



UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



JOB π BS

DACB • UJAT

Journal of Basic Sciences

Volumen 10 • número 28 • mayo-agosto 2024

ISSN:2448-4997

<https://revistas.ujat.mx/index.php/jobs>





Es grato entregar a los lectores el número 28 del Journal of Basic Sciences, en donde se han integrado reportes de investigación alrededor de diferentes temáticas, con aspectos que cubren la búsqueda de estrategias sostenibles, el desarrollo de la ciencia de los materiales y aportaciones dirigidas a la enseñanza de las ciencias. Así, se presenta el desarrollo de una propuesta para la síntesis de bioplásticos a partir de un desecho agroindustrial como lo es la pectina, la cual se considera un recurso renovable y de fácil acceso. Mediante una serie de transformaciones químicas, se logró la obtención de un material polimérico con propiedades apropiadas para procesos térmicos. Por otro lado, ante la problemática derivada de una gestión inadecuada de residuos plásticos, se cuenta con estrategias de reciclaje de este tipo de materiales, con lo que se logran beneficios tanto al medio ambiente como a la economía, derivado de lo anterior, se desarrolló un estudio para reciclar polietileno de alta densidad para generar soportes que pueden ser empleados en la reparación de mobiliario escolar, proponiendo así una alternativa viable para reducir los residuos plásticos, obteniendo un material práctico con un gran potencial de utilidad. La ciencia de los materiales persigue el diseño y obtención de nuevas sustancias destinadas a cumplir funciones específicas, en función de un diseño apropiado de sus propiedades, en este tenor, se presenta un reporte para la obtención de materiales híbridos preparados a partir de grafito convenientemente tratado, con la finalidad de obtener electrodos para supercondensadores, que puedan tener una alta capacidad de almacenamiento energético. Este proceso se describe como económico y con la ventaja de poder ser realizado en un tiempo relativamente corto. Continuando con el diseño de nuevos materiales, se presenta la obtención de zeolitas modificadas con cobre mediante un proceso mecanoquímico. Este tipo de modificaciones permite generar propiedades novedosas, con aplicaciones inusuales. En el reporte incluido en este número, se describe la preparación de la zeolita modificada, su caracterización estructural y la comparación contra el material original, con la finalidad de estudiar el efecto del proceso aplicado. En otro orden de ideas, se incluye una contribución que explora el desarrollo de un recurso didáctico para aplicarlo en el aprendizaje de la química. Específicamente, se propone una estrategia lúdica basada en un cómic para facilitar la adquisición de conocimientos relacionados con la simetría molecular. Al mostrar diferentes facetas en donde se ve involucrado el desarrollo de las ciencias básicas, se espera que este número cumpla con las expectativas y resulte de interés para la comunidad de lectores del Journal of Basic Sciences.

DIRECTORIO INSTITUCIONAL

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

- Lic. Guillermo Narváz Osorio. Rector
- Dr. Luis Manuel Hernández Govea. Secretario de Servicios Académicos
- Dr. Wilfrido Miguel Contreras Sánchez. Secretario de Investigación, Posgrado y Vinculación
- Dr. Pablo Marín Olán. Director de Difusión, Divulgación Científica y Tecnológica

Directorio Divisional

División Académica de Ciencias Básicas

- Dra. Hemicenda Pérez Vidal. Directora
- Dr. Luis Manuel Martínez González. Coordinador de Investigación
- M.C. Abel Cortazar May. Coordinador de Docencia
- L.Q. Esmeralda León Ramos. Coordinador de Difusión Cultural y Extensión

Comité Editorial

- Dr. Carlos Ernesto Lobato García. Editor en Jefe
- Dr. Adib Abiu Silahua Pavón. Gestor Editorial
- Mtra. Claudia Gisela Vázquez Cruz. Editora Asociada. Actuaría
- Mtra. María Hortensia Almaguer Cantú. Editora Asociada. Ciencias de la Computación
- Dr. José Arnold González Garrido. Editor Asociado. Ciencias Farmacéuticas
- Dr. José Luis Benítez Benítez. Editor Asociado. Física
- Mtro. Guillermo Chávez Hernández. Editor Asociado. Geofísica
- Dra. Addy Margarita Bolívar Cimé. Editora Asociada. Matemáticas
- Dra. Nancy Romero Ceronio. Editoria Asociada. Química



CONTENIDO

	Pag.
Pectin Extracted from Orange Peel (Citrus Sinensis) to Obtain Bioplastic: Synergistic Effects with Alginate	1-9
Sustitución Sostenible del Tablero de MDF-Melamina en Mesas Binarias Desechadas en Instituciones de Educación Superior	10-21
Exfoliación mecánica relevante en la síntesis de materiales tipo polioxometalatos y GO	22-35
Síntesis mecanoquímica de zeolita A modificada con Cu	36-42
Implementación de un cómic para la enseñanza de simetría molecular en química	43-55

Exfoliación mecánica relevante en la síntesis de materiales tipo polioxometalatos y GO

Fernández-Sánchez R.^{1*}, Espinosa-González C. G.¹, Cuara-Díaz E.², Mercado-Silva J. A.²

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas

86690 Cunduacán, Tabasco

²Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos del Centro de Investigación en Química Aplicada, San José de los Cerritos

25294 Saltillo, Coahuila

*rocio.fdzschz@gmail.com

Resumen

En este trabajo se reporta la obtención de materiales híbridos basados en POM (polioxometalatos) y GO (óxido de grafeno) preparados a partir de grafito expandido y exfoliado mecánicamente, con el propósito de acceder a su aplicación como electrodos en supercondensadores (SC). El procedimiento aquí reportado resultó en un proceso económico y con un tiempo corto de síntesis. Para la elaboración de los materiales se emplearon dos rutas sintéticas: usando a) punta ultrasónica y b) agitación magnética. El resto de las condiciones experimentales (solvente, tiempo de reacción, secado, etc.) se mantuvieron sin cambio. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los nanocompuestos obtenidos usando DRX, Raman, Análisis elemental mediante EED-MEB y VC. Con base en los resultados se confirmó la obtención del material compuesto HPMo-GO esperado; los resultados también mostraron que la exfoliación mecánica, a la que fue sometido grafito expandido fue la clave para lograr una eficiencia de reacción similar tanto en la ruta magnética como en la ruta por punta ultrasónica.

Palabras claves: *Ácido fosfomolibdico, agitación magnética, exfoliación mecánica, óxido de grafeno, ultrasonificado, punta ultrasónica.*

Abstract

This work reports the obtaining of hybrid materials based on POM (polyoxometalates) and GO (graphene oxide) prepared from expanded graphite, which was mechanically exfoliated, with the purpose of accessing their application as electrodes in SCs. The procedure reported here resulted in an economical process and a short synthesis time. To prepare the materials, two synthetic routes were used: using a) ultrasonic tip and b) magnetic stirring. The rest of the experimental conditions (solvent, reaction time, drying, etc.) were kept unchanged. The physicochemical and electrochemical properties of the obtained nanocomposites were determined using XRD, Raman, Elemental analysis by EDS-SEM and CV. Based on the results, the obtaining of the expected HPMo-GO composite material was confirmed; The results also showed that mechanical exfoliation, to which expanded graphite was subjected, in the synthetic route by magnetic stirring, was the key to achieving a reaction efficiency similar to that of the ultrasonic tip route

Keywords: *Phosphomolybdc acid, magnetic stirring, mechanical exfoliation, graphene oxide, ultrasonicated, ultrasonic tip.*

1. Introducción

La energía eléctrica (EE) es un recurso vital para el desarrollo social, gracias a ella se han podido mejorar las condiciones de vida del ser humano [1]. El almacenar la EE permite producir electricidad cuando sea más conveniente, por ejemplo, cuando existe una baja demanda, cuando se presenta un bajo costo de generación partiendo de fuentes de energía intermitentes. Con esto se hace posible utilizarla en momentos de alta demanda, y cuando existe un alto costo de generación o, inclusive, cuando no hay disponibilidad de otros medios de generación [2-4]. El almacenamiento de EE es considerado una de las posibles soluciones para estabilizar el suministro de electricidad y así poder evitar una producción antieconómica de la misma [5]. Este almacenamiento de EE ha llegado a ser posible gracias al uso de sistemas de almacenamiento de energía (SAE) [6], los cuales fueron creados para recolectar EE de diversas fuentes para posteriormente, poder transformarla para diversos usos [7]. Estos SAE han sido exhaustivamente estudiados en diversas aplicaciones [8-14], a la par, hay una continua búsqueda para mejorar su desempeño, durabilidad y, en general, la operatividad de cada uno de estos dispositivos [15-18].

Diversas investigaciones han contribuido a una mejor comprensión de los SAE [19-20], actualmente se conocen sus características técnicas, así como sus limitaciones funcionales y sus estrategias operativas. Los supercondensadores (SC) son uno de los SAE de operación más segura y confiable que permite convertir energía electroquímica y almacenar EE [21-23], consisten en un sistema de alta corriente pulsada y potencia específica (10,000 W/Kg), esto durante periodos inferiores a 1 min [24]. El rendimiento de los SC y sus propiedades electroquímicas, son determinadas en función de la respuesta del electrodo en un determinado electrolito [25]. Este tipo de dispositivo presenta como inconveniente una capacidad limitada de almacenamiento de energía, lo que conlleva a que no pueda ser usado como un dispositivo independiente, por lo que generalmente se utiliza como un respaldo a las baterías [26-28]. A menudo, la restringida capacitancia se debe a que los electrodos en las celdas asimétricas tienen diferentes mecanismos de almacenamiento de carga que no permiten un desempeño electroquímico significativo [29-31]. Por esto, es de suma importancia desarrollar materiales nuevos que se desempeñen eficientemente en el almacenamiento de energía para luego, mejorar notablemente la operatividad de los dispositivos existentes y de esta manera, ayudar a satisfacer la creciente demanda de EE. Todo esto sin dejar a un lado la búsqueda de la mejor relación calidad-precio [32-34].

Mediante la búsqueda de nuevos materiales que aporten un mejor desempeño a los SC, se ha llegado a la conclusión que sintetizar materiales híbridos permite sacar provecho de las mejores propiedades de cada material precursor, logrando eliminar o reducir significativamente sus limitaciones [35]. Los materiales híbridos manufacturados para ser usados como electrodos, generalmente son materiales no faradaicos, siendo el carbono el más usado, modificándolo químicamente con materiales faradaicos, tales como los óxidos de metal de transición, polioxometalatos o polímeros conductores. El gran desafío ha sido encontrar un material con grupos funcionales redox que, anclado en una matriz de carbono, permita mejorar de manera notoria la actividad electroquímica al ser empleado como electrodo, lo que se traduciría en un máximo rendimiento del SC [36-38].

Los Polioxometalatos (POM) en combinación con materiales grafénicos, según diversos estudios [39-42], han mostrado un gran potencial para su aplicación en SC de alto rendimiento. Los POM son compuestos que presentan diferentes estructuras moleculares tridimensionales (Lindqvist, Anderson, Keggin, y de Preyssler [43]), abarcan una rica variedad de tamaños y formas, sus unidades constructivas básicas son los poliedros oxometálicos MO_x ($x = 5, 6$), donde M representa a metales de transición en estado de oxidación

alto [44]. Los POM presentan estructura molecular voluminosa y de carga negativa ya que, en la superficie hay abundantes átomos de oxígeno que pueden donar electrones. Tienen diferentes aplicaciones, son usados en electroquímica, catálisis, fotoquímica, microelectrónica, entre otras [45]. No obstante, hay un detalle a tomar en cuenta, puesto que son compuestos electricamente cargados, se vuelven sumamente solubles en diversos solventes, de modo que por sí mismos no son útiles como materiales de electrodos electroquímicos. A pesar de ese inconveniente, es posible aprovechar su dispersabilidad en solventes y sus mecanismos de almacenamiento de carga junto con potenciales redox variados, para lograr obtener electrodos robustos. Esta posibilidad es factible por la gran capacidad de los POM para aceptar y liberar electrones sin cambiar su estructura tridimensional, lo que los hace buenos candidatos como componentes en un electrodo híbrido. Además, el anclaje de POM en materiales grafénicos aumenta el número de sitios electroactivos presentes en la matriz, con lo que se incrementa el rendimiento electroquímico resultante de un SC [46-47]. Los materiales grafénicos han demostrado tener una fuerte afinidad a los POM debido a su excelente estabilidad química [48]. El grafeno es uno de los materiales que hoy en día es uno de los más utilizados en múltiples campos, esto debido a sus extraordinarias propiedades, tales como alta resistencia mecánica, gran área específica y alta conductividad térmica [49-50]. Igualmente importante, el grafeno funcionalizado, como el óxido de grafeno (GO), ha sido participe en muchos estudios debido a su facilidad de procesamiento, conductividad eléctrica sintonizable y robustez mecánica [51].

Es por todo esto que en el presente trabajo se reporta la síntesis de materiales híbridos basados en POM y material grafénico, específicamente ácido fosfomolibdico y óxido de grafeno (HPMo-GO). El HPMo es un POM con estructura molecular tridimensional del tipo Keggin, la cual es una de las estructuras más representativas y estudiadas [41].

Cabe recalcar que la preparación de este tipo de materiales generalmente se lleva a cabo con el empleo de punta ultrasónica (PU) [7, 52], ya que es una importante fuente de activación para hacer interaccionar especies químicas relativamente rápido. Sin embargo, se siguen haciendo esfuerzos por encontrar nuevos métodos más limpios, simples y de bajo costo para lograrlos obtener, y un enfoque que debe ser mayormente explorado es la exfoliación de grafito, antes de la oxidación [53]. Además, en este trabajo se estudió un método de menor energía de activación, hablamos de la agitación magnética (AM), la cual hace sinergia con la exfoliación mecánica de grafito expandido previo a la síntesis y, arrojó resultados interesantes.

2. Metodología Experimental

2.1 Materiales usados

Los materiales que se utilizaron en el estudio fueron adquiridos en Sigma Aldrich, todos ellos de grado reactivo, estos fueron: grafito expandido (100%), etanol (99%) y ácido fosfomolibdico $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ (pureza 99.9%, impurezas $\leq 0.01\%$ insolubles). Además, se utilizó una punta de Ultrasonido Cole-Parmer Instruments, modelo: CPX130PB; poder: 130 W; frecuencia: 20 kHz; volts: 120 V 50/60 Hz. El agua desionizada fue obtenida por equipo PURELAB Option-Q marca ELGA, con una resistividad de 18.2 $m\Omega$, que consta de una lampara ultravioleta y cuatro filtros distintos (intercambio iónico, biofiltro, osmosis inversa, carbón).

2.2 Preparación del óxido de grafeno

Grafito expandido fue exfoliado mecánicamente para obtener nanoplaquetas de grafeno (GnPs), éstas se sometieron al método Hummers modificado para finalmente obtener GO. La exfoliación mecánica del grafito se llevó a cabo con 5 g en 1 L de agua destilada a 8,000 rpm durante 1 h en un equipo Ross modelo HSM100LSK. El producto fue pasado por papel filtro y secado en estufa a 70° C durante 12 h, dando como resultado GnPs. Por separado se preparó una mezcla de 125 mL de H₂SO₄ y 15 g de KMnO₄, la mezcla fue agitada durante 15 min en un cristizador con hielo. Posteriormente, se añadieron lentamente las GnPs a la mezcla y se agitó durante otros 15 min. Inmediatamente después se detuvo la agitación y la mezcla se llevó a una temperatura de 35 °C en un baño de agua, y se mantuvo bajo esas condiciones durante 3 h para asegurar la oxidación de las GnPs. Luego, se añadieron lentamente 500 mL de agua destilada, 15 mL de H₂O₂ (30%), se aforó con agua destilada a 1 L y la mezcla se dejó en reposo. Una vez que GnPs fueron decantadas se agregaron 100 mL de HCl (37%) y se agitó nuevamente la mezcla durante 15 min. Posteriormente se lavó en centrifuga a 4,000 rpm con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y, como paso final la muestra se liofilizó.

2.3 Preparación de materiales compuestos HPMo-GO

Se preparó una solución madre 0.1 M de HPMo en etanol, se utilizaron 182.5 mg de HPMo por cada litro de etanol. Para obtener muestras distintas de HPMo-GO se establecieron tres proporciones en peso: 1:5, 1:1 y 5:1. Para la primera proporción se dispersaron 100 mg de GO en 274 mL de la solución madre de HPMo 0.1 M; para la segunda proporción se usaron 100 mg de GO y 55 mL de la solución antes mencionada; por último, para la tercera proporción se usaron 500 mg de GO dispersados en 55 mL de la solución de HPMo 0.1 M. Ambas rutas de síntesis, punta ultrasónica y agitación magnética, se llevaron a cabo por 1 h de reacción a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción las muestras fueron lavadas con acetona. Por último, las muestras se llevaron a un horno de secado durante 12 h a 80 °C. Las muestras fueron etiquetadas como se presenta en la **Tabla 1** y de aquí en adelante serán referidas según su simbología.

Tabla 1. Simbología de los materiales compuestos

Método de síntesis	Simbología
Agitación magnética	HPMo-GO (1:5), EtOH, AM
	HPMo-GO (1:1), EtOH, AM
	HPMo-GO (5:1), EtOH, AM
	HPMo-GO (1:5), EtOH, PU
Punta ultrasónica	HPMo-GO (1:1), EtOH, PU
	HPMo-GO (5:1), EtOH, PU

2.3 Caracterización

La determinación de las propiedades de los materiales resultantes se llevó a cabo como sigue:

El análisis estructural se llevó a cabo con Difracción de rayos X. El equipo utilizado fue un Bruker D8Advance ECO. La frecuencia de radiación seleccionada fue la línea α_1 de Cu (1,5418 Å), conectada a una fuente de alimentación de 40 kV y 25 mA. Para el estudiar sus propiedades espectroscópicas se utilizó Espectroscopia Raman. Esta se realizó en un Xplora (Horiba Scientific) utilizando un láser de iones de

argón de 532 nm. Las propiedades morfológicas fueron definidas por Microscopía electrónica de barrido y EED-MEB. Estos análisis se realizaron en un JEOL JCM6000 que funciona a 15 kV. Las muestras sin recubrimiento se depositaron sobre un soporte metálico. Por último, para estudiar las propiedades electroquímicas, se utilizó un potencióstato/galvanostato Biologic SP-150, con el cual se hicieron cinco barridos a cada muestra, estas fueron a 1, 5, 20, 50 y 100 mv seg^{-1} .

3. Resultados

Se usó difracción de rayos X para determinar fases y estructuras cristalinas de los compuestos. La **Figura 1 a)** muestra la señal del plano 002 para grafito en 26.2° de 2θ , después de que las GnPs fueron sometidas al método de Hummers modificado, la misma señal de difracción aparece ahora en 10.2° de 2θ , dicha señal sugiere que las GnPs fueron oxidadas a GO [54]. Este cambio en las señales de 16° se interpreta como el aumento en la distancia interplanar (d) entre las láminas gráficas, dicho aumento en la d va de 3.4 \AA para grafito a 8.7 \AA para GO, esta diferencia de 5.3 \AA parece ser consecuencia de la presencia de especies químicas como hidroxilos (-OH) en los bordes e incluso entre las capas gráficas [55]; es decir, el grafito presenta una distancia interlaminar de 0.335 nm , sin embargo, cuando este es oxidado la señal tiene un corrimiento hacia ángulos bajos $\approx 10^\circ$, esto es ocasionado principalmente porque se han intercalado grupos oxigenados como -COOH, C-O-C, -OH, que aumentan la distancia interlaminar hasta $\approx 0.79 \text{ nm}$, lo que ocasiona que la señal del pico se desplace de acuerdo a la ley de Bird, por lo tanto es una determinante para comprobar la oxidación del material de grafito a GO.

Por su parte la difracción del HPMo, **Figura 1 e)**, exhibe cuatro señales características localizadas en 8.1° , 9.0° , 27.6° y 38.5° de 2θ .

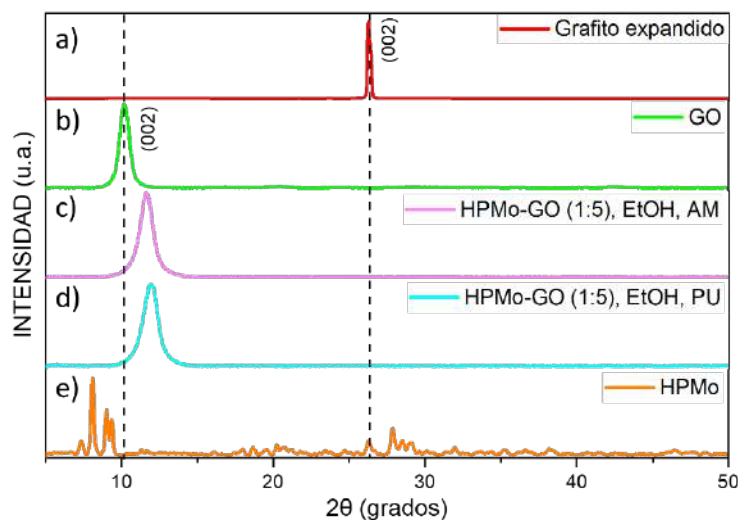


Figura 1. DRX de: a) Grafito expandido y b) GO; material compuesto HPMo-GO preparado en etanol con proporción en peso 1:5 por: c) agitación magnética y d) punta ultrasónica; e) ácido fosfomolibdico

Se puede observar en los difractogramas de la Figura 1 c) y d) correspondientes a HPMo-GO con proporción 1:5, solo exhiben la señal en 10.2° de 2θ del plano 002 referente al GO; exactamente lo mismo ocurrió en los difractogramas de todos los materiales con proporción 1:1 y 5:1 (que no son mostrados aquí para facilitar la apreciación de las señales en la figura), es decir, que las señales correspondientes al HPMo no son

apreciadas en ninguna muestra. Esto podría explicarse por las siguientes razones: una es que el HPMo se encuentra altamente dispersado sobre las láminas de GO; otra posibilidad es que partículas de POM se encuentran intercaladas entre placas grafénicas, lo que hace difícil su detección; por último, también podría ser que la mayor abundancia de GO respecto a la del HPMo hace que sólo las láminas grafénicas sean identificables.

La señal observada referente a los materiales compuestos HPMo-GO sufre hasta 1.5° de desplazamiento hacia ángulos de difracción más altos respecto a la señal de GO, por lo que la d para HPMo-GO (1:5), EtOH, AM en c) disminuyó 1.1 \AA y para HPMo-GO (1:5), EtOH, PU en d) la d también disminuyó 1.3 \AA ; esta disminución en la d entre láminas de GO se da como consecuencia de la modificación química de GO con HPMo. Estos resultados sugieren que la estructura del HPMo-GO está comprendida de láminas de GO envueltas con HPMo, lo que provoca la disminución de la d .

Espectroscopia Raman fue usada para determinar los cambios en la estructura química de la capa grafénica producidos por defectos estructurales o por la inserción de grupos funcionales. En este estudio las señales de los materiales grafénicos fueron considerados como referencia. La banda D está asociada al desorden en el material grafénico, es decir a la disrupción de la hibridación sp^2 de los átomos de carbono de la red grafénica, dando lugar a carbonos de hibridación sp^3 , estos defectos estructurales son creados por la presencia de grupos hidroxilos en los bordes y grupos epóxidos en el plano basal de las láminas grafénicas [56]. Por otro lado, la banda G corresponde a las vibraciones y abundancia de los átomos de carbono con hibridación sp^2 en el plano basal. Por lo tanto, la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) indica el grado de desorden ocasionado por efectos de funcionalización, este desorden hace referencia a defectos, ondulaciones y grupos funcionales pendientes en los bordes del material.

En la **Figura 2** se muestra el espectro Raman del GO, donde las bandas D y G se encuentran a 1349 y 1596 cm^{-1} respectivamente, lo cual concuerda con lo reportado para GO [57-58]. Se obtuvo una I_D/I_G con valor de 1, es decir, que la banda D ha sufrido un aumento de intensidad significativo, lo cual se traduce en una estructura con cierto grado de desorden atribuido a la presencia de grupos funcionales hidroxilos.

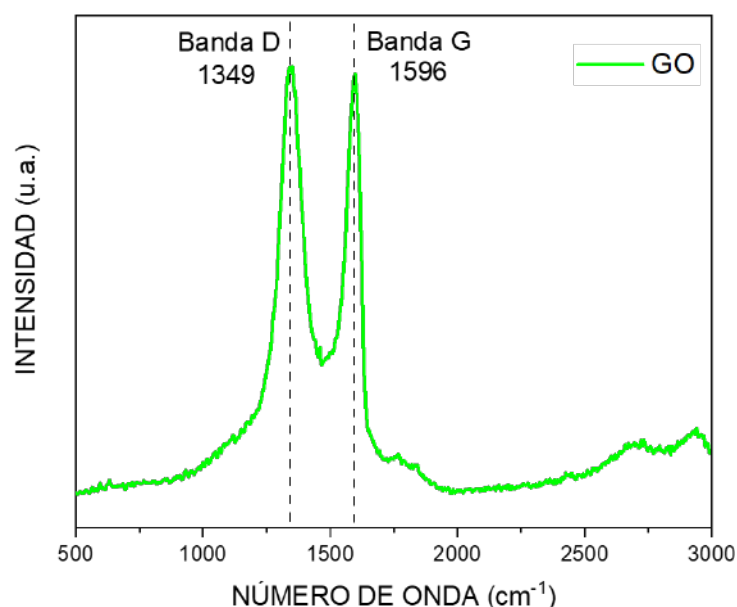


Figura 2. Espectro Raman de GO

En la **Figura 3** y **Figura 4** se pueden observar las señales correspondientes a las bandas D y G de los materiales HPMo-GO, que con respecto a las señales del GO tuvieron ligeros desplazamientos al rojo, en el caso de los materiales HPMo-GO sintetizados por agitación magnética las señales tuvieron desplazamiento máximo de 12 cm^{-1} y 4 cm^{-1} para la banda D y G, respectivamente; para los materiales sintetizados en punta ultrasónica, los desplazamientos máximos fueron de 9 cm^{-1} y 6 cm^{-1} para D y G, respectivamente. El desplazamiento máximo de la banda D para las muestras analizadas sugiere que ambos métodos están siendo eficientes para lograr la funcionalización del GO con HPMo.

En cuanto a la relación I_D/I_G , se aprecia un ligero cambio en el caso de los materiales HPMo-GO con respecto a la $I_D/I_G=1$ del GO. Dichos cambios están enlistados en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Intensidad de la banda D y G a partir de espectros Raman de los materiales HPMo-GO

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G	$\Delta I_D/I_G$
GO	247	243	1.0	---
HPMo-GO (1:5), EtOH, AM	330	361	0.91	0.1
HPMo-GO (1:1), EtOH, AM	185	184	1.01	0.01
HPMo-GO (5:1), EtOH, AM	289	291	0.99	0.01
HPMo-GO (1:5), EtOH, PU	446	442	1.01	0.01
HPMo-GO (1:1), EtOH, PU	299	288	1.04	0.04
HPMo-GO (5:1), EtOH, PU	339	286	1.19	0.19

Si bien para todas las muestras son apreciables cambios en I_D/I_G , que sugieren que ambas rutas de síntesis fueron eficientes para lograr la funcionalización de GO con HPMo, vale destacar que $I_D/I_G=1.19$, correspondiente al material HPMo-GO (5:1), EtOH, PU, es el mayor cambio observado. Por lo tanto y con base en este resultado, se deduce que es el material que presentó mayor grado de funcionalización. La punta ultrasónica genera partículas más pequeñas en el material compuesto HPMo-GO al aportar mayor cantidad de energía de activación (energía mínima necesaria para llevar a cabo un proceso), en comparación a la agitación magnética, lo que se traduce en una mayor cantidad de bordes y sitios activos, los cuales son la parte reactiva de las láminas de GO donde ocurre principalmente la funcionalización. Puesto que se obtuvo un alto grado de funcionalización mediante la síntesis con punta ultrasónica, se considera que se formó un nuevo grupo funcional como consecuencia de la interacción entre GO y HPMo, lo que confirmaría la formación de un nuevo compuesto. Sin embargo, para confirmar dicha consideración se requiere extender mayores estudios analíticos.

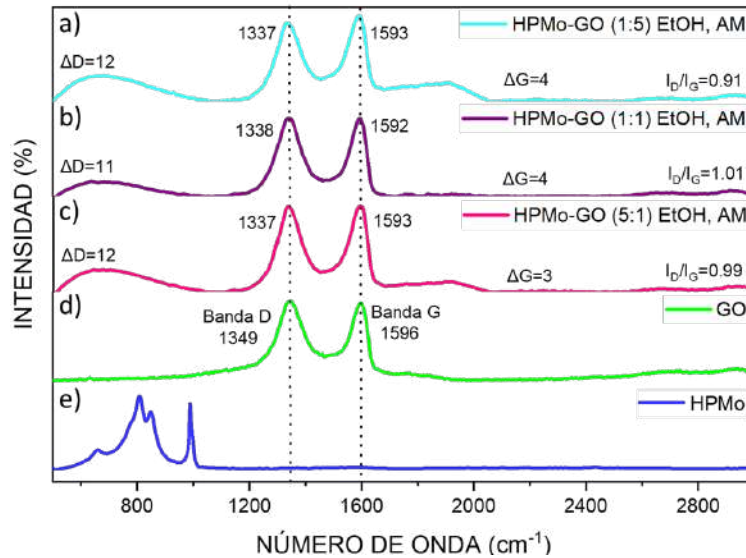


Figura 3. Espectros Raman de materiales HPMo-GO preparados en etanol y agitación magnética, con relación en peso: a) 1:5, b) 1:1, c) 5:1; y los precursores: d) GO y e) HPMo

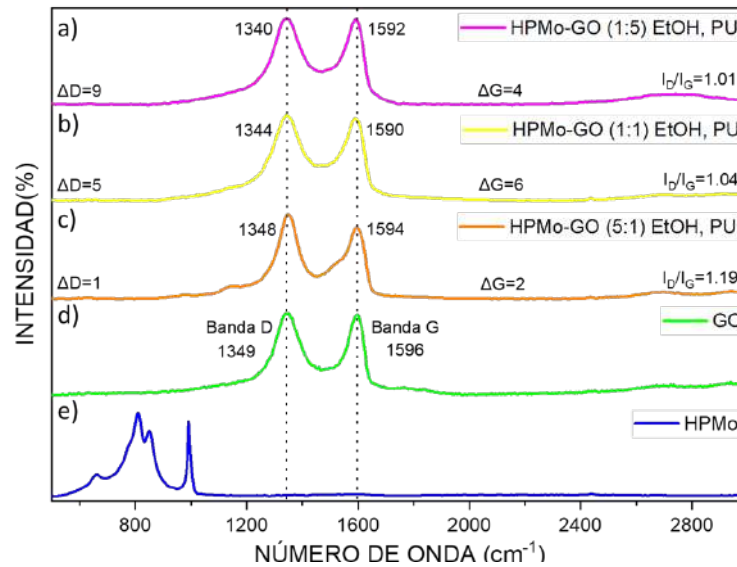


Figura 4. Espectros Raman de materiales HPMo-GO preparados en etanol y punta ultrasónica, con relación en peso: a) 1:5, b) 1:1, c) 5:1; y los precursores: d) GO y e) HPMo

Con base en todo lo anteriormente discutido en los estudios Raman, se tomó la decisión de centrar la discusión en las dos muestras de proporción 5:1 con mayor grado de funcionalización.

Es conocido que la morfología típica del GO se presenta como láminas empalmadas con textura arrugada [59-60]. Para las muestras de GO aquí estudiadas las imágenes de MEB corresponden con lo ya reportado en la literatura. Con los resultados de EED-MEB mostrados en la **Tabla 3** se confirma la presencia de Mo, O y P, todos constituyentes del material HPMo-GO. Además, el mapeo elemental según la **Figura 5** y **Figura 6** permite ver claramente que el HPMo está presente en la superficie de las muestras, homogéneamente disperso y decorando la superficie del GO.

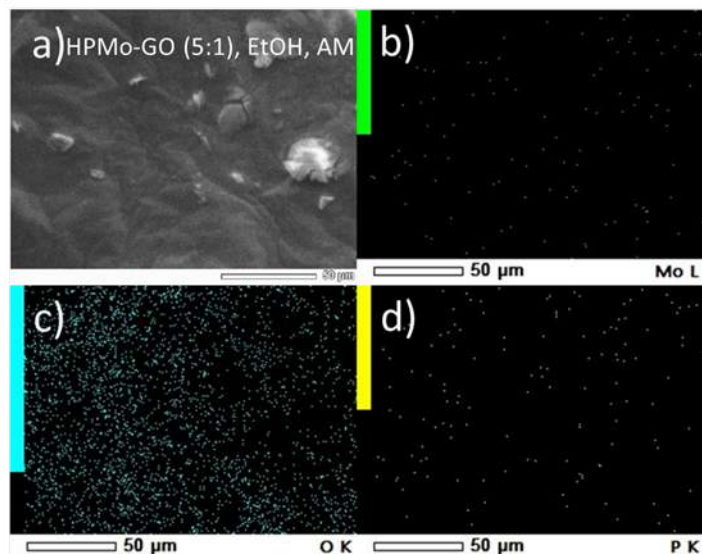


Figura 5. En a) Imagen MEB del HPMo-GO con relación en peso 5:1, preparado en etanol con agitación magnética; mapeo elemental por EED-MEB para b) Mo, c) O y d) P

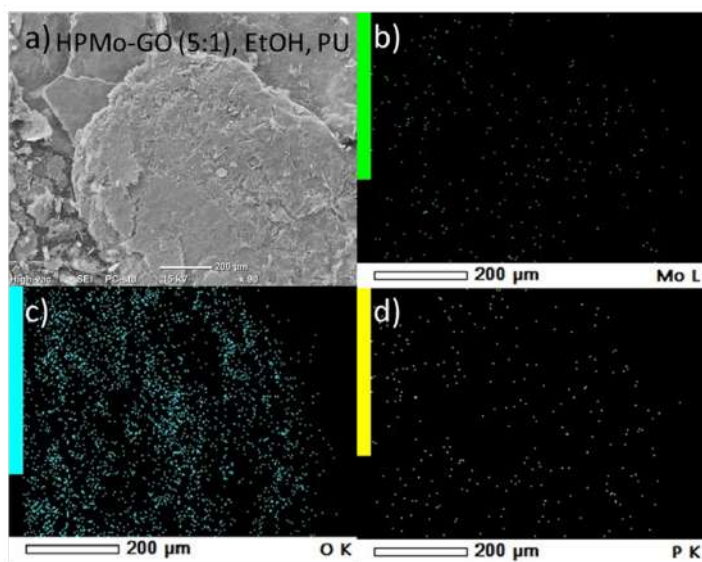


Figura 6. En a) Imagen MEB del HPMo-GO con relación en peso 5:1, preparado en etanol con punta ultrasónica; mapeo elemental por EED-MEB para b) Mo, c) O y d) P

Tabla 3. Abundancia elemental por EED-MEB de los materiales compuestos HPMo-GO

Material compuesto	Abundancia elemental (%)			
	C	Mo	O	P
HPMo-GO (5:1), EtOH, AM	64.08	23.74	12.04	0.14
HPMo-GO (5:1), EtOH, PU	25.41	69.90	3.64	1.05

El análisis electroquímico fue realizado mediante el uso de la técnica de voltamperometría cíclica (VC), con el fin de estudiar las propiedades de transferencia electrónica de los materiales analizados. De acuerdo con esta técnica, se observa que HPMo-GO (5:1), EtOH, PU presenta un comportamiento pseudo-capacitivo en un intervalo de -1 a 1 V vs Hg/HgSO₄. La **Figura 7 a)** muestra como la ruta sintética con punta ultrasónica influye fuertemente en el comportamiento capacitivo del material; se aprecian valores superiores de 100 F g⁻¹ con velocidades de barrido de 1 mV s⁻¹ para la ruta con punta ultrasónica. Con base en la **Figura 7 b)** se muestra como las intensidades de corriente se incrementan de manera más intensa en el intervalo de -0.75 a 0.5 V vs Hg/HgSO₄, se aprecia también un comportamiento pseudo-capacitivo del material. Coincidentemente, es el material que presentó mayor grado de funcionalización según los resultados de Raman antes discutidos.

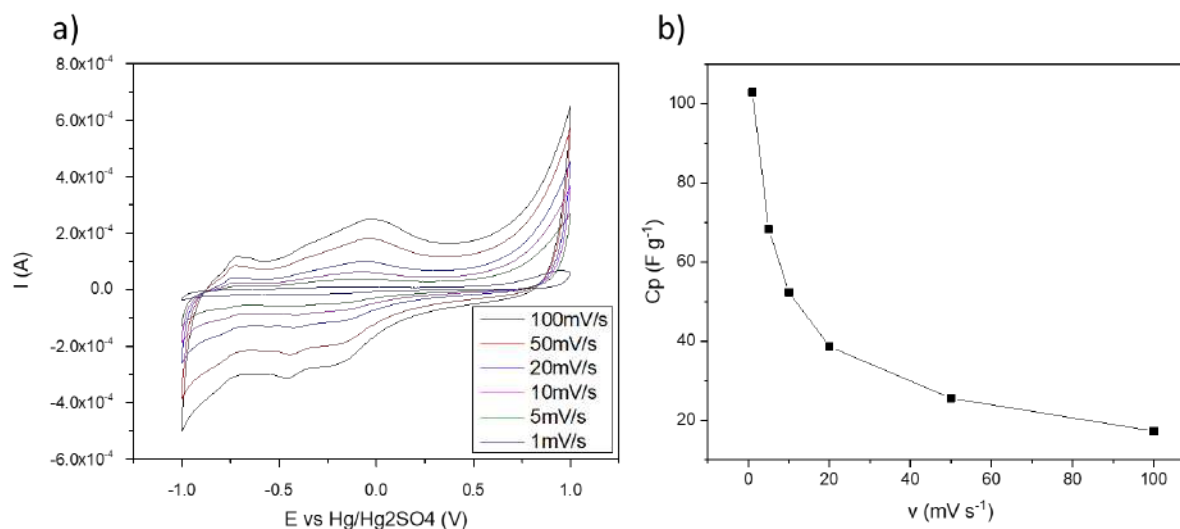


Figura 7. Voltamperometría cíclica (VC) de HPMo-GO (5:1), EtOH, PU: a) voltamperograma cíclico a diferentes velocidades de barrido, b) gráfico de capacidad diferencial vs voltaje

4. Conclusiones

Se logró obtener materiales HPMo-GO mediante dos rutas de síntesis distintas, una utilizando agitación magnética y otra usando punta ultrasónica como energía de activación. Los resultados revelaron que la previa exfoliación mecánica del grafito expandido fue relevante para lograr la funcionalización del GO con HPMo mediante la ruta sintética con simple agitación magnética, ahora bien, el HPMo-GO con mayor grado de funcionalización fue obtenido mediante la ruta sintética con punta ultrasónica según los resultados de Raman. Se determinó con DRX que la estructura del HPMo-GO preparado, por cualquiera de las dos rutas, comprende a láminas de GO envueltas con HPMo. Mediante EED-MEB se confirmó que HPMo está dispersado e integrado homogéneamente en el HPMo-GO.

Con base en los resultados VC, el material HPMo-GO (5:1), EtOH, PU presentó los valores más altos de capacitancia específica con un comportamiento pseudocapacitivo; tomando en cuenta que este material fue el que mostró un mayor grado de funcionalización, se considera el mejor candidato para ampliar el estudio de su aplicación como electrodo en un SC.

5. Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo de la Beca para Estudios de Posgrado de CONAHCyT 003316 (R.F.S.) y del proyecto de cátedras CONACYT No. 1024. A su vez, se reconoce y agradece ampliamente la colaboración del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), en cuyas instalaciones se llevó a cabo el desarrollo experimental de este trabajo.

6. Resumen Grafico

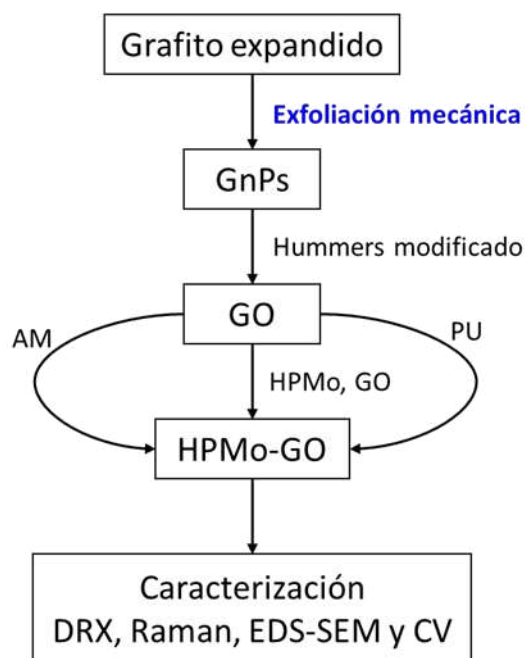


Figura 8. Esquemización del proceso de obtención de materiales compuestos HPMo-GO.

7. Referencias

- [1] N. Chouhan et al., "Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion," 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., pp. 1–43, 2011, doi: 10.1002/9783527639496.ch1.
- [2] F. R. McLarnon et al., "Energy Storage", ANN REV ENERGY, vol. 14, pp. 241–71, 1989, doi: 10.1146/annurev.eg.14.110189.001325
- [3] J. N. Baker et al., "Electrical energy storage at the turn of the millennium", POWER ENG J, vol. 13, pp. 107-112, 1999, doi: 10.1049/pe:19990301.
- [4] R. Walawalkar et al., "Economics of electric energy storage for energy arbitrage and regulation in New York", ENERGY POLICY, vol. 35, pp. 2558-2568, 2007, doi: 10.1016/j.enpol.2006.09.005.
- [5] B. Zakeri et al., "Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis", RENEWABLE SUSTAINABLE ENERGY REV, vol. 42, pp. 569-596, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.011.
- [6] J. A. Guacaneme et al., "Revisión de características de sistemas de almacenamiento de energía para aplicaciones de microrredes", INFORMACIÓN TECNOLÓGICA, vol. 25, pp. 175-188, 2014, doi: 10.4067/S0718-07642014000200020.

- [7] J. S. Mitali et al., “Energy storage systems: a review”, ENERGY STORAGE SAV, vol. 1, pp. 166-216, 2022, doi: 10.1016/j.enss.2022.07.002.
- [8] A. Evans et al., “Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration”, RENEWABLE SUSTAINABLE ENERGY REV, vol. 16, pp. 4141-4147, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.03.048.
- [9] P. J. Hall et al., “Energy-storage technologies and electricity generation”, ENERGY POLICY, vol. 36, pp. 4352-4355, 2008, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.037.
- [10] I. Hadjipaschalis et al., “Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications”, RENEWABLE SUSTAINABLE ENERGY REV, vol. 13, pp. 1513-1522, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2008.09.028.
- [11] H. Ibrahim et al., “Energy storage systems—Characteristics and comparisons”, RENEWABLE SUSTAINABLE ENERGY REV, vol. 12, pp. 1221-1250, 2008, doi: 10.1016/j.rser.2007.01.023.
- [12] H. Chen et al., “Progress in electrical energy storage system: A critical review”, PROG NAT SCI, vol. 19, pp. 291-312, 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.07.014.
- [13] J. Baker, “New technology and possible advances in energy storage”, ENERGY POLICY, vol. 36, pp. 4368-4373, 2008, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.040.
- [14] F. Díaz-González et al., “A review of energy storage technologies for wind power applications”, RENEWABLE SUSTAINABLE ENERGY REV, vol. 16, pp. 2154-2171, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.01.029.
- [15] B. Steffen et al., “Efficient storage capacity in power systems with thermal and renewable generation”, ENERGY ECON, vol. 36, pp. 556-567, 2013, doi: 10.1016/j.eneco.2012.11.007.
- [16] J. Rugolo et al., “Electricity storage for intermittent renewable sources”, ENERGY ENVIRON SCI, vol. 5, pp. 7151-7160, 2012, doi: 10.1039/C2EE02542F.
- [17] L. Evans et al., “The role of storage in a competitive electricity market and the effects of climate change”, ENERGY ECON, vol. 36, pp. 405-418, 2013, doi: 10.1016/j.eneco.2012.09.016.
- [18] Y. Yuan et al., “Optimal operation strategy of energy storage unit in wind power integration based on stochastic programming”, RENEWABLE POWER GENER, vol. 5, pp. 194, 2011, doi: 10.1049/iet-rpg.2009.0107.
- [19] A. G. Olabi et al., “Critical review of energy storage systems”, ENERGY, vol. 214, pp. 118987, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.118987.
- [20] Z. Zhang et al., “A review of technologies and applications on versatile energy storage systems”, RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REV, vol. 148, pp. 111263, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111263.
- [21] K. Naoi et al., “Second Generation ‘Nanohybrid Supercapacitor’: Evolution of Capacitive Energy Storage Devices”, ENERGY ENVIRON SCI, vol. 5, pp. 9363, 2012, doi: 10.1039/c2ee21675b.
- [22] A. Portolés et al., “El microbioma de la diverticulitis complicado: un desequilibrio de las bacterias metabolizadoras del azufre”, ENFERMEDADES DEL COLON Y RECTO, vol. 66, pp. 707-715, 2023, doi: 10.1097/DCR.0000000000002647.
- [23] R. Kötz et al., “Principles and applications of electrochemical capacitors”, ELECTROCHEM ACTA, vol. 45, pp. 2483-2498, 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [24] M. G. Carignano et al., “Energy management strategy for fuel cell-supercapacitor hybrid vehicles based on prediction of energy demand”, J POWER SOURCES, vol. 360, pp. 419-433, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.016.
- [25] W. Raza et al., “Recent advancements in supercapacitor technology”, NANO ENERGY, vol. 52, pp. 441-473, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.013.

- [26] Z. Song et al., “Sliding-mode and Lyapunov function-based control for battery/supercapacitor hybrid energy storage system used in electric vehicles”, *ENERGY*, vol. 122, pp. 601-612, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.01.098.
- [27] W. Zuo et al., “Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects”. *ADV SCI*, vol. 4, pp. 1600539, 2017, doi: 10.1002/advs.201600539.
- [28] M. B. Camara et al., “DC/DC converter design for supercapacitor and battery power management in hybrid vehicle applications—Polynomial control strategy”, *IEEE TRANS IND ELECTRON*, vol. 57, pp. 587-597, 2009, doi: 10.1109/TIE.2009.2025283.
- [29] F. Zhang et al., “A High-Performance Supercapacitor-Battery Hybrid Energy Storage Device Based on Graphene-Enhanced Electrode Materials with Ultrahigh Energy Density,” *ENERGY ENVIRON SCI*, vol. 6, pp. 1623, 2013, doi: 10.1039/c3ee40509e.
- [30] A. Burke, “Ultracapacitors: why, how, and where is the technology”, *J POWER SOURCES*, vol. 91, pp. 37–50, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00485-7.
- [31] F. Wang et al., “Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs”, *CHEM SOC REV*, vol. 46, pp. 6816-6854, 2017, doi: 10.1039/C7CS00205J.
- [32] P. Simon et al., “Materials for Electrochemical Capacitors,” *NAT MATER*, vol. 7, pp. 845–54, 2008, doi: 10.1038/nmat2297.
- [33] D. P. Dubal et al., “Supercapacitors Based on Flexible Substrates: An Overview,” *ENERGY TECHNOL*, vol. 2, pp. 325–41, 2014, doi: 10.1002/ente.201300144.
- [34] B. K. Deka et al., “Recent development and challenges of multifunctional structural supercapacitors for automotive industries”, *ENERGY RES*, vol. 41, pp. 1397-1411, 2017, doi: 10.1002/er.3707.
- [35] P. Gomez-Romero, “Hybrid Organic-Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity,” *ADV MATER*, vol. 13, pp. 163–74, 2001, doi: 10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U.
- [36] G. Yu et al., “Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors”, *NANO ENERGY* 2, pp. 213-234, 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.10.006.
- [37] D. P. Dubal et al., “3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li- doped ionic liquid”, *SCI REP*, vol. 5, pp. 9771, 2015, doi: 10.1038/srep09771.
- [38] D. P. Dubal et al., “Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview”, *NANO ENERGY*, vol. 11, pp. 377–99, 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.11.013.
- [39] A. K. Cuentas-Gallegos et al., “Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates”, *ELECTROCHEM COMMUN*, vol. 9, pp. 2088–92, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2007.06.003.
- [40] V. Ruiz et al., “Hybrid electrodes based on polyoxometalate–carbon materials for electrochemical supercapacitors”, *ELECTROCHEM COMMUN*, vol. 24, pp. 35–38, 2012, doi: 10.1016/j.elecom.2012.08.003.
- [41] A. K. Geim et al., “The rise of graphene”, *NAT MATER*, vol. 6, pp. 183–91, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [42] R. Raccichini et al., “The role of graphene for electrochemical energy storage”, *NAT MATER*, vol. 14, pp. 271–79, 2015, doi: 10.1038/nmat4170.
- [43] X. López et al., “Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective”, *CHEM SOC REV*, vol. 41, pp. 7537, 2012, doi: 10.1039/c2cs35168d.
- [44] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, 8th ed. Springer Verlag: New York, 1983, doi: 10.1021/cr500390v

- [45] M. Genovese et al., “Polyoxometalate modified inorganic–organic nanocomposite materials for energy storage applications: A review”, *CURR OPIN SOLID STATE MATER SCI*, vol. 19, pp. 126–37, 2015, doi: 10.1016/j.cossms.2014.12.002.
- [46] D. P. Dubal et al., “Functionalization of Polypyrrole Nanopipes with Redox-Active Polyoxometalates for High Energy Density Supercapacitors”, *CHEMSUSCHEM*, vol. 10, pp. 731–37, 2017, doi: 10.1002/cssc.201601610.
- [47] M. Genovese et al., “Pseudocapacitive behavior of Keggin type polyoxometalate mixtures”, *ELECTROCHEM COMMUN*, vol. 43, pp. 60–62, 2014, doi: 10.1016/j.elecom.2014.03.014.
- [48] S. Liu et al., “Oriented polyoxometalate–polycation multilayers on a carbon substrate”. *J MATER CHEM*, vol. 10, pp. 2727–2733, 2000, <https://doi.org/10.1039/B004142O>.
- [49] C. Lee et al., “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *SCIENCE*, vol. 321, pp. 385–88, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [50] M. D. Stoller et al., “Graphene-Based Ultracapacitors”, *NANO LETT*, vol. 8, pp. 3498–3502, 2008, doi: 10.1021/nl802558y.
- [51] K. P. Loh et al., “The chemistry of graphene”, *J MATER CHEM*, vol. 20, pp. 2277, 2010, doi: 10.1039/b920539j.
- [52] J. Suárez-Guevara et al., “Hybrid energy storage: high voltage aqueous supercapacitors based on activated carbon–phosphotungstate hybrid materials”, *J MATER CHEM A*, vol. 2, pp. 1014–21, 2014, doi: 10.1039/C3TA14455K.
- [53] T. J. Marques-Fraga et al., “State of the art: synthesis and characterization of functionalized graphene nanomaterials”, *NANO EX*, vol. 1, pp. 022002, 2020, doi: 10.1088/2632-959X/abb921.
- [54] L. Stobinski et al., “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods”, *J ELECTRON SPECTROSC RELAT PHENOM*, vol. 195, pp. 145–154, 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.
- [55] D. W. Lee et al., “The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups”, *J PHYS CHEM B*, vol. 114, pp. 5723–5728, 2010, doi: 10.1021/jp1002275
- [56] D. Yang et al., “Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy”, *CARBON*, vol. 47, pp. 145–152, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.045.
- [57] D. López-Díaz et al., “Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide”, *J PHYS CHEM C*, vol. 121, pp. 20489–20497, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06236.
- [58] A. Adetayo et al., “Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review”. *OPEN J COMPO MATER* 9 (2019), 207-229, <https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>.
- [59] N. M. S. Hidayah et al., “Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization”, *AIP CONF PROC*, vol. 1892, pp. 150005, 2017, doi: 10.1063/1.5005764.
- [60] Z. U. Khan et al., “A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques”, *J PLAST FILM SHEETING*, vol. 32, pp. 336–379, 2016, doi: 10.1177/8756087915614612.