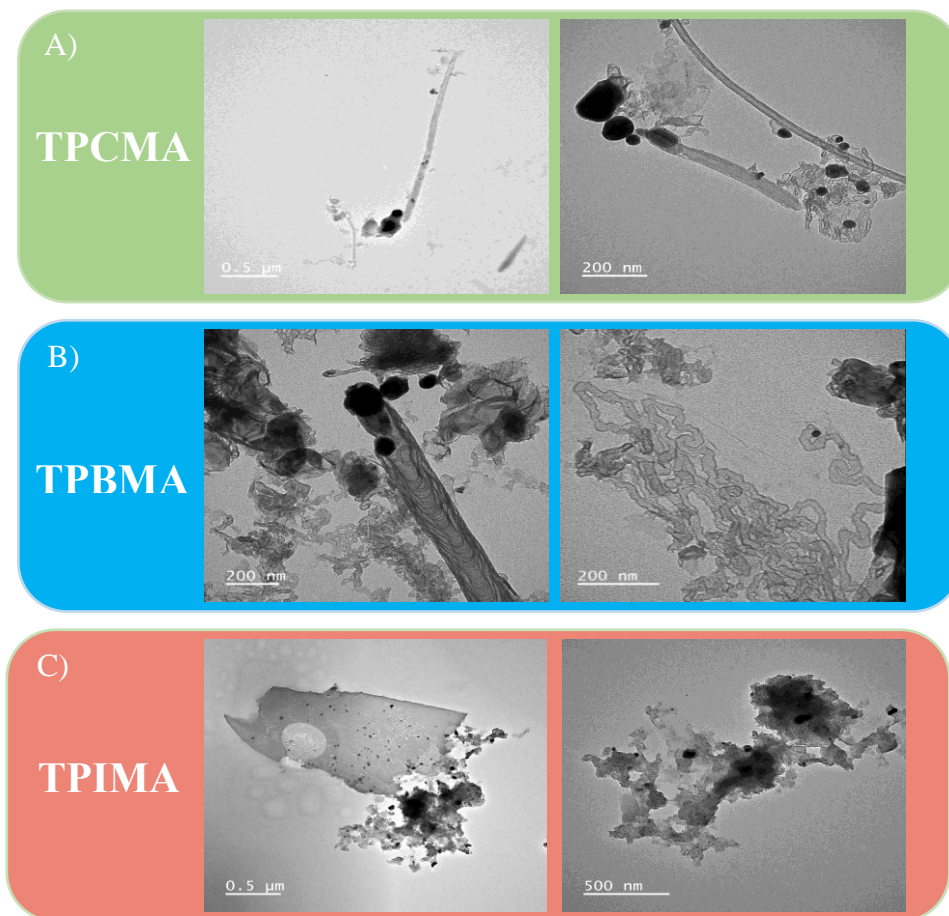
Ao comparar as morfoloxías dos Ni@CNTs-TPXMA coa dos Ni@CNTs obtidos a partir da HOIPs co catión non haloxenado, observase que neste caso a presenza do halóxeno no catión da posición A da HOIP afecta a morfoloxía dos materiais carbonosos obtidos na súa calcinación. No caso dun halóxeno de pequeno tamaño e masa molecular relativamente baixa, coma o Cl, produce unha alteración da morfoloxía relativamente pequena, xa que aínda que parte da mostra aparece coma láminas de C, seguen a formarse nanotubos pero sen a forma “tipo bambú”. Non obstante, no caso de halóxenos máis grandes e con maior masa molecular, coma o Br ou o I, a morfoloxía alterase por completo e a calcinación pasa a dar compostos cunha morfoloxía de láminas de C con MNPs de xeito maioritario.

### **Co@CNTs-TPCMA, TPBMA e TPIMA**

As mostra obtidas pola calcinación dos compostos [TPXMA][Co(dca)<sub>3</sub>] deron lugar tanto a CNTs correctamente formados coma as láminas observadas no caso dos compostos Ni@CNTs-TPXMA.

Nas mostras de Co@CNTs-TPCMA (Figura 32A) e de Co@CNTs-TPBMA (Figura 32B) existen exclusivamente CNTs ben formados con MNPs de Co esféricas nos seus extremos e cunha morfoloxía lisa, sendo así idénticos aos Co@CNTs obtidos a partir da HOIP con TPrA<sup>+</sup>.

No obstante, no caso do composto Co@CNTs-TPIMA (Figura 32C), a morfoloxía cambia completamente existindo maioritariamente láminas carbonosas con MNPs de Co e, de xeito minoritario, algúns CNTs en proceso de formación.



**Figura 32.** Imaxes TEM dos compostos Co@CNTs-TPCMA (A), Co@CNTs-TPBMA (B) e Co@CNTs-TPIMA (C)

Comparando as formas dos materiais dos compostos Co@CNTs-TPXMA cos Co@CNTs obtidos da calcinación de [TPrA][Co(dca)<sub>3</sub>], é posible observar que existe un lixeiro efecto do halóxeno na morfoloxía dos materiais obtidos. Isto é debido a que os halóxenos de menor tamaño e menor peso molecular (Cl e Br) non producen ningún cambio apreciable na morfoloxía dos CNTs mentres que ao utilizar un catión con I na súa estrutura, a forma do material pasas a ser de lámina carbonosa.

Ten en conta o anterior e de xeito xeral, é posible afirmar que o efecto do catión haloxenado é moito maior nos compostos Ni@CNTs-TPXMA ca nos Co@CNTs-TPXMA, xa que nestes últimos a morfoloxía mantense constante ata empregar un halóxeno de gran tamaño e masa molecular coma o I, mentres que nos primeiros a morfoloxía alterase xa co Cl, sendo este un halóxeno moito máis lixeiro e pequeno.

## 5.4 Caracterización dos ensaios de estabilidade dos Ni@CNTs

### 5.4.1 DIFRACCIÓN DE RAIOS X DE PÓ (PXRD)

Os Ni@CNTs aos que se lles fixeron os ensaios de estabilidade citados no apartado 3.4, deron lugar aos difratogramas que se presentan na Figura 33. Na parte inferior desta figura presentase o difratograma dos Ni@CNTs sen tratar de ningunha forma, actuando así coma unha referencia para poder realizar comparacións.

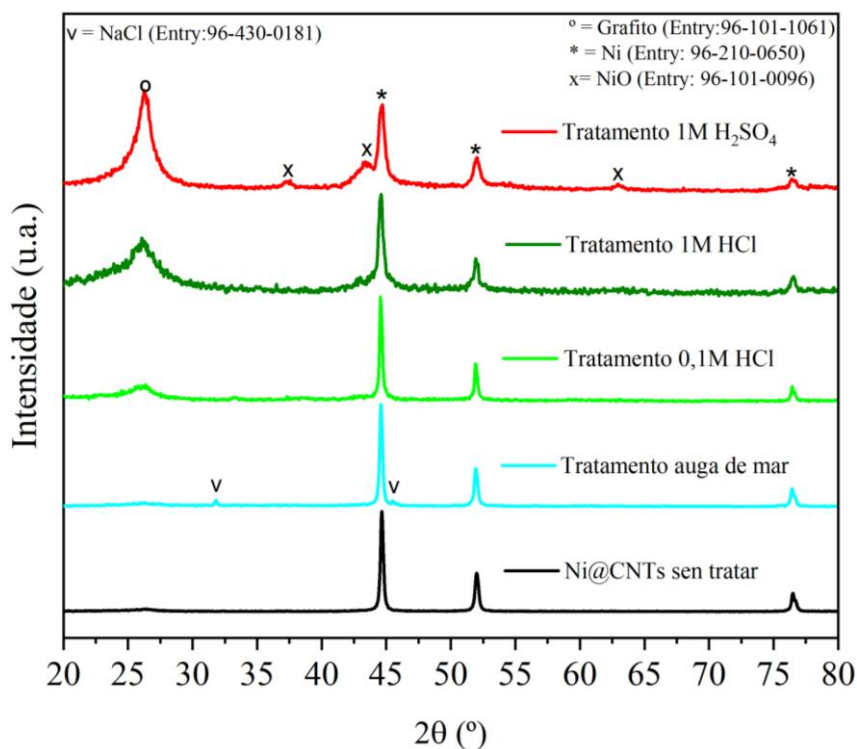
Pódese apreciar como o tratamento con auga de mar (liña de cor violáceo) non afectou as nanopartículas de Ni dos CNTs, xa que a intensidade dos picos do difratograma é idéntica a o dos Ni@CNTs sen realizar ningún tratamento. A única diferenza apreciable entre estes dous difratogramas é que, na mostra de Ni@CNTs-mar, aparece un par de pequenos picos que corresponden co NaCl, o cal pode ser debido a que quedaron restos de auga de mar que se evaporaron cando a mostra foi secada na estufa.

No caso do tratamento con 0,1 M HCl, (liña de cor verde claro) o pico da fase grafito faise lixeiramente máis intenso ca no caso dos Ni@CNTs sen tratar, indicando deste xeito que parte das MNPs de Ni foron eliminadas. Non obstante, segue existindo unha gran cantidade de metal no interior dos MNPs debido a que a intensidade relativa dos picos do Ni segue a ser moi superior á da fase grafito.

Pola súa banda, ao tratar os Ni@CNTs con 1 M HCl, (liña verde escura) a intensidade do pico da fase grafito aumenta considerablemente, indicando que neste caso o ácido conseguiu eliminar unha maior cantidade de metal, de xeito que este tratamento resulta máis eficaz ca o anterior á hora de eliminar MNPs de Ni.

Por último, os picos dos metais da mostra do tratamento con 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (liña vermella) están moito menos definidos e teñen unha intensidade case idéntica ao sinal da fase grafito, a cal no difratograma patrón só se observa coma un ombro moi pouco intenso. A

similitude en intensidade dos picos dos metais e da fase grafito indica que o tratamento con 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi eficaz, chegando a eliminar a maior parte do metal que contiñan os Ni@CNTs, sendo así o tratamento ácido máis eficaz para a eliminación da MNPs de Ni. Non obstante, tamén se pode apreciar como parte das MNPs foron transformadas en NiO, xa que no difratograma existen picos que corresponden con esta fase.



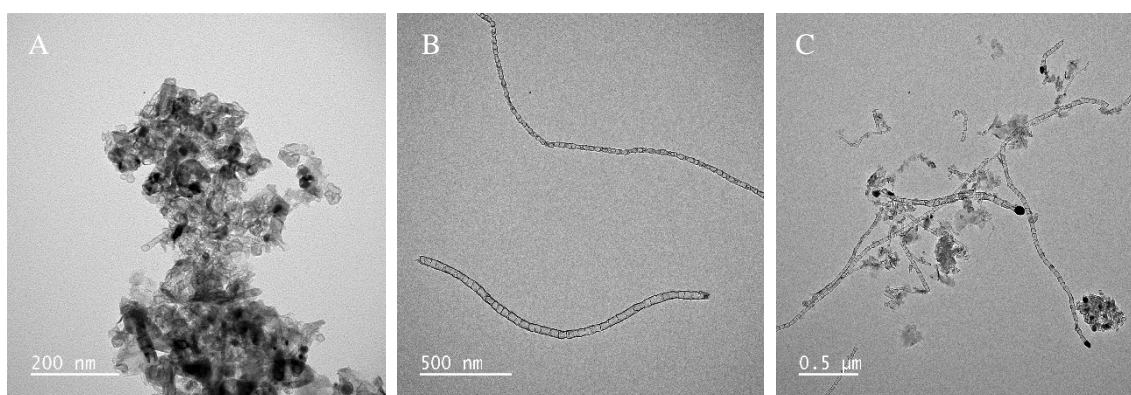
**Figura 33.** Comparativa dos difratogramas dos Ni@CNTs sen tratar e tras os ensaios de estabilidade en auga de mar (violeto), en 0,1 M HCl (verde claro) e en 1 M HCl (verde escuro) e en 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vermello).

Á vista destes resultados, é posible concluír que as nanopartículas metálicas non se conseguen eliminar coas condicións lixeiramente oxidantes da auga de mar, indicando así que se atopan moi pouco accesibles, polo que é necesario recorrer a un tratamento ácido para a súa eliminación. Dentro destes, o tratamento con 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi o máis eficaz, seguido do realizado con 1 M HCl, mentres que o tratamento con 0,1 M HCl eliminou moi pouca cantidade de metal. Porén, ningún dos tratamentos con ácidos probados conseguiron eliminar por completo as MNPs de Ni, xa que seguen existindo nos difratogramas os seus picos correspondentes.

Para poder determinar cal dos tratamentos é máis eficiente á hora de eliminar as MNPs mantendo a morfoloxía dos Ni@CNTs, esta foi analizada mediante TEM.

### 5.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Os diferentes tratamentos ácidos levados a cabo nos Ni@CNTs deron lugar a diferentes morfoloxías. No caso do tratamento con 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 34A), practicamente non se observan MNPs de Ni mais os nanotubos fragmentáronse por completo, probablemente debido á fortaleza do ácido ou ao quecemento levado a cabo durante este tratamento. Pola súa banda, nos tratamentos realizados con HCl, a morfoloxía dos nanotubos mantívose inalterada (Figuras 34B e 34C). Non obstante, no caso do ácido 0,1 M obsérvanse multitude de MNPs, tanto formando agrupacións fóra dos CNTs coma no interior destes mentres que coa concentración 1 M eliminouse unha gran cantidade do metal.



**Figura 34.** Imaxes de TEM dos Ni@CNTs tratados con 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A), con 1 M HCl (B) e con 0,1 M HCl (C).

En consecuencia, tomando as conclusións do apartado 5.3.1 no relativo aos tratamentos ácidos e o observado na Figura 34, é posible determinar que o tratamento ácido que elimina as MNPs de xeito máis eficaz e sen alterar a morfoloxía dos CNTs é no que se emprega 1 M HCl, xa que aínda que non elimina tanto metal coma o tratamento de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si que mantén a morfoloxía destes.

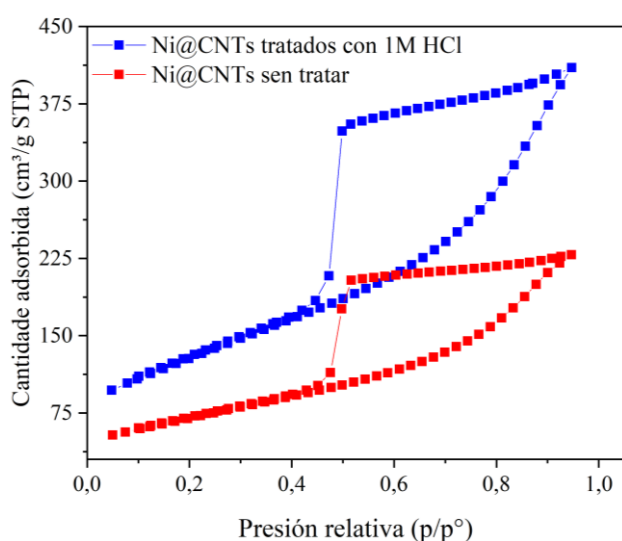
### 5.4.3 ANÁLISE DA SUPERFICIE ESPECÍFICA POR MÉTODO BET

Unha das características importantes dos materiais porosos é coñecer a súa superficie específica e estimar o seu tamaño de poro. Para elo realizouse un estudo de adsorción por método BET do composto Ni@CNTs, tanto dos obtidos despois da calcinación e coma dos que experimentaron o tratamento ácido con HCl 1 M.

Ao representar a cantidade de gas adsorbida fronte a presión relativa de equilibrio en cada caso deu lugar a gráficas que se coñecen coma isotermas de adsorción, as cales se presentan na Figura 35. As dúas isotermas que se visualizan nesta figura presentan unha

morfoloxía coñecida como forma tipo IV, caracterizada por tratarse dun ciclo de histérese debida á condensación capilar. Nesta clase de isothermas, a cantidade de gas absorbida incrementase moito a presións intermedias e ocorre por un mecanismo de enchido en multicapas.

A morfología de ambas isothermas indica que tanto os Ni@CNTs sen tratar coma os Ni@CNTs tratados con 1 M HCl son materiais mesoporosos, o cal é debido a existencia dunha canle central e ao enredados que están<sup>3,36</sup>. No obstante, tamén é posible observar que a cantidade de N<sub>2</sub> adsorbida e desorbida pola mostra tratada con 1 M HCl é moito maior ca na mostra non tratada.



**Figura 35.** Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> dos Ni@CNTs e dos Ni@CNTs tratados con HCl 1M.

A partir da análise destas dúas isothermas BET, obtivéronse superficies específicas de 251,94 m<sup>2</sup>/g no caso dos Ni@CNTs sen tratar (coincidente co amosado na literatura<sup>3</sup>) e de 460,86 m<sup>2</sup>/g nos Ni@CNTs tratados con 1 M HCl. Pola súa banda, o volume dos poros no caso dos Ni@CNTs sen tratar é de 0,35 cm<sup>3</sup>/g mentres que nos Ni@CNTs tratados con 1 M HCl é de 0,63cm<sup>3</sup>/g. En ambos casos o diámetro do poro estivo comprendido entre 55Å -56Å.

Á vista dos datos anteriores, pódese determinar que o tratamento con HCl 1 M provocou que a superficie específica dos Ni@CNTs e o volume dos seus poros practicamente se duplicaran. Este aumento na superficie específica fai que os Ni@CNTs tratados con 1 M HCl sexan máis axeitados para a construción de eléctrodos dun supercondensador debido

a que, como se comentou na introdución no apartado 1.3, a capacidade de enerxía almacenada depende da superficie, aumentando esta coa superficie.

Outro aspecto moi relevante é a elevada superficie que presentan os Ni@CNTs tratados con 1 M HCl, a cal se atopa moi preto do límite superior reportado na literatura ( $500 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>19</sup>. Non obstante é posible que o valor destes CNTs sexa incluso maior debido a que como aínda existe unha certa cantidade Ni e este é moi pesado, polo que o valor da superficie por unidade de masa é menor ca o que realmente terían os CNTs puros. Polo tanto, pódese concluír que a metodoloxía empregada permite obter dun xeito sinxelo CNTs cunhas superficies específicas considerablemente elevadas.

## 5.5 Medidas da capacitancia do supercondensador

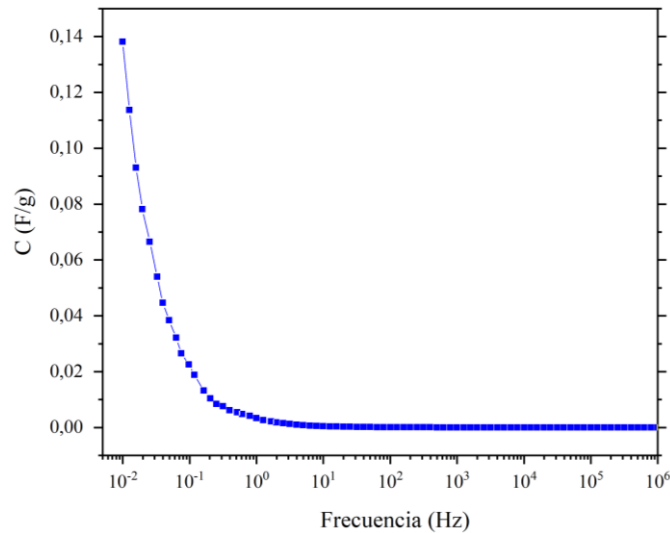
As medidas de capacitancia do supercondensador leváronse a cabo nun equipo Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer, cunha voltaxe de corrente alterna de 0,5V e cunha frecuencia desde 0,01 Hz ata  $10^6$  Hz. Indicar que os valores obtidos da capacitancia nesta memoria non se poden comparar cos reportados na bibliografía, xa que estas medidas deben realizarse empregando unha cela tipo Swagelok<sup>19,37</sup>, da cal non se dispuxo. Polo tanto, para realizar as medidas realizouse unha montaxe caseira como se pode ver na Figura 36.



**Figura 36.** Montaxe experimental do supercondensador para a realización das medidas dieléctricas no Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer.

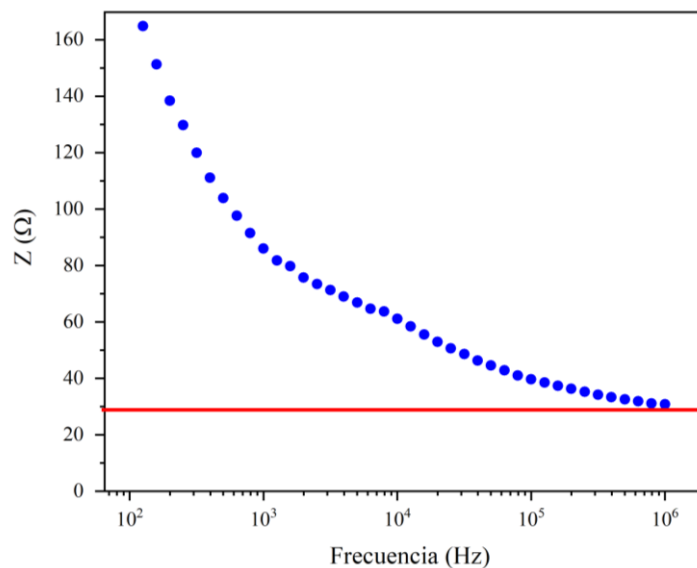
Na Figura 37 amosase a curva de capacitancia fronte a frecuencia, que presenta o forma características dos supercondensadores onde a capacidade aumenta a medida que se diminúe a frecuencia. Neste caso a capacitancia ata acadar un valor máximo de 0,14 F/g para a frecuencia de 0,01 Hz.





**Figura 37.** Capacitancia dos Ni@CNTs (en F/g) fronte á frecuencia (Hz).

Tamén se realizou unha representación da resistencia fronte a frecuencia empregada, o que deu lugar á Figura 38. Pódese ver que a gráfica amosada na Figura 37 é unha exponencial que progresivamente achegase a unha asíntota a medida que se aumenta a frecuencia. Esta asíntota correspóndense coa resistencia eléctrica do electrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M que se empregou na preparación do supercondensador, a cal dá lugar a un valor de 30 Ω aproximadamente.



**Figura 38.** Impedancia eléctrica fronte á frecuencia empregada.

Estes resultados confirman que o material obtido presenta as características axeitadas para ser empregado como un supercondensador. Ademais, atendendo aos datos expostos con anterioridade xunto cos datos de superficie específica, estes materiais poderían supor unha boa solución para a fabricación de ánodos nas baterías de Na.

A pesar de que as baterías de ións de Li (LIBs) son a tecnoloxía máis avanzada para o almacenamento enerxía en dispositivos portátiles, a escaseza deste metal xunto co seu elevado prezo provocaron que xurdisen coma alternativa as baterías de ións de Na (NIBs). Non obstante, o principal problema das NIBs é o tamaño do  $\text{Na}^+$ , xa que este catión non pode penetrar nas láminas de grafito que forman os ánodos típicos das LIBs e fai necesario a busca de novos materiais para a construción destes eléctrodos<sup>38</sup>.

Os materiais que se adoitan empregar para este tipo de aplicacións son materiais cunha gran superficie específica que permita o tránsito dos ións  $\text{Na}^+$ , unha gran ciclabilidade e capacidade, ademais de que deben traballar a potenciais comprendidos entre 0-1 V fronte a  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , coma é o caso dos carbóns non grafitizantes, que son os máis empregados<sup>39</sup>. Polo tanto, tendo en conta que os resultados dos análises BET, a gran resistencia mecánica destes materiais e que as medidas de capacitancia e condutividade que foron realizadas cun electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e un voltaxe de 0,5 V, é posible que os Ni@CNTs preparados neste traballo supoñan outra alternativa factible para a fabricación de ánodos en NIBs.

## 6. CONCLUSIÓNS

---

En base aos resultados obtidos durante a realización do presente traballo, as principais conclusións son as seguintes:

- Corroborouse por medio de NMR-<sup>1</sup>H que as sínteses das sales [TPCMA]I, [TPBMA]Br e [TPIMA]I foron levadas a cabo de xeito satisfactorio.
- Conseguiuse sintetizar os precursores [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (sendo neste caso M= Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ou unha mestura 0,5:0,5 de ambos), [TPCMA][M(dca)<sub>3</sub>], [TPBMA][M(dca)<sub>3</sub>] e [TPIMA][M(dca)<sub>3</sub>] (onde M= Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>) de xeito económico, sinxelo, eficaz e a unha escala relativamente grande. Ademais, os 3 últimos tipos de compostos foron sintetizados e caracterizados por primeira vez neste traballo.
- Mediante difracción de raios X de po, foi posible determinar que a sínteses de todos os compostos anteriormente mencionados foi levada a cabo con éxito, sendo todos estes puros e cristalinos.
- Os estudos de TGA permitiron determinar que todos os precursores ao acadar unha temperatura en torno a 200°C comezan a descomparse (a perder peso) ata chegar a unha temperatura de 800°C. Deste xeito, conclúise que a temperatura de 900°C é axeitada para levar a cabo a calcinación destes compostos co fin de obter materiais carbonosos nanoestructurados.
- Obtivéronse, a partir dos precursores orgánico-inorgánicos previamente citados, materiais carbonosos nanoestructurados con nanopartículas metálicas embebidas que presentaban unha forte resposta fronte a un campo magnético.
- O análise mediante TEM, SEM e AFM permitiu determinar que só as mostras de Ni@CNTs, Co@CNTs, Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>@CNTs, Co@CNTs-TPCMA e Co@CNTs-TPBMA deron lugar a M@CNTs ben formados, tendo no caso da primeira mostra unha morfoloxía “tipo bambú”. No resto das mostras, formáronse láminas dun material carbonoso con nanopartículas metálicas embebidas. Polo tanto, asemella que a presenza de haluros no catión orgánico da perovskita afecta de maneira significativa ao produto da descomposición térmica, especialmente no caso dos Ni@CNTs-TPXMA.

- Co uso de difracción de raios X e TEM, determinouse que as MNPs dos nanotubos poden eliminarse maioritariamente e de xeito eficaz mediante o emprego de HCl 1 M sen alterar a súa morfoloxía no composto Ni@CNTs.
- A análise da superficie específica dos Ni@CNTs sen tratar con ácido e dos tratados con 1 M HCl amosou que nestes últimos a superficie específica duplicouse son respecto aos non tratados, facéndoos máis axeitados para unha posible aplicación nos supercondensadores. Os valores de superficie dos Ni@CNTs son moi elevados e cabe esperar que estes CNTs sen presenza de metal teñan valores incluso maiores.
- Conseguiuse levar a cabo a montaxe dun supercondensador cos Ni@CNTs que acadou un valor máximo de capacitancia de 0,14 F/g a 0,01 Hz, confirmando que estes materiais teñen as características axeitadas de superficie específica e condutividade eléctrica para ser empregados nestes dispositivos e como ánodos para baterías de Na<sup>+</sup>.

## 6. CONCLUSIONES

---

En base a los datos obtenidos durante la realización del presente trabajo, las principales conclusiones son las siguientes:

- Se corroboró por medio de NMR-<sup>1</sup>H que las síntesis de las sales [TPCMA]I, [TPBMA]Br e [TPIMA]I fueron llevadas a cabo de forma satisfactoria.
- Se consiguió sintetizar los precursores [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (siendo en este caso M=Ni, Co o una mezcla 0,5:0,5 de ambos), [TPCMA][M(dca)<sub>3</sub>], [TPBMA][M(dca)<sub>3</sub>] e [TPIMA][M(dca)<sub>3</sub>] (donde M= Ni y Co) de forma económica, sencilla, eficaz y a una escala relativamente grande. Además, los 3 últimos tipos de compuestos fueron sintetizados y caracterizados por primera vez en este trabajo.
- Mediante difracción de rayos X de polvo, fue posible determinar que la síntesis de todos los compuestos anteriormente mencionados fue llevada con éxito, siendo todos estos puros y cristalinos.
- Los estudios de TGAs permitieron determinar que todos los precursores al alcanzar una temperatura en torno a 200°C comienzan a descomponerse (a perder peso) hasta llegar a una temperatura de 800°C. De esta forma, se concluyó que la temperatura de 900°C es adecuada para llevar a cabo la calcinación de estos compuestos con el fin de obtener materiales carbonosos nanoestructurados.
- Se obtuvieron, a partir de los precursores orgánico-inorgánicos previamente citados, materiales carbonosos nanoestructurados con nanopartículas metálicas embebidas que presentaban una fuerte respuesta frente a un campo magnético.
- El análisis mediante TEM, SEM e AFM permitió determinar que solo las muestras de Ni@CNTs, Co@CNTs, Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>@CNTs, CoCNTs-TPCMA y CoCNTs-TPBMA dieron lugar a M@CNTs bien formados, teniendo en el caso de la primera muestra una morfología “tipo bambú”. En el resto de las muestras, se formaron láminas de grafeno con nanopartículas metálicas embebidas. Por lo tanto, parece que la presencia de haluros en el catión orgánico de la perovskita afecta de manera significativa el producto de la descomposición térmica, especialmente en el caso de los Ni@CNTs-TPXMA.

- Con el uso de difracción de rayos X y TEM, se determinó que las MNPs de los nanotubos se pueden eliminar mayoritariamente y de forma eficaz con el uso de HCl 1M sin alterar su morfología en los compuestos Ni@CNTs.
- El análisis de la superficie específica de los Ni@CNTs sin tratar con ácido e de los tratados con 1M HCl mostró que en estos últimos la superficie específica se duplicó con respecto a los no tratados, haciéndolos más adecuados para una posible aplicación en los supercondensadores. Los valores de superficie de los Ni@CNTs son muy elevados y cabe esperar que estos CNTs sin presencia de metal tengan valores incluso mayores.
- Se consiguió llevar a cabo el montaje de un supercondensador con los Ni@CNTs, que alcanzó un valor máximo de capacitancia de 0,14 F/g a 0,01 Hz, confirmando que estos materiales tienen las características idóneas de superficie específica y conductividad eléctrica para ser empleados en supercondensadores y como ánodos en baterías de Na<sup>+</sup>.

## 6. CONCLUSIONS

---

Attending to the data obtained during the realization of the present work, the main conclusions are the following:

- It was corroborated by NMR-<sup>1</sup>H that the syntheses of the salts [TPCMA]I, [TPBMA]Br and [TPIMA]I were carried out satisfactorily.
- The precursors [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (being in this case M=Ni, Co and a mixture 0,5:0,5 of both), [TPCMA][M(dca)<sub>3</sub>], [TPBMA][M(dca)<sub>3</sub>] and [TPIMA][M(dca)<sub>3</sub>] (where M= Ni and Co) were synthesized in an easy, efficient and economical way. In addition, the 3 last types of compounds were synthesized and characterized for the first time in this dissertation.
- Using powder X ray diffraction, it was possible to determine that the synthesis of the previously mentioned compounds was carried out successfully, being all of them crystalline and pure.
- TGA studies determined that all the precursors start to decompose (lose weight) at a temperature around 200°C until they reach a temperature of 800°C. Thus, it was concluded that 900°C is the optimum temperature to carry out the calcination of these compounds to obtain nanostructured carbonaceous materials.
- Nanostructured carbonaceous materials with embedded metal nanoparticles were obtained from the above-mentioned organic-inorganic precursors, which showed a strong response to a magnetic field.
- TEM, SEM and AFM analysis allowed to determine that only the Ni@CNTs, Co@CNTs, Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>@CNTs, CoCNTs-TPCMA and CoCNTs-TPBMA samples gave rise to well-formed M@CNTs, having in the case of the first sample a bamboo-like morphology. In the rest of the samples, graphene sheets with embedded metal nanoparticles were formed. Therefore, it appears that the presence of halides in the perovskite organic cation significantly affects the thermal decomposition product, especially in the case of Ni@CNTs-TPXMA.
- Using X-ray diffraction and TEM, it was determined that the MNPs in the nanotubes can be mostly and efficiently removed with 1M HCl without altering their morphology in the Ni@CNTs composites.
- The analysis of the specific surface area of Ni@CNTs untreated with acid and those treated with 1M HCl showed that the specific surface area of the latter

doubled compared to the untreated ones, making them more suitable for a possible application in supercapacitors. The surface area values of Ni@CNTs are very high and it is expected that these CNTs without metal presence have even higher values.

- The assembly of a supercapacitor with Ni@CNTs was achieved, reaching a maximum capacitance value of 0.14 F/g at 0.01 Hz, confirming that these materials have the ideal characteristics of specific surface area and electrical conductivity to be used in supercapacitors and as anodes in Na<sup>+</sup> batteries.



## 7. IMPACTO DO TRABALLO

---

Parte dos resultados obtidos durante a realización deste TFG foron publicados en traballos de investigación. A continuación recóllense os autores, os títulos e as revistas nas cales foron publicados así coma o ano de publicación:

- García-Ben, J.; Salgado-Beceiro, J.; Delgado-Ferreiro, N.; Dafonte-Rodríguez, P., López-Beceiro, J.; Artiaga-Díaz, R.; Castro-García, S.; Sánchez-Andújar, M.; Bermúdez-García, J.M.; Señarís-Rodríguez, M.A. Structure, thermal and functional properties of a hybrid dicyanamide-perovskite solid solution. *Crystals*, **2022**.

## 8. PLAN DE TRABAJO

---

No seguinte esquema represéntanse o cronograma que se seguiu durante a realización nas distintas seccións e tarefas que foron necesarias para a realización do traballo.

Meses	Busca bibliográfica	Síntese e caracterización	Interpretación de resultados	Elaboración da memoria
Outubro	7 horas			
Novembro	11 horas			
Decembro	10 horas	18 horas		
Xaneiro		28 horas	11 horas	
Febreiro		35 horas	10 horas	
Marzo	9 horas	40 horas	19 horas	20 horas
Abril	16 horas		40 horas	40 horas
Maio				50 horas

En cada parte do traballo estimase que foron invertidas o seguinte número de horas:

- 53 horas aproximadamente na busca bibliográfica.
- 121 horas de xeito aproximado na síntese e caracterización dos compostos.
- 190 horas aproximadamente para á elaboración da memoria e a interpretación dos resultados.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- (1) Lariza, M.; Cuel, A.; Itzel, L.; López, L.; Calindo, A. S. Nanotubos de Carbono: Funcionalización y Aplicaciones Biológicas. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*. Saltillo 2012, pp 9–17.
- (2) Popov, V. N. Carbon Nanotubes: Properties and Application. *Materials Science and Engineering R: Reports* **2004**, *43* (3), 61–102. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2003.10.001>.
- (3) Bermúdez-García, J.; ... S. Y.-V.-N. J. of; 2017, undefined. A Simple in Situ Synthesis of Magnetic M@CNTs by Thermolysis of the Hybrid Perovskite [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>]. *New Journal of Chemistry* **2017**, No. 8, 3124–3133. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- (4) Quintana San José, M. J.; Zugasti Macazaga, M. A.; Uribe Zallo, M. del C.; Uribe Ortega, B.; Jiménez Saavedra, R.; Cohen Gómez, E.; Gálvez Pérez, V.; Sousa Rodríguez, M. E.; Sánchez Cabo, M. T.; Colorado Soriano, M.; Aguilar Franco, J. *Seguridad y Salud En El Trabajo Con Nanomateriales*; Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Ed.; Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo: Madrid, 2015.
- (5) Dai, H. Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges. *Surface Science* **2002**, *500* (1–3), 218–241. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01558-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01558-8).
- (6) Vidu, R.; Rahman, M.; Mahmoudi, M.; Enachescu, M.; Poteca, T. D.; Opris, I. Nanostructures: A Platform for Brain Repair and Augmentation. *Frontiers in Systems Neuroscience* **2014**, *8* (JUNE), 91. <https://doi.org/10.3389/FNSYS.2014.00091/BIBTEX>.
- (7) Olivares, F.; Peón, F.; Henríquez, R.; del Río, R. S. Strategies for Area-Selective Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Their Applications: A Review. *Journal of Materials Science*. Springer January 3, 2022, pp 2362–2387. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06710-7>.
- (8) Tang, Y.; Zhang, S.; Su, Y.; Wu, D.; Zhao, Y.; Xie, B. Removal of Microplastics from Aqueous Solutions by Magnetic Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *406*, 126804. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126804>.
- (9) Tabassum, H.; Mahmood, A.; Zhu, B.; Liang, Z.; Zhong, R.; Guo, S.; Zou, R. Recent Advances in Confining Metal-Based Nanoparticles into Carbon Nanotubes for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Energy and Environmental Science*. Royal Society of Chemistry October 1, 2019, pp 2924–2956. <https://doi.org/10.1039/c9ee00315k>.
- (10) García-Ben, J.; McHugh, L. N.; Bennett, T. D.; Bermúdez-García, J. M. Dicyanamide-Perovskites at the Edge of Dense Hybrid Organic–Inorganic Materials. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *455*, 214337. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214337>.
- (11) Bermúdez García, J. M. Classic Molecular Compounds and Emergent Organic-Inorganic Hybrid Perovskites with (Multi)Functional Properties and (Multi)Stimuli Responsiveness, A Coruña, 2016.
- (12) García Fernández, A. Design, Synthesis and Characterization of Hybrid Organic-Inorganic Materials for Energy and Environmental Applications, A Coruña, 2018.
- (13) García, A.; Juárez-Perez, E. J.; Castro-García, S.; Sánchez-Andujar, M.; Senaris-Rodríguez, M. A. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: A Spin-off of Oxidic Perovskites. In *OAJ Materials and Devices*; Saint-Grégoire, P., Smirnov, M., Eds.;

Collaborating Academics, 2021; Vol. 5, pp 143–174.  
<https://doi.org/10.23647/ca.md20202205>.

- (14) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Señarís-Rodríguez, M. A. A New Playground for Organic-Inorganic Hybrids: Barocaloric Materials for Pressure-Induced Solid-State Cooling. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (18), 4419–4423. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01845>.
- (15) Jeng, J. Y.; Chiang, Y. F.; Lee, M. H.; Peng, S. R.; Guo, T. F.; Chen, P.; Wen, T. C. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Advanced Materials* **2013**, *25* (27), 3727–3732. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201301327>.
- (16) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Hai, D. Z.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. Multiferroic Behavior Associated with an Order-Disorder Hydrogen Bonding Transition in Metal-Organic Frameworks (MOFs) with the Perovskite ABX<sub>3</sub> Architecture. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (38), 13625–13627. <https://doi.org/10.1021/JA904156S>.
- (17) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Castro-García, S.; López-Beceiro, J.; Artiaga, R.; Señarís-Rodríguez, M. A. Giant Barocaloric Effect in the Ferroic Organic-Inorganic Hybrid [TPrA][Mn(dca)<sub>3</sub>] Perovskite under Easily Accessible Pressures. *Nature Communications* **2017**, *8*. <https://doi.org/10.1038/ncomms15715>.
- (18) Ye, H. Y.; Tang, Y. Y.; Li, P. F.; Liao, W. Q.; Gao, J. X.; Hua, X. N.; Cai, H.; Shi, P. P.; You, Y. M.; Xiong, R. G. Metal-Free Three-Dimensional Perovskite Ferroelectrics. *Science* (1979) **2018**, *361* (6398), 151–155. [https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAS9330/SUPPL\\_FILE/AAS9330-YE-SM.PDF](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAS9330/SUPPL_FILE/AAS9330-YE-SM.PDF).
- (19) Díaz Baizán, P. Supercondensadores Híbridos Asimétricos Con Especies Redox Inorgánicas, Oviedo, 2016.
- (20) Abruña, H. D.; Kiya, Y.; Henderson, J. C. Batteries and Electrochemical Capacitors Present and Future Applications of Electrical Energy Storage Devices Are Stimulating Research into Innovative New Materials and Novel Architectures. *Physics Today* **2008**.
- (21) Lobato Ortega, B. Assessment of Graphene-Related Materials in Supercapacitors, Oviedo, 2017.
- (22) Pan, H.; Li, J.; Feng, Y. P. Carbon Nanotubes for Supercapacitor. *Nanoscale Research Letters* **2010**, *5* (3), 654–668. <https://doi.org/10.1007/S11671-009-9508-2/FIGURES/11>.
- (23) Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less than 1 Nanometer. *Science* **2006**, *313* (5794), 1760–1763. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1132195>.
- (24) Boretti, A. KERS Braking for 2014 F1 Cars. *SAE Technical Papers* **2012**, *7*. <https://doi.org/10.4271/2012-01-1802>.
- (25) Kapoor, R.; Parveen, C. M. Comparative Study on Various KERS. In *Proceedings of the World Congress on Engineering*; Londres, 2013.
- (26) Yao, Y.; Zhang, B.; Shi, J.; Yang, Q. Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with Different Morphologies from Melamine-Formaldehyde Resin. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7* (13), 7413–7420. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01233>.

- (27) Merck KGaA. *Resonancia magnética nuclear (RMN)*. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/applications/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance> (accessed 2022-04-12).
- (28) Cambridge Crystallographic Data Center. *Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy*. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> (accessed 2021-10-20).
- (29) Cambridge Crystallographic Data Center. *Search - Access Structures*. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> (accessed 2021-10-24).
- (30) Putz, H.; Brandenburg, K. *Match! - Phase Analysis Using Powder Diffraction*. GbR, Kreuzhernst. 102, 53227 Bonn, Germany 2021.
- (31) Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*, Third.; CRC Press, Ed.; 2005.
- (32) West, A. R. *Solid State Chemistry And Its Applications*, Second.; John Wiley & Sons, L., Ed.; Chichester, 2014.
- (33) Rugar, D.; Hansma, P. Atomic Force Microscopy. *Physics Today* **1990**, 23–30.
- (34) Bermúdez-García, J. M.; Sánchez-Andújar, M.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Artiaga, R.; López-Beceiro, J.; Botana, L.; Alegría, A.; Señarís-Rodríguez, M. A. Multiple Phase and Dielectric Transitions on a Novel Multi-Sensitive [TPrA][M(dca)<sub>3</sub>] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>) Hybrid Inorganic–Organic Perovskite Family. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4 (22), 4889–4898. <https://doi.org/10.1039/C6TC00723F>.
- (35) García Ben, J. *Design, Preparation and Optimization of Chemistry Composition, Structure, Microstructure and Nanostructure Strategies of New Caloric Materials.*, Universidade de A Coruña, A Coruña, 2023.
- (36) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Hawl, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57 (4), 603–619.
- (37) Kuczko, N. *Síntesis y Caracterización de Material de Cátodo Para Baterías de Li-S*; 2019.
- (38) Vaalma, C.; Buchholz, D.; Weil, M.; Passerini, S. A Cost and Resource Analysis of Sodium-Ion Batteries. *Nature Reviews Materials* **2018**, 3 (4), 1–11. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13>.
- (39) Wang, T.; Su, D.; Shanmukaraj, D.; Rojo, T.; Armand, M.; Wang, G. Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries: Considerations on Crystal Structures and Sodium Storage Mechanisms. *Electrochemical Energy Reviews* **2018**, 1 (2), 200–237. <https://doi.org/10.1007/S41918-018-0009-9>.