

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOSFATOS DE VANADIO PARA  
ELECTRODOS EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

**POR**

**ARNULFO LÓPEZ MELÉNDEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

**DICIEMBRE, 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOSFATOS DE VANADIO PARA  
ELECTRODOS EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

**POR**

**ARNULFO LÓPEZ MELÉNDEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

**DICIEMBRE, 2016**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Subdirección de Estudios de Posgrado**

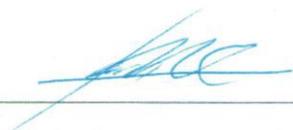
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis (Síntesis y caracterización de fosfatos de vanadio para electrodos en capacitores electroquímicos), realizada por el alumno Arnulfo López Meléndez, con número de matrícula 1452959, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

El Comité de Tesis

  
\_\_\_\_\_

Dr. Raúl Lucio Porto

Director de Tesis

  
\_\_\_\_\_

Dr. Iván Eleazar Moreno Cortez

Codirector de tesis

  
\_\_\_\_\_

Dr. María de Lourdes Maya Treviño

Revisor

Vo. Bo.

  
\_\_\_\_\_

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirección de Estudios de Posgrado

# **Dedicatoria**

*A mi familia que me han acompañado y apoyado a lo largo de toda la vida.*

*Muchas gracias.*

## **Agradecimientos**

Al Alma Mater Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) por darme la oportunidad de superarme académicamente y formarme profesionalmente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado a las instalaciones de la UANL, al proyecto de investigación y mi persona.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por facilitarme las instalaciones para realizar y caracterizar los experimentos.

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA) por el apoyo con el equipo de análisis por difracción de rayos X.

Agradecimientos especiales a mi director y co-director de tesis Ph.D. Raúl Lucio Porto y Ph.D. Iván Eleazar Moreno Cortez por sus enseñanzas, asesoramiento y ayuda brindada en este trabajo.

A mis estimados profesores Ph.D. Javier Morales, Ph.D. Jorge Adrián Aldaco, Ph.D. Leonardo Chávez, Ph.D. Raquel Mendoza, Ph.D. Selene Sepúlveda, Ph.D. Alejandro Torres, Ph.D. David Avellaneda, Ph.D. Luis Alberto López, Ph.D. Satu Elisa Schaeffer, Ph.D. Virgilio González y Ph.D. Mario Alberto García de quienes aprendí mucho.

A Ph.D. Domingo Ixcoatl García, Ph.D. Jacobo Hernández, Ph.D. Josué Amilcar Aguilar, Ph.D. Marco Antonio Garza, Ph.D. Rene Fabián Cienfuegos, Ph.D. SadasivanShaji, Ph.D. Sergio Javier Mejía personas de ciencia que enriquecieron mi saber científico.

A mis compañeras de generación Brenda y Carolina por tener la audacia y perseverancia de emprender y terminar este viaje.

A mis demás colegas Andrea, Frank, Mario, Lupita, Reynaldo y Javier por su amistad.

A mis compañeros de laboratorio Alejandro, Bernardo, Daniel, Edgardo, Gabriel, Jacob, Manuel, Pablo, Paty, Rodolfo, Tania, Uriel y Yareni por sus humildes consejos, apoyo y gratos momentos.

## Resumen

Por primera vez se sintetizan fosfatos de vanadio  $\text{VOHPO}_4$  y  $\text{K}_{1.5}\text{VOPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  por precipitación química, empleando  $\text{VOSO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  como sales precursoras en medio acuoso. Además, se logra disminuir el tamaño de su estructura mediante la adición del surfactante aniónico SDS durante la síntesis. Los resultados de la caracterización por microscopía electrónica de barrido para ambas condiciones con y sin SDS a tiempos de reacción de dos, seis y veinticuatro horas, revelaron la formación de nanopartículas las cuales conforme se prolonga el tiempo de reacción adquieren una morfología del tipo lamelar. Los análisis por difracción de rayos X muestran que la estructura cristalina de los experimento de seis y veinticuatro horas corresponden al patrón de difracción del compuesto  $\text{K}_{1.5}\text{VOPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , no obstante también indicaron que los compuestos a dos horas  $\text{VOHPO}_4$  carecen de un arreglo cristalino, la composición química de estos análisis es confirmada por espectroscopia de infrarrojo. Los espectros infrarrojos también permitieron saber si el SDS aún se encontraba en la estructura del material después de ser lavados. Finalmente, los resultados por voltamperometría determinaron que los materiales sintetizados presentan comportamiento pseudocapacitivo.

# Índice

<b>Agradecimientos</b> .....	I
<b>Resumen</b> .....	II
<b>Índice</b> .....	III
<b>Nomenclatura utilizada</b> .....	V
<b>Lista de Figuras</b> .....	VII
<b>Listado de Tablas</b> .....	X
<b>Capítulo 1</b> .....	- 1 -
1. La importancia de los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica....	- 1 -
1.1 Introducción.....	- 1 -
1.2 Antecedentes.....	- 3 -
1.2.1 Capacitores Electroestáticos.....	- 3 -
1.2.2 Capacitores Electrolíticos.....	- 4 -
1.2.3 Capacitores Electroquímicos.....	- 4 -
1.2.4 Capacitores Electroquímicos de Doble Capa Eléctrica.....	- 7 -
1.2.5 Pseudocapacitores.....	- 10 -
1.2.6 Materiales nanoestructurados.....	- 13 -
1.2.7 Síntesis de materiales nanoestructurados.....	- 14 -
1.2.8 Efecto del surfactante en la síntesis de nanoestructuras.....	- 17 -
1.2.9 Fosfatos de Vanadio.....	- 24 -
1.3 Hipótesis.....	- 28 -
1.3 Objetivo General.....	- 28 -
<b>Capítulo 2</b> .....	- 29 -
2. Materiales y Métodos.....	- 29 -
2.1 Síntesis de Fosfatos de Vanadio.....	- 29 -
2.2 Síntesis de Fosfatos de Vanadio.....	- 29 -
2.3 Caracterización de Fosfatos.....	- 31 -
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	- 31 -
2.3.2 Metodología para caracterización MEB.....	- 33 -
2.3.3 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	- 34 -
2.3.4 Metodología para caracterización por FTIR.....	- 35 -

2.3.5 Difracción de Rayos X (DRX).....	- 35 -
2.3.6 Metodología para caracterización DRX.....	- 37 -
2.3.7 Voltamperometría Cíclica (VC).....	- 37 -
2.3.8 Comportamiento de un capacitor electroquímico y de una batería por voltamperometría. ....	- 39 -
2.3.9 Caracterización Electroquímica de los Fosfatos de Vanadio.....	- 41 -
2.3.10 Preparación de los Electroodos. ....	- 41 -
2.3.11 Metodología para caracterización por VC. ....	- 43 -
<b>Capítulo 3</b> .....	- 44 -
3. Análisis y Discusión de Resultados.....	- 44 -
3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	- 44 -
3.2 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). ....	- 49 -
3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	- 56 -
3.4 Voltamperometría Cíclica (VC).....	- 63 -
<b>Capítulo 4</b> .....	- 44 -
4. Conclusiones y Recomendaciones.....	- 74 -
4.1 Conclusiones.....	- 74 -
4.2 Recomendaciones.....	- 76 -
4.3 Referencias Bibliográficas.....	- 77 -

## **Nomenclatura utilizada**

CE Capacitor electroquímico

F Faradios

Q Coulomb

V Volt (diferencia de potencial)

EDLC Capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica (Electrical Double-Layer Capacitors)

m Metros

cm Centímetros

nm Nanometros

s Segundos

$\epsilon$  Constante dieléctrica relativa

A Área

d Espesor de la doble capa eléctrica

g Gramo

C Capacitancia

P Potencia

E Energía Específica

t Tiempo

SDS Dodecilsulfato de Sodio

$\text{VO}_2\text{SO}_4$  Sulfato de Vanadio

$K_2HPO_4$  Fosfato Dibásico de Potasio

MEB Microscopía Electrónica de Barrido

DRX Difracción de Rayos X

FTIR Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier

VC Voltamperometría Cíclica

keV kilo electrón-volt

kV kilo volt

$(\lambda)$  Longitud de onda

$\theta$  Ángulo

ICDD International Centre for Diffraction Data

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Å Angstrom

mA miliamper

$\mu\text{m}$  micrómetros

PTFE Politetrafluoroetileno

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Grafica de Ragone, en donde se compara la Energía Especifica vs Potencia Especifica de los dispositivos más comunes de almacenamiento de energía electroquímica. .... - 2 -
- Figura 2.** Bosquejo de un capacitor electrostático bajo una diferencia de potencial, el cual presenta una reordenamiento de sus cargas en la superficie de las placas. .... - 4 -
- Figura 3.** Vista transversal de un capacitor electroquímico. .... - 5 -
- Figura 4.** Bosquejo del primer Capacitor electroquímico patentado por Howard I. Becker en 1957. .... - 7 -
- Figura 5.** Esquema de los mecanismos de almacenamiento; (a) Doble Capa Eléctrica y (b) Pseudocapacitancia. .... - 8 -
- Figura 6.** Representación del fenómeno pseudocapacitivo en un capacitor de  $MnO_2$ - 10 -
- Figura 7.** Imágenes MET de crecimiento de partículas en micelas inversas. Tiempo de crecimiento (A) 5 min; (B) 30 min; (C) 2h después de iniciar la reacción. .... - 19 -
- Figura 8.** Mecanismo propuesto para la formación de partículas metálicas mediante microemulsiones ..... - 20 -
- Figura 9.** (a, izquierda) Representación de las estructuras octaédricas de  $VPO_4 \cdot H_2O$  donde se observa como los Fosfatos enlazan cadenas octaédricas del Vanadio en la dirección b, visto desde debajo de la dirección (100). (b, derecha) Cadena del compuesto  $VPO_4 \cdot H_2O$ . .... - 24 -
- Figura 10.** Estructura de  $VOHPO_4 \cdot H_2O$  conformada por octaedros  $VO_6$  y tetraedros  $PO_4$ , las cuales forman cadenas dobles a lo largo del eje a. Estas cadenas dobles son enlazadas por puentes de hidrogeno. .... - 25 -
- Figura 11.** Estructura de distintos polimorfos de  $VOPO_4$ . Los colores azul y rojo representan V y O respectivamente. Tetraedro  $PO_4$  es mostrado en rosa. .... - 25 -
- Figura 12.** (a) Estructura  $\epsilon$ - $VOPO_4$  a lo largo de cadenas octaédricas. (b) Intercalación de iones Li en la estructura cristalina del material. .... - 27 -
- Figura 13.** Fotografía de Fosfatos de Vanadio A) VP1-2H, B) VP1-6H C) VP1-24H. - 31 -

<b>Figura 14.</b> Distintos tipos de electrones y radiación electromagnética producida cuando un electrón de alta energía choca contra la muestra.....	- 32 -
<b>Figura 15.</b> Muestra pulverizada antes de ser caracterizada.....	- 33 -
<b>Figura 16.</b> Ilustración del fenómeno de difracción de rayos X en un cristal. ....	- 36 -
<b>Figura 17.</b> Etapas del proceso electroquímico. ....	- 37 -
<b>Figura 18.</b> Señal de excitación (Potencial, V) comúnmente usada en voltamperometría cíclica. ....	- 38 -
<b>Figura 19.</b> Voltamperograma de un capacitor electroquímico ideal.....	- 40 -
<b>Figura 20.</b> Voltamperometrias cíclicas de Ni(OH) <sub>2</sub> y diferentes óxidos dopados con cobalto.....	- 40 -
<b>Figura 21.</b> Preparación de Electrodo de Trabajo. (A) Mezcla de material activo, carbón conductor y PTFE (80%,15% y 5% respectivamente), (B) Gotas de acetona previo al rolado de película, (C) Rolado de la película y (D) película formada con espesor de 80-100 μm. ....	- 42 -
<b>Figura 22.</b> Celda electroquímica compuesta por el contrario electrodo (A), electrodo de referencia (B) y electrodo de trabajo (C). ....	- 43 -
<b>Figura 23.</b> Nanopartículas del experimento VP1-2H, con tamaño promedio de 60 a 100nm.....	- 44 -
<b>Figura 24.</b> Nanopartículas del experimento VP1-2HS, con tamaño promedio de 80 a 100 nm.....	- 45 -
<b>Figura 25.</b> Comparación de tamaño de partícula síntesis con surfactante (VP1-2H izquierda) con síntesis sin surfactante (derecha VP1-2HS). Tiempo de reacción 2 horas conteo 210 partículas.....	- 45 -
<b>Figura 26.</b> Imágenes MEB del experimento VP1-6H, la cual presenta estructuras lamelares con longitudes de entre 100-200 nm.....	- 46 -
<b>Figura 27.</b> Imágenes MEB del experimento VP1-6HS, la cual presenta estructuras lamelares con longitudes de entre 400-500 nm.....	- 46 -
<b>Figura 28.</b> Comparación de tamaño de partícula síntesis con surfactante (VP1-6H izquierda) con síntesis sin surfactante (derecha VP1-6HS). Tiempo de reacción 6 horas conteo 203 partículas.....	- 47 -

<b>Figura 29.</b> Imágenes MEB del experimento VP1-24H, predominando una estructura lamelar con longitudes de entre 200-300 nm. ....	- 47 -
<b>Figura 30.</b> Imágenes MEB del experimento VP1-24H, predominando estructuras lamelares con longitudes de entre 400-500 nm. ....	- 48 -
<b>Figura 31.</b> Comparación de tamaño de partícula síntesis con surfactante (VP1-24H izquierda) con síntesis sin surfactante (derecha VP1-24HS). Tiempo de reacción 24 horas conteo 263 partículas. ....	- 48 -
<b>Figura 32.</b> FTIR del experimento VP1-2H. ....	- 49 -
<b>Figura 33.</b> FTIR del experimento VP1-6H. ....	- 50 -
<b>Figura 34.</b> FTIR del experimento VP1-24H. ....	- 51 -
<b>Figura 35.</b> Espectros de los experimentos VP1-2H, VP1-6H y VP1-24H, región 4000 a 1750 cm <sup>-1</sup> . ....	- 53 -
<b>Figura 36.</b> FTIR del experimento VP1-2HS. ....	- 53 -
<b>Figura 37.</b> FTIR del experimento VP1-24HS. ....	- 54 -
<b>Figura 38.</b> Difractograma del experimento VP1-2H. ....	- 56 -
<b>Figura 39.</b> Difractograma del experimento VP1-2HS. ....	- 57 -
<b>Figura 40.</b> Difractograma del experimento VP1-6H. ....	- 58 -
<b>Figura 41.</b> Difractograma del experimento VP1-6HS. ....	- 58 -
<b>Figura 42.</b> Difractograma del experimento VP1-24H. ....	- 59 -
<b>Figura 43.</b> Difractograma del experimento VP1-24HS. ....	- 60 -
<b>Figura 44.</b> Modelo cristalino propuesto de K <sub>1,5</sub> VOPO <sub>4</sub> · 1.5 · H <sub>2</sub> O visto transversalmente a lo largo del eje a. ....	- 62 -
<b>Figura 45.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-2H en medio neutro velocidad 10, 25 y 50 mVs <sup>-1</sup> . ....	- 64 -
<b>Figura 46.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-2H en medio neutro velocidad 100, 200, 500 y 1000 mVs <sup>-1</sup> . ....	- 64 -
<b>Figura 47.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-2H en medio ácido velocidad 10, 25, 50 y 100 mVs <sup>-1</sup> . ....	- 65 -
<b>Figura 48.</b> Comparación de la capacitancia vs velocidad de barrido para VP1-2H... -	- 66 -
<b>Figura 49.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro (K <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) velocidad 10, 25, 50 y 100 mVs <sup>-1</sup> . ....	- 67 -

<b>Figura 50.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $K_2PO_4$ ) velocidad 200, 500, y $1000\text{ mVs}^{-1}$ .	- 67 -
<b>Figura 51.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $LiNO_3$ ) velocidad 10, 25, 50 y $100\text{ mVs}^{-1}$ .	- 68 -
<b>Figura 52.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $LiNO_3$ ) velocidad 200, 500, y $1000\text{ mVs}^{-1}$ .	- 69 -
<b>Figura 53.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $NaNO_3$ ) velocidad 10, 25, 50 y $100\text{ mVs}^{-1}$ .	- 70 -
<b>Figura 54.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $NaNO_3$ ) velocidad 200, 500, y $1000\text{ mVs}^{-1}$ .	- 70 -
<b>Figura 55.</b> Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio ácido ( $H_3PO_4$ ) velocidad 5, 10, 25, 50, $100\text{ mVs}^{-1}$ .	- 71 -
<b>Figura 56.</b> Comparación de la capacitancia vs velocidad de barrido para VP1-24H.	- 73 -

## Listado de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Capacitancia específica de algunos materiales utilizados como electrodos en Capacitores Electroquímicos.....	- 6 -
<b>Tabla 2.</b> Métodos más utilizados para la obtención Fosfatos de Vanadio. ....	- 26 -
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de síntesis para fosfatos de vanadio con SDS. ....	- 30 -
<b>Tabla 4.</b> Condiciones de síntesis para fosfatos de vanadio sin SDS. ....	- 30 -
<b>Tabla 5.</b> Comparación de los grupos funcionales y principales picos de difracción de los experimentos. ....	- 61 -
<b>Tabla 6.</b> Capacitancia en función de la velocidad de barrido para el experimento VP1-2H.....	- 64 -
<b>Tabla 7.</b> Capacitancia en función de la velocidad de barrido para el experimento VP1-24H.....	- 72 -

## **Capítulo 1**

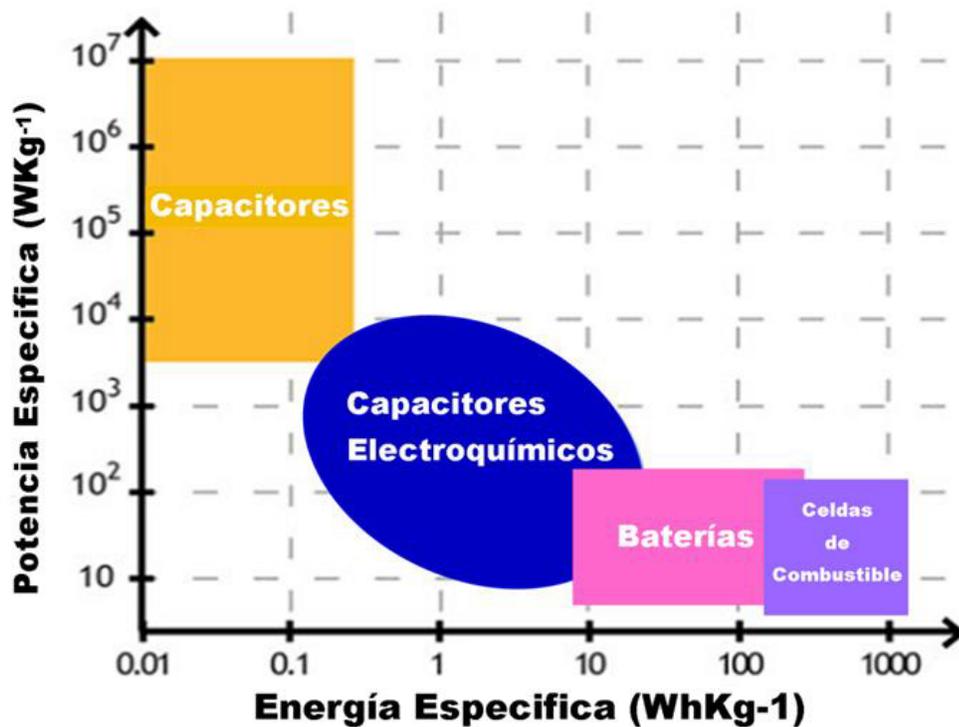
### **1. La importancia de los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica.**

#### **1.1 Introducción**

Una de las principales adversidades que enfrenta el ser humano del siglo XXI es la demanda energética. Según estadísticas mundiales existe una notoria tendencia al incremento de diversos productos energéticos; es más se espera un incremento del 34% en el consumo energético global entre los años 2014-2035.[1, 2] No obstante las nuevas tecnologías emergentes requieren mayor eficiencia energética y autonomía para realizar una infinidad de tareas. Algunos ejemplos son cámaras digitales, teléfonos inteligentes, fuentes de poder ininterrumpidas para computadoras, almacenaje de energía generada por celdas fotovoltaicas, por mencionar algunas.[3-6] Es evidente que en su mayoría se trata de dispositivos que no poseen un suministro continuo de energía eléctrica; además que forman parte de un circuito eléctrico u electrónico que por su naturaleza requiere de energía eléctrica para su operación. De ahí que, la producción y almacenamiento de energía por medios electroquímicos es una posible solución a esta problemática tomando en cuenta un diseño más sustentable. Probablemente el ejemplo más común, son las baterías de ion de litio que encontramos cotidianamente en una gran variedad de dispositivos móviles. La búsqueda de nuevos materiales que posean mejores

características tales como una mayor duración, bajo costo y alto rendimiento; solo por citar algunas características, ha generado una nueva tendencia en la investigación de materiales hasta nuestros días.[7]

Entre los sistemas electroquímicos utilizados para la producción y almacenamiento de energía se encuentran las baterías, celdas de combustible y capacitores electroquímicos (CEs) también llamados supercapacitores.[6] Por lo general, el número de ciclos de carga-descarga en CEs normalmente oscilan entre los 100,000 ciclos. Representado un incremento considerable en la cantidad de ciclos con respecto a las baterías. Sin embargo, las baterías presentan mayor cantidad de energía específica que los CEs.[8]



**Figura 1.** Grafica de Ragone, en donde se compara la Energía Especifica vs Potencia Especifica de los dispositivos más comunes de almacenamiento de energía electroquímica. [9]

Para una mejor comprensión acerca de las principales diferencias entre estos sistemas electroquímicos en términos de capacidad de almacenamiento de energía, obsérvese la

figura 1. En ella se puede apreciar que la región de CEs se sitúa parcialmente entre la región de capacitores convencionales y la región de las baterías, de ahí que compartan ciertas similitudes con ambos dispositivos. Por ejemplo, una moderada cantidad de energía y potencia específica en un mismo dispositivo, ambas cualidades no las presenta ningún otro dispositivo en base a almacenamiento electroquímico.

El principal enfoque en la línea de investigación de los CE's es el desarrollo de nuevos materiales que permitan incrementar la cantidad de energía almacenada y a su vez la liberen lo más rápido posible, además que al someterse a una gran cantidad de ciclos de carga-descarga sean lo más estable posible con respecto a su energía y potencia específica.

El propósito de esta investigación consiste en la síntesis y caracterización de los fosfatos de vanadio para ser utilizado como material activo en electrodos en capacitores electroquímicos; así como evaluar su comportamiento electroquímico.

## **1.2 Antecedentes**

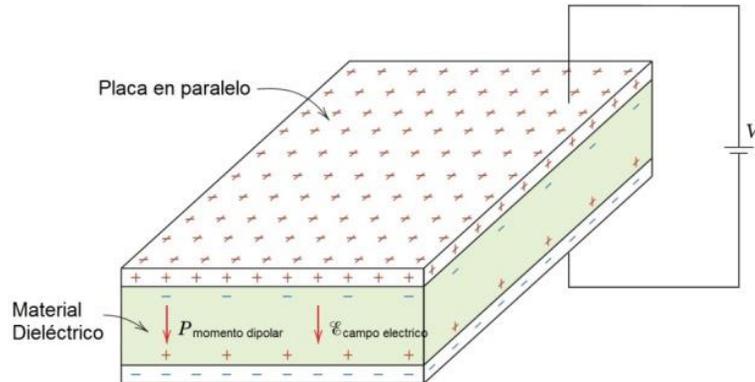
Un condensador eléctrico es por definición un sistema de dos conductores, separados por una lámina dieléctrica, que sirve para almacenar cargas eléctricas.[10] Aunque con frecuencia se le suele nombrar simplemente como capacitor. Por lo general estos sistemas se clasifican en: capacitores electrostáticos, capacitores electrolíticos y capacitores electroquímicos.[6]

### **1.2.1 Capacitores Electroestáticos**

Los capacitores electrostáticos normalmente están hechos de electrodos metálicos (placas paralelas) separadas por un dieléctrico. El voltaje de operación del capacitor depende de la dureza dieléctrica del material. Entiéndase por dureza dieléctrica como la magnitud de campo eléctrico necesaria para producir una ruptura en algún material.

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

Las unidades de capacitancia son medidas en Faradios (F), definido como la razón total de carga en coulomb (Q) en cada electrodo a una diferencia de potencial (V) entre las placas.



**Figura 2.** Bosquejo de un capacitor electrostático bajo una diferencia de potencial, el cual presenta un reordenamiento de sus cargas en la superficie de las placas.[11]

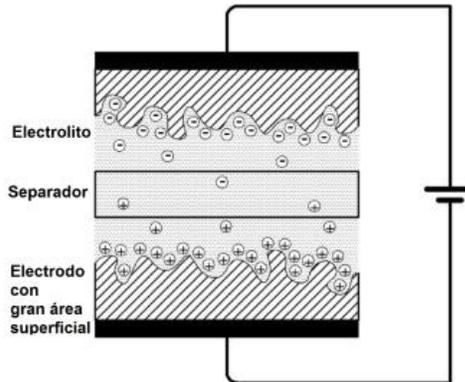
### 1.2.2 Capacitores Electrolíticos

Los capacitores electrolíticos son muy similares en construcción a los capacitores electrostáticos, solo que ellos presentan una sal conductiva electrolítica en contacto directo con los electrodos metálicos; otorgándole una mayor capacitancia por unidad de volumen en comparación a los capacitores electrostáticos. Lo anterior se debe a la presencia de una capa de óxido la cual sirve como un dieléctrico muy delgado. No obstante, los capacitores electrolíticos cuentan con polaridad positiva y negativa, la cual es mantenida en su lugar por un campo eléctrico establecido durante la carga. Si esta polaridad es invertida, la capa de óxido se disolverá en el electrolito y producirá un corto circuito, que en casos extremos puede llegar a explotar.[6]

### 1.2.3 Capacitores Electroquímicos

Los capacitores electroquímicos (CEs) también llamados supercapacitores o ultracapacitores, son dispositivos de almacenamiento de energía. Al igual que los capacitores electrolíticos, también emplean iones electrolíticos en solución para neutralizar la carga de las especies redox emergentes del electrodo. A diferencia de los capacitores convencionales cuentan con electrodos con una gran área superficial alrededor de  $1000\text{-}2000\text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ . Sin embargo, dichos electrodos se encuentran aislados

mediante un separador el cual evita contacto eléctrico entre ellos, a pesar de esto es capaz de permitir la transferencia de cargas iónicas. La figura 3 muestra un bosquejo general de un CE. [12-14]



**Figura 3.**Vista transversal de un capacitor electroquímico.[13]

Tal vez la particularidad más sobresaliente es que poseen una capacitancia aun mayor, en comparación los capacitores electrostáticos y electrolíticos, esto debido a diversas morfologías que propicien un alta área superficial de contacto o la difusión de iones en su estructura; la tabla 1 muestra un listado de algunos de los materiales que han sido utilizados como electrodos en capacitores electroquímicos. Esto ha permitido que sean ampliamente usados en una gran variedad de sectores tales como la electrónica de consumo, vehículos híbridos, gestiones de energía y potencia, etc.[15]

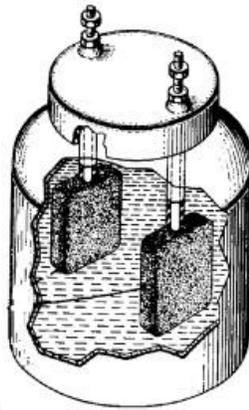
**Tabla 1.** Capacitancia especifica de algunos materiales utilizados como electrodos en Capacitores Electroquímicos.

Material(es)	Morfología	Capacitancia Especifica (Fg <sup>-1</sup> )	Año
H <sub>0,2</sub> Ru <sub>0,1</sub> •nH <sub>2</sub> O[16]	Nanoplacas	700	2005
RuO <sub>2</sub> •xH <sub>2</sub> O [16]	Nanoplacas	800	2005
RuO <sub>2</sub> [16]	Nanoplacas	267	2005
NaMnO <sub>2</sub> //C[17]	Placas	38.9	2009
MnO <sub>2</sub> [18]	Nanoplacas	168	2005
MnO <sub>2</sub> -NPG//PPy-NPG[19]	Nanoporosa	193	2014
MnO <sub>2</sub> [20]	Película delgada	698	2000
MnO <sub>2</sub> [21]	Nanoplacas	202	2005
MnO <sub>2</sub> [22]	Nanoplacas	166	2002
MnO <sub>2</sub> -AC//C[23]	Mesoporos	33.2	2011
MnMoOx[24]	Película delgada	190.9	2005
Mn <sub>0,89</sub> Al <sub>0,11</sub> O <sub>1,95</sub> [25]	Nanoalambre	68	2007
K <sub>0,27</sub> MnO <sub>2</sub> //C[26]	Lamelar	57.7	2010
NiO//C[27]	Porosa	38	2008
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Co <sub>0,33</sub> Ni <sub>0,67</sub> /(OH) <sub>2</sub> //CMK- 3[28]	Nanohojas	87.9	2014
NiO[29]	Nanopartículas	50	2001
NiO[30]	Mesoporosa	696	2006
Co(OH) <sub>2</sub> //VN[31]	Nanohojuelas	62.4	2014
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [32]	Mesoporosa	401	2005
Ti <sub>2</sub> FeRuO <sub>2</sub> [33]	Nanocristales	110	2002
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [34]	Nanofibras	150	2006
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [35]	Nanobarras	190	2004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [34]	Micropartículas	75	2006
Carbón Activo[36]	-	40	2003
C[37]	Grafito	12	2006
Aerogel de Carbón Activo[38]	Microporos	160	2007
C[39]	Mesoporos	180	2006
C[40]	Macroporos	130	2006
C60[41]	Micropartículas	172	2005
C/PPY/MnO <sub>2</sub> [42]	Nanotubos	281	2007
Polipirrol/Carbón Activo[43]	Microporos	345	2006

Estos dispositivos operan bajo diferentes mecanismos de almacenamiento de energía, dando origen a dos tipos de CEs; los de doble capa eléctrica y los pseudocapacitores.

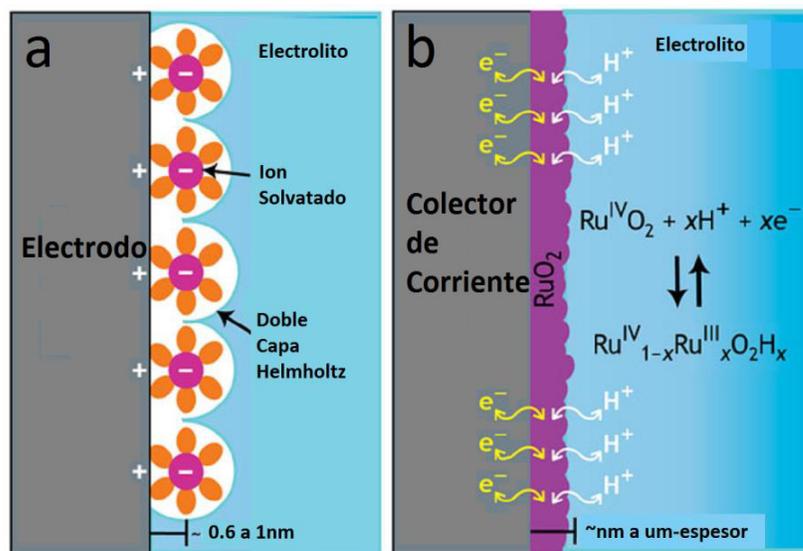
#### 1.2.4 Capacitores Electroquímicos de Doble Capa Eléctrica.

El primero en describir el concepto de capacitancia en la doble capa fue el físico alemán Hermann Von Helmholtz en 1853. Poco más de un siglo; 1957 para ser más precisos, fue patentado el primer capacitor electroquímico (Fig.4) basado bajo este mismo principio. Dicho capacitor consistió de electrodos a base de carbono.[44] No fue hasta la década de los 80's que comercialmente hablando se produjeron los primeros capacitores de doble capa bajo el nombre de “supercapacitores” por la Compañía Eléctrica Nipón (NEC en inglés).[45]



**Figura 4.** Bosquejo del primer Capacitor electroquímico patentado por Howard I. Becker en 1957.[44]

Los capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLCs por sus siglas en inglés, Electrical Double-Layer Capacitors) almacenan energía mediante un proceso electrostático.



**Figura 5.**Esquema de los mecanismos de almacenamiento; (a) Doble Capa Eléctrica y (b) Pseudocapacitancia. [9]

Al polarizar los electrodos mediante una diferencia de potencial, se genera una difusión de iones procedentes de la solución electrolítica hasta la superficie de ambos electrodos atraídos mediante fuerzas electrostáticas. Dando lugar a la formación de una doble capa eléctrica en la interfaz electrodo-electrolito; representada en la figura 5a.[46]Debido a que se trata de un proceso físico, no se involucra ningún tipo de reacción química sobre la superficie de electrodo; tratándose de un verdadero efecto capacitivo.[47]

Dicho de otra forma, un exceso o deficiencia de carga es generada sobre la superficie del electrodo; iones de carga opuesta son suministrados por el electrolito hacia la interfaz electrodo-electrolito, con el fin de proveer neutralidad al sistema en un lapso de tiempo estimado de  $10^{-8}$  s, tiempo en el cual se produce la doble capa. Esto le confiere una velocidad de carga-descarga mayor a la de las baterías. Además de aumentar el número de ciclos de carga-descarga debido a la ausencia de reacciones redox, por lo tanto no existirá una degradación considerable en los componentes internos del CE. Permitiendo alcanzar hasta 1 millón de ciclos. [46, 48]

En cambio los pseudocapacitores (ver figura 5b) almacenan energía por medio de reacciones redox que toman lugar solamente en la superficie del electrodo; en la siguiente subsección se tratara más a detalle este mecanismo.

Es evidente que ambos mecanismos son superficiales y dependen del área activa del electrodo. Por lo tanto, electrodos en base a materiales nanoestructurados; con gran área superficial, permitirán incrementar la interacción con el electrolito. En consecuencia, existirán una mayor cantidad de iones involucrados en la formación de la doble capa.

De acuerdo al mecanismo de almacenamiento de los EDLCs, se puede concluir: A mayor área superficial, mayor capacitancia como lo predice la ecuación 2. [14, 15]

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

Donde  $\epsilon$  es el valor de la constante dieléctrica relativa, A representa el área superficial de los electrodos y d el espesor de la doble capa eléctrica (distancia entre la superficie del electrodo y los iones del electrolito).

Cuando se produce el reordenamiento de iones en la interfaz electrodo-electrolito se logra alcanzar un espesor de la doble capa eléctrica en un rango de 0.6 a 1 nm. Por consiguiente, los CEs incrementaran notablemente su capacitancia con respecto a los capacitores convencionales.[9]

Distintas metodologías han sido usadas para incrementar el área superficial. Por ejemplo; mediante el control de la distribución de poros, con la finalidad de optimizar la energía y potencia específica en los CEs. Adicionalmente, se ha reportado que la movilidad de iones dentro de los poros es distinta a la movilidad en la solución del electrolito. Si los poros son muy pequeños para permitir el fácil acceso de los iones del electrolito, estos no contribuirán a la formación de la doble capa.[48]

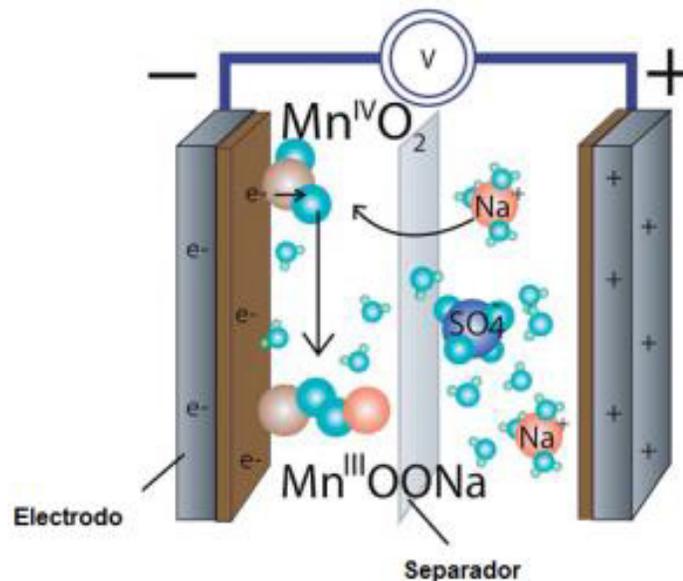
Síntesis de varios materiales a base de carbono como carbono activado, aerogel de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, etc. han sido investigados activamente para ser usados como electrodos en EDLC debido a que presentan una gran

área específica, buena conductividad electrónica y excelente estabilidad química entre otras ventajas.[15]

En resumen, las primordiales propiedades que debe presentar un material para ser un adecuado electrodo en la fabricación de EDLCs son: alta área superficial, adecuada distribución de poros en la superficie del electrodo, inexistencia (o casi) de reacciones tipo redox y que presenten excelente conductividad electrónica.

### 1.2.5 Pseudocapacitores.

Como se mencionó anteriormente, los pseudocapacitores almacenan energía por medio de reacciones redox exclusivamente en la superficie del electrodo. Esto es característico de los pseudocapacitores; ya que en las baterías las reacciones redox toman lugar en todo el volumen del electrodo. Durante el mecanismo de Pseudocapacitancia (Figura 5b) se presentan los siguientes fenómenos: absorción de iones en la interfaz electrodo-electrolito, reacción de óxido-reducción e inserción o extracción de iones no se sabe a ciencia cierta cuál de ellos ocurre primero pero si se sabe que dichos fenómenos se llevan a cabo.

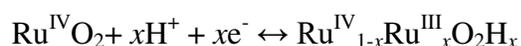


**Figura 6.** Representación del fenómeno pseudocapacitivo en un capacitor de  $MnO_2$ . [49]

Cabe mencionar, que existen cambios en los estados de oxidación por parte del electrodo y el electrolito; más sin embargo no se llega a modificar la composición del material a tal grado como ocurre en una batería. En consecuencia, la degradación del electrodo en los pseudocapacitores es mucho menor en comparación con los electrodos de las baterías. Por otra parte, gracias a que el mecanismo pseudocapacitivo permite almacenar más de dos electrones por átomo es posible incrementar la capacitancia que se obtiene mediante el mecanismo de la doble capa eléctrica.[8] Es bien sabido que ambos mecanismos actúan en conjunto y nunca de manera aislada; por ejemplo el fenómeno de la doble capa en CEs presenta alrededor de 5% de Pseudocapacitancia. Mientras que los pseudocapacitores llegan a exhibir hasta un 10% del fenómeno de la doble capa.[50, 51]

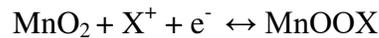
Los óxidos metálicos de transición poseen dicha característica pseudocapacitiva durante las reacciones redox; resultando en una mayor capacitancia. Algunos ejemplos de óxidos metálicos son: el Rutenio, Manganeso, Cobalto, Níquel y Vanadio los cuales pueden proveer una mayor capacitancia específica que los electrodos a base de carbono, e incluso poseen mejor estabilidad cíclica que los electrodos a base de polímeros conductivos. [14]

El óxido de rutenio posee la capacitancia más alta reportada de 1300 Fg<sup>-1</sup> para electrodos nanoestructurados. [15]



Este excelente comportamiento pseudocapacitivo del RuO<sub>2</sub>; es generalmente adscrito a una rápida serie de reacciones reversibles en las que existe transferencia de electrones; gracias a que el material posee varios estados de oxidación, además es buen conductor iónico y electrónico. Investigaciones estructurales y electroquímicas sobre estos óxidos demuestran que la máxima capacitancia específica es alcanzada cuando existe un balance electrónico y protónico, en la fase rutilo hidratada nanoestructurada. Sin embargo, el óxido de Rutenio es un metal altamente costoso. Lo anterior representa una gran limitante para su comercialización, es por esto que se ha estado en búsqueda de nuevos materiales.[9, 52]

Los óxidos de manganeso son otros de los candidatos para pseudocapacitores debido a su bajo costo, posee un amplio rango de composiciones y estructuras cristalinas con poros en 1, 2 y 3 dimensiones que favorecen los procesos de carga y descarga, además que es más amigable con el medio ambiente. En cuanto a su mecanismo pseudocapacitivo, se ha documentado que puede variar en función de la estructura cristalina, contenido de agua, y la presencia intercalada de cationes. [9]



Donde  $\text{X}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{o } \text{K}^+$

La energía específica de un CEs está dada por la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

Donde C representa la capacitancia por gramo en  $\text{Fg}^{-1}$  y V el voltaje de operación en voltios.

Según la ecuación 3; para incrementar la energía específica es necesario incrementar la ventana electroquímica del CE. Esto se logra mejorando la capacitancia y el voltaje de operación del dispositivo. Para incrementar la capacitancia se requieren materiales con varios estados de oxidación, alta área superficial, y nanoestructuras adecuadas que permitan la inserción de iones. [15] Otra forma de incrementar la ventana electroquímica, es utilizando distintos materiales en los electrodos para un mismo CE a estos dispositivos se le conoce como CE asimétricos, en los cuales se presenta una combinación de doble capa eléctrica en el ánodo y reacciones redox en el cátodo; lo cual le permite incrementar su energía específica. [6] Por otra parte, se busca disminuir el tiempo de descarga, es decir aumentar la potencia específica (ecuación 4).

$$P = \frac{E}{t_{\text{descarga}}} \quad (4)$$

Dónde: P=Potencia Especifica, E= Energía Especifica y t=tiempo.

Para lograr disminuir el tiempo de carga y descarga es necesario que los materiales de los electrodos permitan un fácil y rápido acceso de los iones del electrolito hacia los sitios activos ya sea que cuenten con mesoporos en su morfología o que su estructura cristalina este formada con túneles en 1, 2 ó 3 dimensiones para. Además es preferible que los materiales sean conductores electrónicos y con moderada conductividad iónica para tener una rápida respuesta frente al proceso de carga y descarga.

### **1.2.6 Materiales nanoestructurados.**

En su definición más amplia, un material nanoestructurado es aquel que presenta en al menos una de sus dimensiones una longitud aproximada de 1 a 100 nm.[53] Actualmente, este criterio incluye ciertas características que permite distinguir un material “bulk” (dimensiones mayores a 100 nm) a uno con dimensiones nanométricas. En los materiales nanoestructurados es común observar efectos de confinamiento cuántico de electricidad, térmica y óptica; lo cual le permite adquirir ciertas propiedades únicas en su tipo. Otra característica muy importante que podemos encontrar en estos materiales, es que poseen una muy alta proporción de sus átomos en sus superficies. No obstante, estos átomos se comportan de forma distinta a los que se encuentran situados en el interior del nanomaterial.

La forma de los nanomateriales es también un factor determinante; la porosidad y rugosidad de la superficie pueden cambiar la relación de superficie-volumen y con ello otras propiedades. Es más, la forma es una propiedad tan importante que es usada para clasificar los nanomateriales. Nanomateriales con dimensión cero (0-D) poseen todas sus dimensiones en nanómetros, los 1-dimensionales (1-D) tienen tamaño nanométrico en 2 dimensiones pero no en la tercera un ejemplo los nanotubos, 2-dimensionales (2-D) son películas delgadas, mientras que los nanomateriales 3-dimensionales (3-D) son nanoporosos o materiales nanoestructurados.[54]

En la actualidad existe un gran número de aplicaciones de materiales nanoestructurados, tanto para la conversión como para el almacenamiento de energía. Algunas celdas solares emplean puntos cuánticos en su construcción para atrapar más fotones o capturar más energía con ellos.[55] Por otra parte, celdas de combustibles son fabricadas con membranas de silicio nanoestructuradas con el fin de mejorar la conductividad protónica

de la celda.[56]En cuanto a los capacitores electroquímicos se refiere, se emplea carbón con diversas estructuras como nanofibras, nanotubos de carbón y grafeno las cuales presentan una impresionante área superficial.[14,57] Algunos óxidos metálicos anteriormente mencionados como el  $\text{RuO}_2$  y  $\text{MnO}_2$  constituidos por nanopartículas mesoporosas (poros con diámetro de 2-50 nm) nanohojas, nanotubos, nanoláminas y nanobarras han sido investigados con la finalidad de incrementar capacidad de almacenamiento energético de estos dispositivos.[16, 18, 34]

Robert Vajtai en una ocasión dijo, "... indudablemente vivimos en la era del Silicio, pero también en la era del comienzo de la era Nano...".[58]Dicho lo anterior y en base a una vasta cantidad de investigaciones, podemos aseverar que el futuro de la ingeniería de materiales son los dispositivos nanoestructurados. Ya que estos poseen una infinidad de aplicaciones debido a sus distintivas propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, acústicas, y magnéticas.

### **1.2.7 Síntesis de materiales nanoestructurados.**

Una de las partes esenciales de la nanotecnología son los métodos de obtención de nanomateriales; algo a lo que comúnmente se le conoce como métodos de síntesis. Gracias al estudio en este campo de la ciencia, ha sido posible reportar una vasta cantidad de metodologías para la síntesis de nanopartículas. De manera muy general estas son clasificadas en dos categorías: técnica arriba-abajo (top-down) y abajo-arriba (bottom-up). La primera técnica arriba-abajo (top-down) involucra la producción de nanopartículas mediante el desbaste de una estructura en "Bulk"; es decir materiales con dimensiones mayores a escala nanométricas, ya sea mediante molienda (Kreibig y Vollmer 1995), ablación laser (Tsuji et al. 2002), e irradiación de electrones por rayos laser (Li y Zhang 2010) solo por mencionar algunos. La segunda técnica abajo-arriba (bottom-up) consiste en el "ensamblado" de átomos o moléculas para formar alguna estructura en particular con determinada morfología deseada. Por lo general este método involucra reacciones químicas, las cuales han probado ser más efectivas, ya que proveen mejor control de sintetizado; permitiendo el crecimiento de diferentes tamaños y formas.

Por ejemplo para síntesis de nanocristales (estructuras 0D) pueden emplearse distintos métodos químicos partiendo desde la reducción de sales, síntesis solvotermal, hasta la

descomposición de precursores moleculares. La reducción de sales metálicas en la presencia de agentes limitantes (capping) es el método más común para generar nanocristales metálicos.[59]Por lo general, para obtener nanopartículas de plata, es necesario la reducción de iones de este elemento en una sal soluble inorgánica junto con algún agente reductor en presencia de un surfactante estabilizador. [60]

Adicionalmente, para la síntesis de nanocristales de óxidos metálicos suelen emplearse condiciones solvotermales las cuales permiten altas presiones dentro de la autoclave esto favorecerá que solventes con bajo ebullición puedan ser calentados a temperaturas más altas ocasionando que los productos obtenidos sean por lo general cristalinos; de esta manera se ha logrado obtener diversos óxidos como  $Mn_3O$  a partir  $MnOOH$  como reactivo. De igual manera, también han sido reportadas otras rutas tales como Sol-gel en conjunto con tratamiento post-termal a altas temperaturas, precipitación acoplada con oxidación de hidróxido de manganeso, técnica de electro hilado y condensación de gas, deposito por baño químico para la preparación de películas delgadas y finalmente método de precipitación. [61]

Mediante el método de descomposición termal W. Feng et.al lograron sintetizar nanocristales monodispersos de tierras raras, logrando reportar que en la mayoría de las reacciones de síntesis, surfactantes o ligandos limitantes son añadidos para proteger la superficie del nanocrystal. Los experimentos mostraron que los efectos de coordinación afectan la concentración de iones metálicos libres, durante la etapa de crecimiento, lo cual influencia la concentración de los monómeros y determina la cinética de crecimiento del cristal. Basado en este principio, varios ligandos pueden ser usados en los procesos de síntesis para controlar la concentración de iones metálicos, posteriormente con ello modular el crecimiento de los nanocristales. [62]

Durante la síntesis de los nanocristales pueden existir dos categorías para modificar su morfología, en la primera de ellas se usa una plantilla con el diseño de una forma para que después sobre ella se dé el crecimiento y así obtener nanocristales con estructuras deseadas. Otra manera de controlar la forma del cristal es ajustando las energías en su superficie lo cual permitirá afectar la forma preferencial de los nanocristales. [63]

Rutas por descarga de arco [64], ablación laser [65], vapor-liquido-solido [66] y demás técnicas [67] han permitido la síntesis de nanobarras y nanocables en grandes cantidades. Otros métodos de síntesis tales como sol-gel, hidrólisis etc., junto a otras condiciones de reacción pueden favorecer el control, tamaño y la forma de los nanocristales. [68, 69].

Algunas otras síntesis para obtención de materiales nanoestructurados puede ser la síntesis hidrotermal; con ella Yu y colaboradores lograron formar cajas de  $\text{TiO}_2$ . [70] Mediante deposición por capa atómica ha sido posible crecer una película uniforme de ZnO sobre sustratos y ser usado como una semilla de patrón para el crecimiento de nanobarras y nanotubos. Por otra parte, nanobarras cristalinas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  han sido sintetizadas utilizando síntesis por reflujo. [59]

En referencia al párrafo anterior, se ha hecho un esfuerzo significativo en las síntesis coloidales con la finalidad de controlar la forma de nanocristales metálicos, semiconductores, y óxidos metálicos ya que pueden poseer un amplio potencial en aplicaciones como en catálisis, dispositivos ópticos, magnéticos, electrónicos, sensores, envío de fármacos, reactores químicos con espacio confinado, etc. [71-75] A grandes rasgos dicho enfoque químico coloidal; a base de reacciones químicas acuosas, es ampliamente usado para el control de la forma en nanocristales. [76, 77] A comparación del proceso de crecimiento por fase gaseoso, las rutas químicas tienen ventajas como reacciones a temperaturas relativamente bajas, instrumentos baratos, comodidad en el manejo, y facilidad en el control de la composición, lo cual lo hace una síntesis prometedora a gran escala. Además, que es una síntesis con bajo impacto al medio ambiente y hasta cierto punto nos ofrece control de la morfología a distintas escalas incluyendo la nanométrica. [78]

Existen tres rutas químicas coloidales para el control de la morfología de nanoestructuras inorgánicas: síntesis basada en micelas catiónicas, plantilla reactiva y plantillas cristalinas coloidales. La primera de ellas consiste en la formación de una mezcla de surfactantes catiónicos/ aniónicos la cual resulta efectiva para el control de la forma durante las síntesis de nanocristales inorgánicos y para ensamblajes de superestructuras formadas por nanoestructuras 1D, como lo son nanoalambres  $\text{BaCO}_3$  [79], nanobarras y nanolistones [80]. En si son arreglos auto-ensamblados por una

mezcla de surfactantes en una fase continua de aceite (micelas reversible) o en fase acuosa (micelas normales). La segunda ruta; método por plantillas reactivas, es una ruta simple y versátil para fabricar tanto estructuras huecas como 1D. Más sin embargo, este tipo de síntesis consiste de procesos complicados y condiciones severas para poder remover el patrón de la plantilla; como lo público Jianfeng Ye et al. para nanotubos con estructuras huecas de SnO<sub>2</sub>[81]. Finalmente la ruta de síntesis basada en cristales coloidales la cual ha demostrado ser versátil para la síntesis de estructuras inorgánicas únicas con micro y nanopatrones.[78]

Tan variadas han sido las metodologías de síntesis que nos han permitido obtener morfologías tan diversas como lo son las de forma piramidal; obtenidas mediante procedimientos electroquímicos para la generación de nanopartículas de Cu [82], las ya mencionadas estructuras tipo cajas TiO<sub>2</sub>, nanocristales, nanobarras, nanoalambres, entre muchos ejemplos. En base a las publicaciones existentes en la literatura, en el presente proyecto se ha optado por emplear reacciones químicas con un enfoque químico coloidal en fase acuosa para la síntesis de nanoestructuras; puesto que proveen mejor control de crecimiento de diferentes tamaños y formas, las reacciones ocurren a temperaturas relativamente bajas, su instrumentación es accesible y de fácil manejo entre muchas otras ventajas previamente expuestas.

### **1.2.8 Efecto del surfactante en la síntesis de nanoestructuras.**

A comienzos de la década de los 80's la síntesis de nanopartículas mediante microemulsiones ha sido un tema muy controversial de estudio, debido a que las primeras soluciones coloidales de distintos metales fueron capaces de generar nanopartículas. A partir de este pionero trabajo, una gran cantidad de nanopartículas han sido sintetizadas.[83]

Una microemulsión es una dispersión termodinamicamente estable de dos fluidos inmiscibles; este sistema es estabilizado mediante la adición de tensioactivos; mejor conocidos como surfactantes.

Un surfactante es una molécula anfifílica conformada por una cabeza polar que puede ser absorbida en las interfases gas/líquido, líquido/líquido, y sólido/líquido estas

moléculas tienen la capacidad de autoensamblarse espontáneamente. Basándose en estas características, los surfactantes son frecuentemente usados como plantillas; esto generó un vasto campo de investigación en la síntesis de nanomateriales.[84]

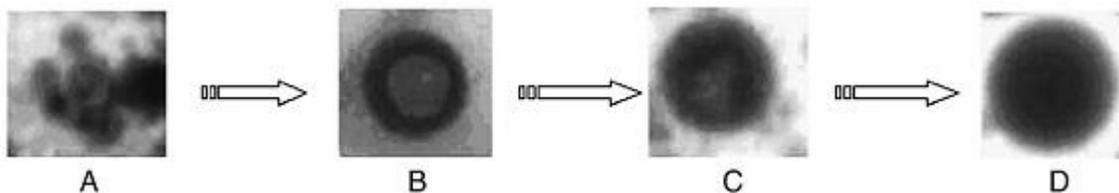
Al momento en que algún agente tensioactivo es añadido a una solución acuosa y este por encima de una concentración característica; conocida como concentración crítica micelar (CMC), las especies reaccionantes comenzarán a solubilizarse otorgando la capacidad única de controlar la nucleación y el crecimiento de nuevas estructuras mediante la formación de micelas.[85, 86] En consecuencia presentarán un intercambio intermicelar de solubilización en conjunto con una serie de reacciones las cuales básicamente consistirán en: (1) difusión de las micelas mediante movimiento browniano; (2) apertura de la capa y coalescencia del surfactante; (3) difusión de las moléculas por solubilización; (4) reacción entre moléculas solubilizadas; y (5) la coalescencia. [87]

Una microemulsión “agua-en aceite” es formada cuando agua es dispersada en una fase continua a base de hidrocarburos. En este tipo de microemulsiones, el surfactante es impulsado termodinámicamente para generar productos auto-ensamblados conocidos como micelas invertidas; de esta forma se minimiza la energía superficial del sistema. Por lo cual es común esperarse que se obtengan estructuras tipo esferas.[88]

Es importante reconocer que estos sistemas son de naturaleza dinámica. Con frecuencia las micelas colisionan aleatoriamente y tienden a juntarse para formar dímeros, las cuales intercambian contenidos y vuelven a separarse.[89] Por consiguiente cualquier reactivo inorgánico que quede “atrapado” dentro de las micelas volverá a mezclarse. Este proceso es fundamental para que ocurra la síntesis de nanopartículas dentro de las plantillas micelares invertidas. Es debido a esto que las micelas en este tipo de sistemas son descritas como “nanoreactores”, de esta manera se provee de un ambiente adecuado para la nucleación y crecimiento controlado. [90]

Estudios por microscopía electrónica de transmisión (MET) revelan que al existir dos microemulsiones por separado con diferentes reactivos en su interior, y después de mezclarse mutuamente, se producirá una nucleación sobre los bordes de las micelas, al mismo tiempo el agua dentro de ellas comenzará a supersaturarse en presencia de sus

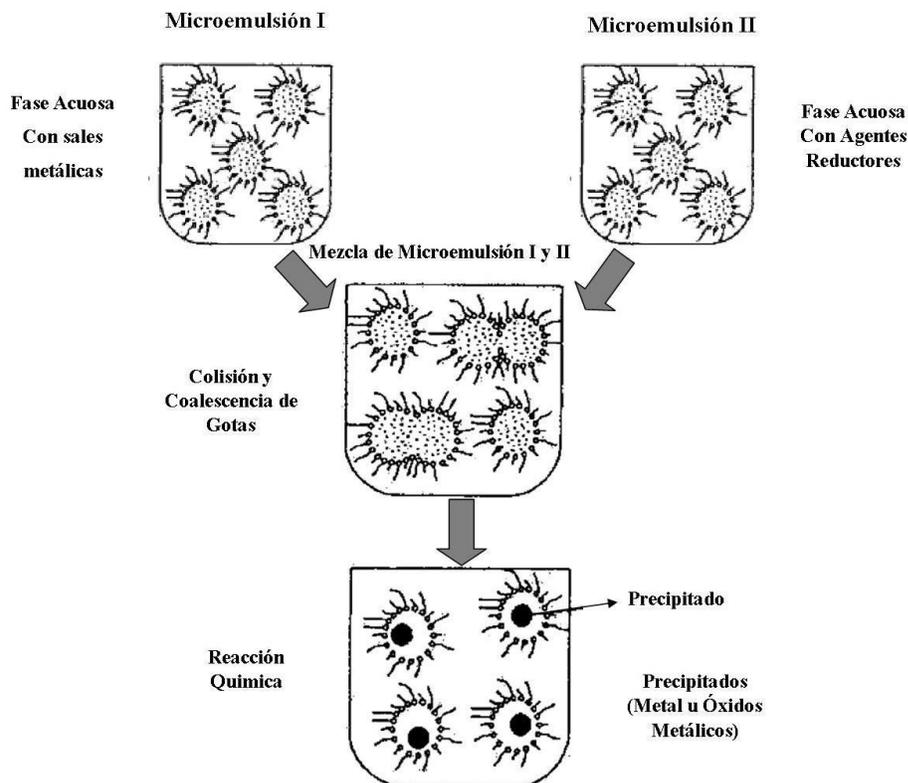
propios reactivos. En torno a este punto de nucleación se dará el crecimiento, siempre y cuando exista tanto intercambio micelar como de suministro de reactivos. [91]



**Figura 7.** Imágenes MET de crecimiento de partículas en micelas inversas. Tiempo de crecimiento (A) 5 min; (B) 30 min; (C) 2h después de iniciar la reacción. [91]

Parece ser que el crecimiento inicialmente comienza en la interface, después pasa al núcleo de la micela. La velocidad que limita el crecimiento de las partículas es el intercambio intermicelar con tiempos característicos del orden de 1 ms-10 $\mu$ s.[90]Es importante recalcar que esto tiene repercusiones en los tiempos de reacción; el tiempo que le toma a una reacción para completarse en medio micelar inverso es vastamente diferente a uno a partir de una solución acuosa.[92]

Por consiguiente, se cree que el control de intercambio a través de la membrana interfacial del surfactante es uno de los factores más importantes a considerar durante la síntesis. Respecto a esto Rahul P. Bagwe y Kartic C, mencionan que la velocidad del intercambio afecta tanto el tamaño de la partícula como su velocidad de crecimiento; concluyendo que una velocidad de intercambio alta origina un tamaño de partícula más pequeña.[85]



**Figura 8.** Mecanismo propuesto para la formación de partículas metálicas mediante microemulsiones. [93]

Mediante este método se ha logrado sintetizar nanopartículas de muchos tipos, los ejemplos más interesantes incluyen catálisis para celdas de combustible [94, 95], nanosondas para bioensayos fluorescentes [96], nanopartículas dentro de una matriz polimérica y nanotubos que contiene dentro microemulsiones. A pesar de una gran cantidad de éxitos obtenidos, no siempre es posible sintetizar materiales de esta forma. Tal fue el caso del trabajo de D. Ingert y M.P. Pileno, durante la síntesis de ZnTe y CdTe les resultó imposible incorporar iones de Mn solo obteniendo nanocristales de CdTe concluyendo lo siguiente: “la química en coloides autoensablados no siempre es similar a aquellas soluciones homogéneas.” [97]

Se cree que existen cinco propiedades principales que influyen en el tamaño y la polidispersidad de las micelas: el tipo de solvente utilizado, el surfactante utilizado, la adición de un electrolito, concentración de los reactivos, y la más discutida el relación molar  $w_0 = \text{Agua/Surfactante}$ .

Estudios de nanopartículas de plata han demostrado que el tamaño de la partícula es afectado por variaciones en el contenido de agua, la concentración del agente reductor, y el solvente. Al cambiar el solvente la constante de velocidad intermicelar es modificada lo cual produce un cambio en el tamaño final de la partícula.[98] Lo anterior también fue después investigado en otros sistemas AgCl y Cu ambos mostrando que diferentes solventes afectan la velocidad de crecimiento de la partícula, tamaño final y polidispersidad. También fueron observadas partículas más grandes cuando el sistema era mantenido por largos periodos de tiempo, posteriormente esto fue confirmado por rigurosos estudios de modelado.[99]

Por otra parte, se cree que grandes interacciones entre el solvente y la cola del surfactante ayudaran a estabilizar partículas más grandes. [90]Sin embargo, mediciones de la rigidez en las películas del surfactante en microemulsiones muestran que el tipo de solvente tiene un mínimo efecto. [100] A pesar de que estas ideas proveen cierto grado de explicación del fenómeno aún existe mucha controversia en cuanto a este aspecto.

El contenido de agua es descrito como la razón molar del agua en surfactante  $w_o = \text{H}_2\text{O}/\text{surfactante}$ . Numerosas publicaciones han hecho un estudio extensivo del efecto del contenido del agua. Sin embargo, confusamente llegan a distintas conclusiones.[100] Simulaciones y experimentos demuestran que el tamaño final de la partícula es dependiente de la relación molar [85, 101-104]. Una de las posibles explicaciones es que a bajo  $w_o$ , el agua presente dentro de las micelas puede considerarse como “limitada” ya que la disponibilidad para disolver los grupos de la cabeza del surfactante y los iones es insuficiente. Se dice entonces que la interfase micelar es “rígida” disminuyendo el intercambio intermicelar y por lo tanto la velocidad de crecimiento. Bajo estas circunstancias el agua extra añadida simplemente diluye los reactivos, disminuyendo la velocidad de reacción, por lo tanto cualquier incremento en la velocidad de intercambio intermicelar es negado, y en ocasiones se llega a observar un decremento en el tamaño de la partícula.[100]

En otros estudios en los cuales hubo variación en el pH de las microemulsiones argumentan que tuvo un efecto directo en la morfología de las nanoestructuras. Por ejemplo cuando el pH es bajo, se forman nanocristales con forma de agujas, en el caso

de nanoestructuras NiZn; una posible explicación es que debido a un incremento en el número de iones hidroxilo a pH alto elimina el sulfato y los iones de bromuro; dificultando la capacidad de promover el crecimiento uniaxial.[105]

El empleo de distintos surfactantes iónicos durante el sintetizado puede jugar un rol importante como agente “capping” en la nucleación y crecimiento de nanocristales, así como en la dispersión de reactivos ocasionando una gran diversidad en la morfología y tamaño de las nanoestructuras. Habitualmente, el enfoque que se les da a este tipo de reacciones es hacer que coincidan las cargas opuestas de iones metálicos y los iones de los tensioactivos para llevar a cabo la reducción química. Por ejemplo, para el precursor de oro  $\text{AuCl}_4^-$ , usualmente se emplean surfactantes catiónicos como el CTAB. [106-108] Mientras que de forma opuesta al CTAB, el SDS (típico surfactante aniónico) ha sido usado en la preparación de nanopartículas de Pd [109] y Au.[110-112] Relativo a otras investigaciones A.Firooz et al. en sus experimentos con  $\text{SnO}_2$  observó que existía un crecimiento preferencial en las caras 100 relativas a las caras 111 cuando usaba SDS como aditivo. Contrario al efecto del CTAB, el cual tiende a solo a una moderada proporción de crecimiento sobre estas. Utilizando ambos surfactantes y variando sus concentraciones le permitió obtener una gran variedad de morfologías de tamaño nanométrico de estructuras  $\text{SnO}_2$  tales como: cubos, nanoflores, nanohojas entre otras.[113] Por otra parte Zhang et al. reportaron con éxito la síntesis a gran escala de nanotubos de Se en presencia de CTAB.[114] . Wang et al. mediante DTAB como surfactante y cloruro férrico como oxidante lograron sintetizar nanopartículas en un rango de 50 a 100 nm cambiando la concentración de surfactante.[115] Por otra parte Jang et al. [116, 117] sintetizaron nanopartículas de Polipirrol vía polimerización micro-emulsión utilizando varios surfactantes catiónicos como OTAB, DTAB y CTAB reportando la fabricación de nanopartículas con tamaño de hasta 2 nm empleando OTAB a bajas temperaturas. Más interesante aun Zhao y colaboradores lograron obtener nanopartículas biodegradables de sílice con mesoporosas empleando el CTAC como plantilla, debido a sus propiedades únicas y estructura porosa la cual puede permitir atunelamiento de material reactivo; podría resultar potencialmente útil como envió de fármacos, catalizadores etc. [118] Sin lugar a dudas existe un efecto en la morfología de los materiales debido a la presencia de diferentes tipos de surfactantes.

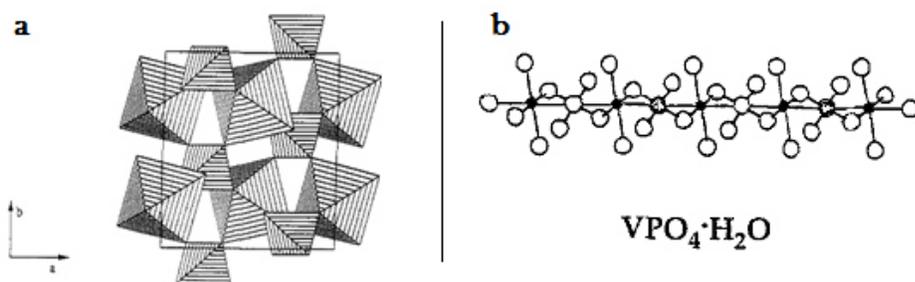
A pesar de existir una gran cantidad de investigaciones, los mecanismos que ocurren durante las síntesis químicas de materiales nanoestructurados en las cuales se involucra algún tipo de tensioactivo como material de soporte, aún no han sido comprendidos del todo y sigue siendo un tema muy discutido en la ingeniería de los materiales nanoestructurados. Por ejemplo A. López-Miranda et al. reportan el uso del surfactante aniónico SDS como estabilizador para promover la formación de nanopartículas de plata e inhibir el crecimiento. Sin embargo, no está del todo claro cómo es que ocurre este mecanismo estabilizador. A pesar de ello proponen ciertos mecanismo uno de ellos consiste en la formación de una capa sobre la nanopartícula donde los grupos alcalino se mantiene unidos por enlaces hidrofóbicos. En este modelo, los grupos polares  $-\text{SO}_4^-$  de la segunda capa son orientados hacia el agua y los de la primera interactúan con la superficie de la nanopartícula. Este modelo se ajusta bien a superficies hidrofílicas las cuales tienen una carga eléctrica opuesta a las del surfactante y para concentraciones de surfactante superiores a la concentración crítica micelar (CCM). Por el contrario, cuando esto no se cumple; por ejemplo en la estabilización de nanopartículas es muy probable que el SDS aniónico sea absorbido en la superficie hidrofóbica con carga negativa de la plata a través de uniones hidrofóbicas con orientación cabeza agua - cola superficie. Para que ocurra esta adsorción, la energía libre de absorción debido a los enlaces hidrofóbicos debe exceder la repulsión electrostática entre la superficie y el grupo polar del surfactante. Siendo este el modelo más común para surfactantes anfifílicos sobre superficies hidrofóbicas. Finalmente, concluyen que un incremento de SDS no solo produce nanopartículas con valores de diámetro menores, si no también nanopartículas con mayor estabilidad y menor polidispersidad. [60]

Puesto que el uso de surfactantes permite controlar el tamaño y forma de los nanocristales durante la síntesis siempre y cuando se lleguen a considerar varios factores como el tiempo de reacción, tipo de solvente y surfactante, presencia de electrolitos, concentración de reactivos, contenido de agua, temperatura etc.[119, 120] Se pudiera decir que este tipo de síntesis son punto clave en la “nanoingeniería” de los materiales, debido que muchas de sus propiedades son a menudo relacionadas a su tamaño y forma lo cual puede llegar a ser aprovechado en el diseño de dispositivos más eficientes y con nuevas características.

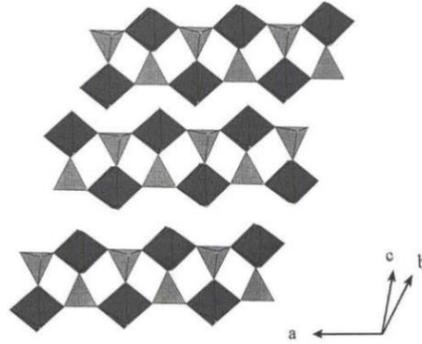
### 1.2.9 Fosfatos de Vanadio

Los fosfatos de vanadio son materiales con potencial aplicación como electrodos en capacitores electroquímicos. Esto debido a los diversos estados de oxidación que posee el elemento vanadio, sus estructuras cristalinas poseen túneles en uno, dos y tres dimensiones, son conductores iónicos y electrónicos (desde semiconductores hasta conductores). Tienen diversos grupos funcionales como ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted, diferentes parejas redox, distintos tipos de enlace, M-O-M, M-O-P, M-O-H, P-O-H, M=O etcétera, además de presentar un efecto inductivo por parte del grupo  $\text{PO}_4$  el cual tiene una directa repercusión en los potenciales de las parejas redox con respecto a sus óxidos correspondientes. (15-22)

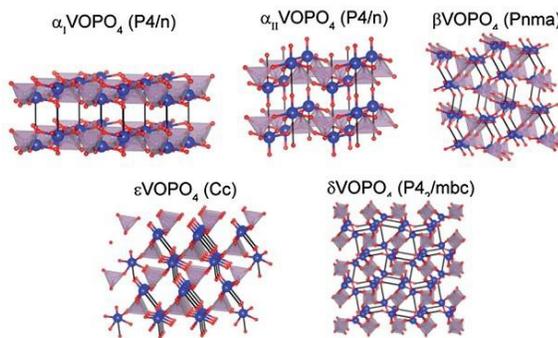
Los principales fosfatos de vanadio son:  $\text{VPO}_4$ , con cadenas formadas por octaedros a lo largo de la dirección (100) mostradas en la figura 9, contando con un estado de oxidación +3. El  $\text{VOHPO}_4$  con cadenas dobles (figura 10) con estado de oxidación +4 y el  $\text{VOPO}_4$  que presenta distintas estructuras polimórficas con arreglos 3D mostrados en la figura 11 con un estado de oxidación +5. Cabe mencionar que hasta la fecha no ha existido reporte alguno de estos tres fosfatos como material para capacitores electroquímicos.



**Figura 9.** (a, izquierda) Representación de las estructuras octaédricas de  $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  donde se observa como los Fosfatos enlazan cadenas octaédricas del Vanadio en la dirección b, visto desde debajo de la dirección (100). (b, derecha) Cadena del compuesto  $\text{VPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . [121, 122]



**Figura 10.** Estructura de  $\text{VOHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  conformada por octaedros  $\text{VO}_6$  y tetraedros  $\text{PO}_4$ , las cuales forman cadenas dobles a lo largo del eje a. Estas cadenas dobles son enlazadas por puentes de hidrogeno. [123]



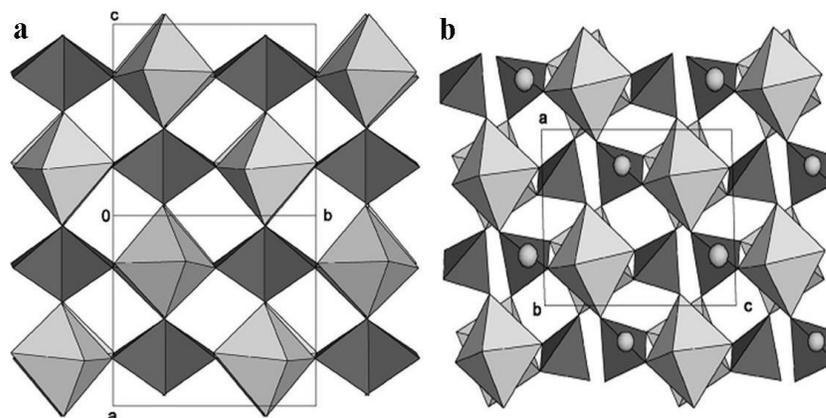
**Figura 11.** Estructura de distintos polimorfos de  $\text{VOPO}_4$ . Los colores azul y rojo representan V y O respectivamente. Tetraedro  $\text{PO}_4$  es mostrado en rosa.[124]

Los métodos de obtención de los fosfatos de vanadio son muy variados partiendo desde la ruta Sol-gel hasta sonosíntesis entre muchas otras más; algunas de ellas son expuestas en la tabla 2.

**Tabla 2.** Métodos más utilizados para la obtención Fosfatos de Vanadio.

Fosfato	Oxidación del Vanadio	Síntesis
VPO <sub>4</sub> /C[125]	III	Sol-gel
VPO <sub>4</sub> /C[7]	III	Hidrotermal
VPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O[122]	III	Hidrotermal
V <sub>1,23</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH) <sub>0,69</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0,31</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O[122]	III	Hidrotermal
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[126]	IV	Método dihidratado
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[127-130]	IV	Reflujo
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[131]	IV	Reducción y deshidratación
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[132]	IV	Reflujo con copolimero en solución.
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[133]	IV	Reflujo en medio orgánico
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[134]	IV	Reducción de VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[135]	IV	Hidrotermal
VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O[136]	IV	Solvotermal
VOPO <sub>4</sub> [137]	V	Método dihidratado
VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O[138, 139]	V	Reflujo
β-VOPO <sub>4</sub> [140]	V	Reacción de estado solido
δ-VOPO <sub>4</sub> y ε-VOPO <sub>4</sub> [140]	V	Calcinación de reactivos
VOPO <sub>4</sub> /PPY[141]	V	Relujo(Pirrol en presencia de Etanol)
VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O[142]	V	Hidrotermal
α- VOPO <sub>4</sub> [143]	V	Deshidratación de VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
δ- VOPO <sub>4</sub> [143]	V	Deshidratación de VOHPO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O
VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O[144]	V	Sonosíntesis

J. T. Vaughey et al. vía ruta hidrotermal lograron sintetizar dos fosfatos de vanadio, el primero de ellos fue  $VPO_4 \cdot H_2O$  monoclinico (con estado de oxidación +3) por otra parte el segundo tetragonal con la formula  $V_{1.23} (PO_4) (OH)_{0.69} (H_2O)_{0.31} \cdot 0.33 H_2O$ . Utilizando como reactivos  $V_2O_5$ ,  $H_3PO_4$  e hidróxido de tetrametilamonio ambos a diferentes concentraciones. En base a sus experimentos concluyeron que un ligero incremento en las concentraciones de vanadio en solución favorece la fase tetragonal.[122] En otra publicación D.Fratzky et al. utilizando pentóxido de vanadio y  $H_3PO_4$  como precursores obtuvieron  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ . El precursor resultante se sometió a calcinación bajo el flujo de una mezcla de isobutanol/aire dando como resultado al compuesto  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  (con estado de oxidación +4).[123] Por otra parte Benabdelouahab et. al al eliminar las moléculas de agua y oxidando el V+4 a V+5 por calcinación a distintas temperaturas de diferentes precursores como  $VOHPO_4 \cdot H_2O$ ,  $(VO)_2P_2O_7$ , e incluso del mismo  $VOPO_4 \cdot H_2O$  obtuvieron distintas fases de  $VOPO_4$  con estado de oxidación +5. Sus resultados Raman obtenidos mostraron cinco formas alotrópicas de  $VOPO_4$  con estructuras tetraédricas de  $PO_4$  y octaédricas distorsionadas de  $VO_6$  existiendo entre ellas planos intersticiales, las cuales permiten el movimiento de moléculas de agua e interacciones con enlaces  $V=O$  sin ninguna modificación estructural dentro de las capas. [145]



**Figura 12.**(a)Estructura  $\epsilon$  - $VOPO_4$  a lo largo de cadenas octaédricas.(b)Intercalación de iones Li en la estructura cristalina del material.[146]

Finalmente Y. Song et al. investigaron la fase  $\epsilon$ -VOPO<sub>4</sub>, a partir de reactivos con forma monocíclica y tetragonal de H<sub>2</sub>VOPO<sub>4</sub> por de-intercalación electroquímica. Encontraron que la estructura cristalina de este fosfato está conformada principalmente por cadenas octaédricas, las cuales poseen canales vacíos en la dirección paralela al eje C y túneles Zigzag a lo largo de la dirección 101 como se aprecia en la figura 12a. Al ser caracterizada electroquímicamente bajo una solución de LiPF<sub>6</sub> mostró intercalaciones reversibles de protones de litio; como lo ilustra la figura 12b. Ellos proponen que ocurre la siguiente reacción  $H_2VOPO_4 \rightarrow \epsilon\text{-VOPO}_4 \rightarrow \alpha\text{-LiVOPO}$ , la intercalación del ion Li puede observarse en [146] El presente fenómeno de intercalación de iones no se limita solo a este material, puede presentarse en muchos otros con estructuras cristalinas similares. Por lo tanto no se descarta que en un futuro dicho mecanismo pueda ser aprovechado por nuevos dispositivos como lo es en los capacitores electroquímicos.

### **1.3 Hipótesis**

La síntesis y evaluación de los fosfatos de vanadio nanoestructurados como un material novedoso en la preparación de electrodos para capacitores electroquímicos; el cual permitirá mejorar las propiedades eléctricas como la energía y potencia específica en dispositivos con base a almacenamiento electroquímico.

### **1.3 Objetivo General**

Sintetizar y caracterizar VOHPO<sub>4</sub> y VOPO<sub>4</sub> con estados de oxidación IV y V respectivamente. La caracterización se llevará a cabo por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier y Voltamperometría Cíclica, con la finalidad de determinar si efectivamente son buenos candidatos en la preparación de CEs.

## Capítulo 2

### 2. Materiales y Métodos

#### 2.1 Síntesis de Fosfatos de Vanadio

El surfactante utilizado fue Dodecilsulfato de Sodio (SDS), con una pureza mayor al 98%. El Sulfato de Vanadio ( $\text{VOSO}_4$ ) se usó como precursor del Vanadio, mientras que el agente precipitante fue Fosfato Dibásico de Potasio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ). Todos los reactivos fueron comprados a la compañía de químicos Sigma Aldrich®. Adicionalmente, se realizaron síntesis de fosfatos de vanadio sin surfactante para determinar el efecto de éste en la morfología y tamaño de las nanopartículas.

#### 2.2 Síntesis de Fosfatos de Vanadio.

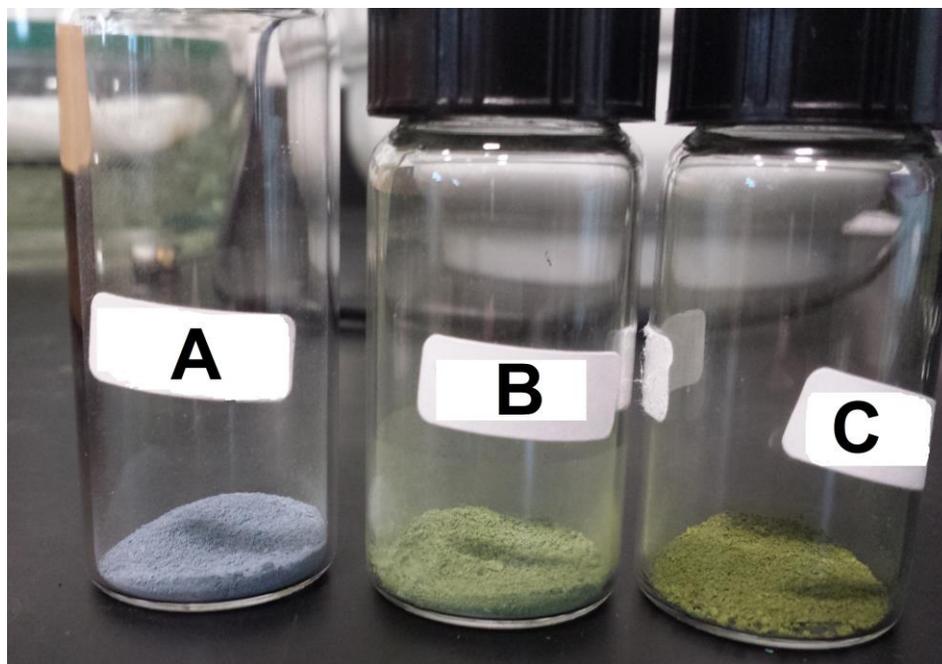
La síntesis para los fosfatos de vanadio consistió en disolver el surfactante (SDS) en agua, una vez disuelto se agregó el precursor de Vanadio ( $\text{VOSO}_4$ ), una vez obtenida una solución homogénea se procedió a añadir el agente precipitante ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) a razón de 0.1 ml/ 5s; todo esto bajo constante agitación magnética en un sistema a reflujo. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 3 y 4. Finalmente, los fosfatos fueron lavados con agua desionizada y acetona mediante filtración por vacío y fueron dejados secar por un día a temperatura ambiente. Los productos sólidos obtenidos fueron pulverizados y almacenados en viales (figura 13).

**Tabla 3.** Condiciones de síntesis para fosfatos de vanadio con SDS.

<b>Experimento</b>	<b>Relación Molar SDS/VOSO<sub>4</sub></b>	<b>Relación Molar VOSO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	<b>Tiempo de Reacción (Horas)</b>	<b>Temperatura de Reacción (°C)</b>
<b>VP1-2H</b>	5	1	2	70
<b>VP1-6H</b>	5	1	6	70
<b>VP1-24H</b>	5	1	24	70

**Tabla 4.** Condiciones de síntesis para fosfatos de vanadio sin SDS.

<b>Experimento</b>	<b>Relación Molar VOSO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	<b>Tiempo de Reacción (Horas)</b>	<b>Temperatura de Reacción (°C)</b>
<b>VP1-2H</b>	1	2	70
<b>VP1-6H</b>	1	6	70
<b>VP1-24H</b>	1	24	70



**Figura 13.** Fotografía de Fosfatos de Vanadio A) VP1-2H, B) VP1-6H C)VP1-24H.

## **2.3 Caracterización de Fosfatos.**

Los productos resultantes de la síntesis de los fosfatos de Vanadio fueron caracterizados por cuatro técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y finalmente por Voltamperometría Cíclica (VC). Las siguientes subsecciones detallan las condiciones en las que fueron efectuados los análisis.

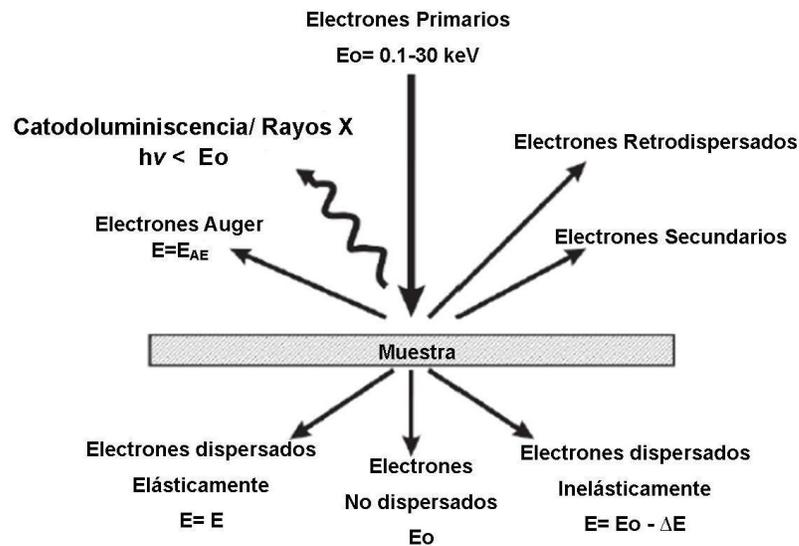
### **2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una de las técnicas más ampliamente usadas en la caracterización de nanomateriales y nanoestructuras. Su resolución se aproxima a unos cuantos nanómetros, y los instrumentos pueden operar a magnificaciones que son fácilmente ajustables de 10 hasta más de 300 000. Además de brindar de información topográfica como lo hacen los microscopios, también es capaz de proporcionar información de la composición química cercana a la superficie.

Las imágenes de un MEB pueden ser producidas a partir de variaciones en la intensidad de electrones secundarios o retrodispersados provenientes de la muestra a analizar, o

bien a través de la emisión de rayos X producida por colisiones inelásticas del rayo primario con la nube electrónica del material. Bajo el mismo principio en que la luz es refractada y enfocada por lentes ópticos, el electrón debido a su carga negativa puede ser enfocado ya sea mediante un campo magnético o un campo eléctrico; como sucede con la radiación electromagnética visible.

En un típico MEB, los electrones son emitidos por una fuente de cátodo incandescente, una vez acelerados hacia unas rejillas con carga positiva; ya sea a través de lentes electrostáticas o de campos magnéticos, resultara en un haz enfocado tan fino de alrededor de unos 5nm con una energía que oscila entre los cientos a 50 keV, el cual realizara un “barrido” de toda la superficie de la muestra mediante bobinas de deflexión. Previo al “barrido”, la muestra es colocada sobre una finísima película delgada para minimizar la dispersión de los electrones a medida que pasan a través de ella.



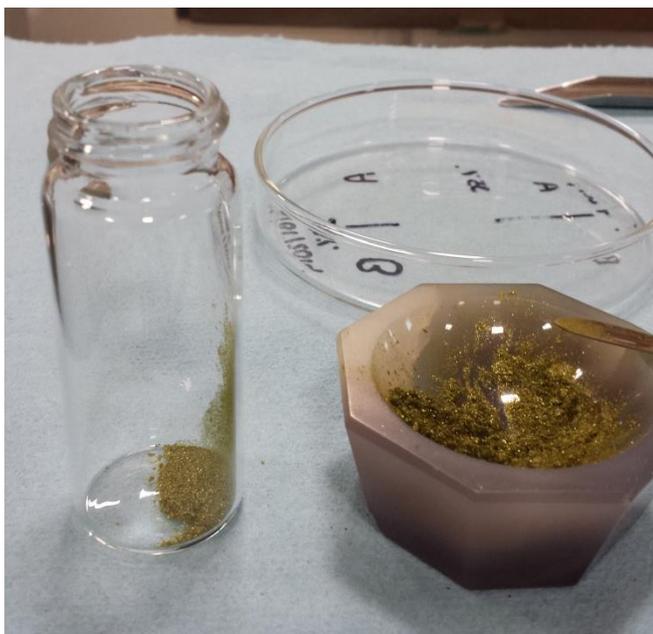
**Figura 14.** Distintos tipos de electrones y radiación electromagnética producida cuando un electrón de alta energía choca contra la muestra.

Dependiendo del espesor y la composición del objetivo, el rayo de electrones experimentara distintos fenómenos en función de la posición de incidencia; ilustrados en la figura 14. Dando lugar a varias técnicas de obtención de información: imágenes producidas por electrones secundarios, imágenes por electrones retrodispersados y mapeo elemental de rayos X. Estas radiaciones son detectadas y analizadas por distintos

aditamentos que son colocados dentro del microscopio para su posterior análisis. [147]  
[148]

### 2.3.2 Metodología para caracterización MEB.

El análisis morfológico estructural y superficial de los fosfatos de vanadio será realizado por microscopía electrónica de barrido. Las muestras utilizadas para este estudio fueron preparadas de la siguiente manera: Cada una de las muestras fueron pulverizadas mediante mortero de Agata (figura 15) hasta obtener un polvo fino. Un portamuestras metálico fue recubierto con cinta de carbón posteriormente se dejó caer sobre este una mínima cantidad de polvo del material a analizar; lo mismo se hizo para cada una de las muestras restantes. Se utilizó un microscopio marca FEI Nova NanoSEM, a un voltaje de aceleración de 10 kV con un spot ajustado a 4.0. De esta forma se procedió a la caracterización superficial de los experimentos mediante la técnica de electrones secundarios.



**Figura 15.** Muestra pulverizada antes de ser caracterizada.

### **2.3.3 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).**

El análisis de materiales por espectrometría de infrarrojo se basa en el principio de movimiento constante de vibración y rotación que presentan los enlaces de los átomos en las moléculas. Las longitudes de onda que se emplean en esta técnica de caracterización van desde 0.78  $\mu\text{m}$  hasta los 1000  $\mu\text{m}$ , rango que comprende el espectro infrarrojo.

El proceso de absorción de un compuesto a analizar ocurrirá cuando la frecuencia de la radiación absorbida coincidirá con la frecuencia de la vibración molecular. Debido a la poca cantidad energética presente en la radiación infrarroja, esta se ve limitada en gran parte a especies moleculares para las cuales solo existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados de vibración y rotación. Por tal motivo, la radiación infrarroja no posee la energía suficiente para producir los tipos de transiciones electrónicas que se producen por medio de radiación visible y ultravioleta.

Hay que aclarar que para que se presente el fenómeno de absorción, la molécula deberá experimentar un cambio neto en su momento dipolar ya sea cuando vibre o cuando gire. Solo bajo estas circunstancias el campo eléctrico proveniente de la radiación, podrá interactuar con la molécula. Por ejemplo, la molécula de HCl al presentar una distribución de carga asimétrica se dice que posee un momento dipolar, el cual está determinado por la distancia entre sus dos centros de carga y la diferencia de magnitud entre estas. La vibración de la molécula de HCl, producirá una fluctuación en su momento dipolar, por consiguiente se establecerá un campo el cual interactuará con el campo eléctrico asociado proveniente de la radiación. Al momento de que coincida exactamente la frecuencia de vibración natural de la molécula con la frecuencia procedente de la radiación se producirá la absorción, produciendo un cambio en la amplitud de la vibración molecular. Caso contrario, al no presentarse un cambio en el momento dipolar neto de una molécula no se llevara a cabo la absorción de radiación infrarroja; como ocurre en las especies homonucleares. [149]

En base a estos principios nos es posible deducir hasta cierto punto la presencia de ciertos grupos funcionales presentes en los compuestos a analizar. Por ejemplo, nos permitió observar si el surfactante fue eliminado de los fosfatos de vanadio, ya que al ser

una molécula orgánica, presenta señales características ocasionadas por cadenas alifáticas y grupos polares del surfactante. Del mismo modo se pretende observar la señal metal-oxígeno-fosforo característica de los fosfatos de metales de transición.

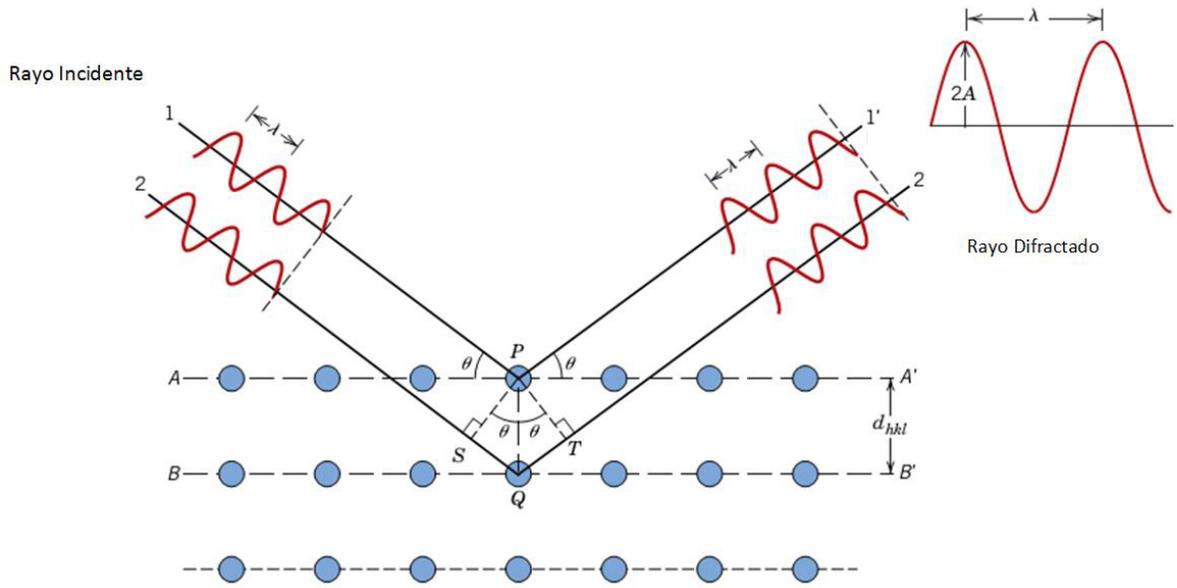
#### **2.3.4 Metodología para caracterización por FTIR.**

Las muestras para el FTIR se prepararon utilizando KBr mezclado homogéneamente con los fosfatos en polvo, con una relación de 1:20 (Muestra:KBr) utilizando un Mortero de Agata para una mejor distribución. Seguido por una compresión mecánica en los polvos para producir la pastilla. Los análisis se realizaron en un equipo Perkin Elmer, Paragon 1000PC; el cual efectuó barridos de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  de número de onda.

#### **2.3.5 Difracción de Rayos X (DRX).**

Gracias a investigaciones del fenómeno de difracción, producido por la interacción de rayos X con la materia, hemos podido comprender mucho respecto al ordenamiento atómico en los sólidos. Esta técnica analítica es usada primordialmente para la identificación de fases en los materiales cristalinos. [11]

Los rayos X son generados en un tubo de rayos catódicos por calentamiento de un filamento usualmente Cu, Fe, Mo o Cr para producir electrones. Posteriormente son acelerados a un objetivo aplicando un voltaje, cuando los electrones tienen la suficiente energía para desalojar los electrones de las capas inferiores del material objetivo, un espectro característico de rayos X es producido; siendo los más comunes  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ . Este espectro es después filtrado para producir radiación monocromática, una vez colimado y concentrado es dirigido hacia el material a analizar. Los rayos X atravesarán la superficie de la muestra, permitiendo que el vector eléctrico de la radiación interactúe con los electrones de los átomos de la materia. Como es mostrado en la figura 16, cuando los rayos X sean difundidos por el entorno ordenado en el cristal, se presentará la difracción. [149]



**Figura 16.** Ilustración del fenómeno de difracción de rayos X en un cristal.

La difracción únicamente ocurre cuando una onda se encuentra con una serie de objetos con espaciamiento regular entre ellos, además debe poseer separaciones que sean comparables en magnitud a la longitud de la onda incidente, adicionalmente debe satisfacer la ley de Bragg (ecuación 5). Puede decirse que la difracción es la consecuencia de la “dispersión específica” entre dos o más ondas que han sido dispersadas constructivamente por obstáculos; lo cual permite que sean reforzadas unas con otras. Hay que aclarar que para todos los demás casos los ángulos simplemente no difractaran. [149]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de una radiación electromagnética ( $\lambda$ ) con el ángulo de difracción ( $\theta$ ) y los parámetros de red de una muestra cristalina ( $d$ ). Los ángulos difractados son entonces detectados, procesados y contados. Las posibles direcciones de difracción de los parámetros de red son encontradas mediante la exploración de la muestra a través de una gama de ángulos; generalmente  $2\theta$ .

Bajo este principio es como se obtiene un patrón característico de la sustancia analizada, al cual se le conoce como difractograma.[11] De esta manera es posible identificar por comparación las sustancias siempre y cuando presenten cierto grado de cristalinidad. Por lo general se utilizan patrones de difracción de polvo (PDF por sus siglas en inglés) ya estandarizados por la organización “International Centre for Diffraction Data” (ICDD) anteriormente nombrada “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS).

### 2.3.6 Metodología para caracterización DRX.

La estructura cristalina de los experimentos fueron analizados mediante difracción de rayos X usando un difractómetro Empyrean PANalytical. El cual emplea radiación monocromática  $\text{CuK}_\alpha$  con longitud de onda  $1.5406 \text{ \AA}$  operado a  $45\text{kV}$  y  $40 \text{ mA}$ , un rango de exploración ( $2\theta$ ) de  $10\text{-}100^\circ$  con una velocidad de barrido de  $.005^\circ\text{s}^{-1}$ . Los difractogramas generados serán comparados con los patrones de difracción ICDD ya existentes.

### 2.3.7 Voltamperometría Cíclica (VC).

La técnica de Voltamperometría cíclica consiste en aplicar un diferencial de potencial en un pequeño electrodo de trabajo, el cual es cargado linealmente con el tiempo comenzando a partir de un potencial donde no ocurran reacciones en el electrodo, y posteriormente es movido a potenciales donde se presente la reducción u oxidación de un soluto. Los electrolitos viajarán hacia la superficie de los electrodos como muestra la figura 17, obviamente en ausencia de transferencia de masa y de reacciones químicas.

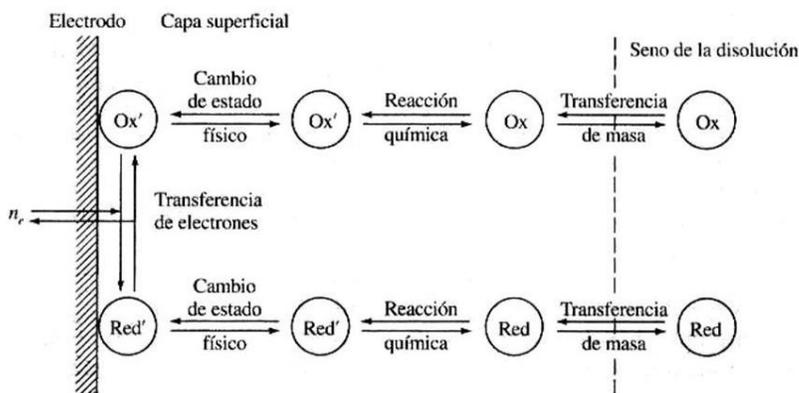
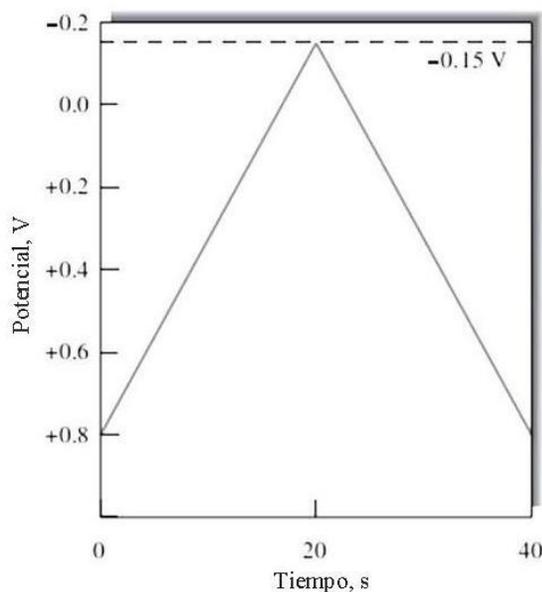


Figura 17. Etapas del proceso electroquímico.

La señal de excitación tendrá una forma de onda triangular; similar a la figura 18, seguido por una variación lineal con magnitudes máximas y mínimas (+0.8 V a -0.15 V para este caso), posteriormente el sentido del potencial es invertido volviendo a su valor original (+0.8 V); estos voltajes son llamados potenciales de inversión.

La escala de tiempo del experimento, es controlado por la velocidad en que son enviados los pulsos al electrodo y es normalmente conocida como “velocidad de barrido”, esta velocidad es un factor determinante en los capacitores electroquímicos ya que de ser muy alta puede no generarse un comportamiento pseudocapacitivo. Una vez que la dirección del barrido lineal es invertida, las reacciones intermedias y productos formados son detectados. A menudo este procedimiento es repetido a lo largo de varios cientos de ciclos. En base a ello podemos observar que tan estable es el comportamiento del material a analizar; de acuerdo a la tolerancia de ciclos carga-descarga que presente.



**Figura 18.** Señal de excitación (Potencial, V) comúnmente usada en voltamperometría cíclica.

Esta técnica se ha vuelto extremadamente popular en la investigación electroquímica debido a que puede proveer de información útil sobre reacciones redox de una forma en la cual es fácilmente obtenida e interpretada. Los electrodos que se utilizan con mayor

frecuencia son electrodos de platino, electrodos de película de mercurio para potenciales negativo; más recientemente los nanotubos de carbono han tenido gran aceptación como electrodos de trabajo entre otros. [149] [150]

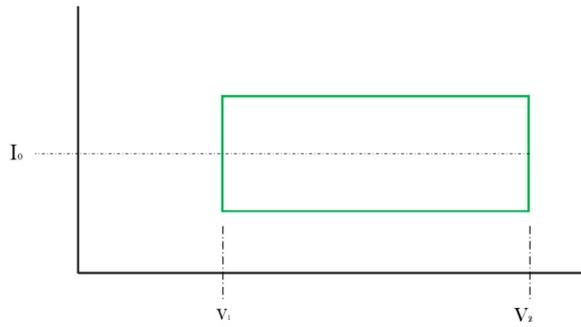
La voltamperometría cíclica es un método simple y directo para medir el área de potencial de operación en los capacitores electroquímicos o mejor conocida como “ventana de potencial”; es decir cuando las reacciones oxido-reducción que ocurren en ellos son estables. Finalmente, la curva corriente-voltaje generada durante el experimento es llamada voltamperograma.

### **2.3.8 Comportamiento de un capacitor electroquímico y de una batería por voltamperometría.**

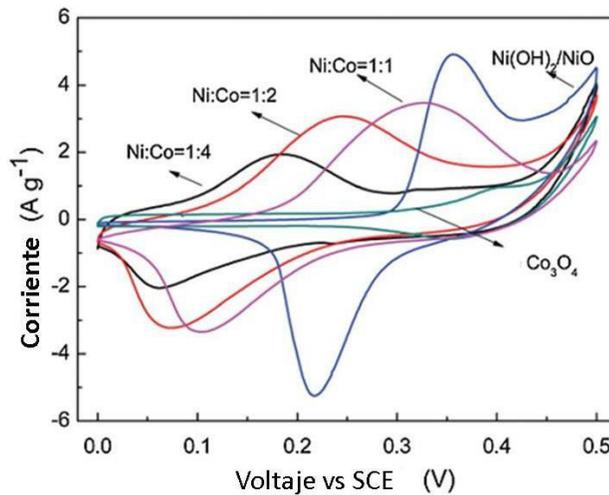
Cuando un capacitor es sometido a varios ciclos lineales de potencial que cambian con el tiempo, a razón de  $dV/dt=s$  es generada una corriente en respuesta a este potencial  $\pm I=C (\pm s)$  ésta corriente puede ser causada por la doble capa eléctrica y en otros, por un proceso farádico. Debido a esta naturaleza, la voltamperometría provee de un método conveniente para la caracterización de los capacitores electroquímicos. Bajo estas condiciones donde la respuesta es reversible a barridos positivos y negativos, el voltamperograma resultante como el mostrado en la figura 19 vendría siendo una imagen tipo espejo de la zona positiva de potencial contra la zona negativa de su contraparte; o por lo menos presentara alto grado de simetría. Hay que recordar que la forma de la curva dependerá del mecanismo para almacenar la carga, el potencial aplicado y las velocidades de los procesos involucrados. En cuanto a la capacitancia específica, esta puede ser estimada calculando el área debajo de una de las curvas (carga o descarga) de  $I$  vs  $V$  como muestra la ecuación 6:

$$C(F/g) = \frac{\int I dt}{m\Delta V} = \frac{Q}{m\Delta V} \quad (6)$$

Donde “ $I$ ” es la corriente en amperios, “ $\Delta V$ ” es el potencial aplicado en voltios, “ $Q$ ” es la carga almacenada en coloumbs y “ $m$ ” es la masa del material activo en gramos.



**Figura 19.** Voltamperograma de un capacitor electroquímico ideal.



**Figura 20.** Voltamperometrias cíclicas de  $\text{Ni(OH)}_2$  y diferentes óxidos dopados con cobalto.[151]

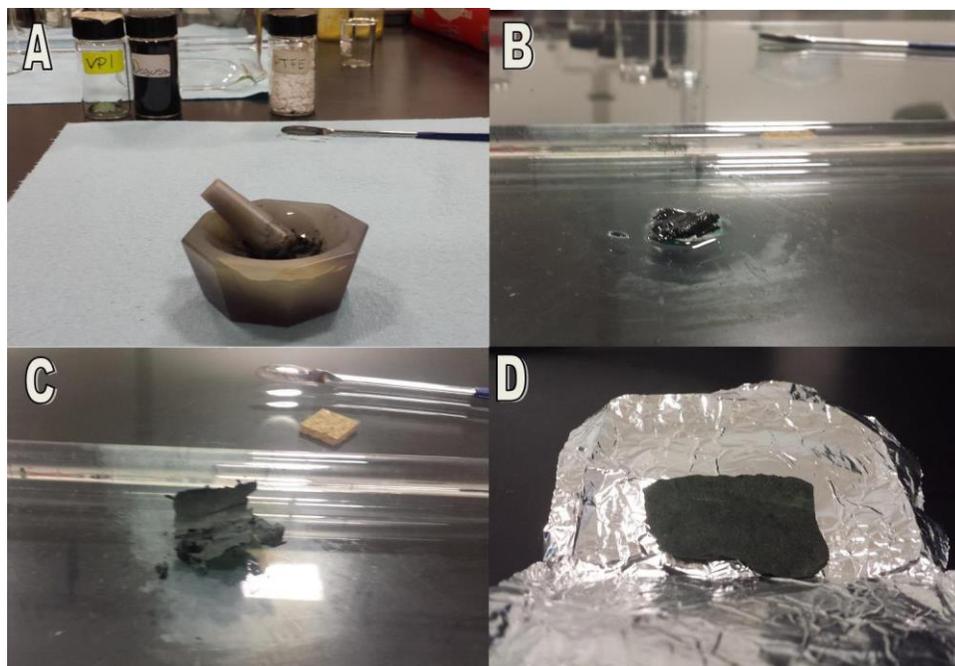
En contraste las reacciones redox para ilustradas en la figura 20 son raramente reversibles en este sentido, y requieren de un rango de potencial substancialmente diferente para oxidar el material activo comparado con aquel para su reducción. Por lo tanto, el voltamperograma resultante será asimétrico y no manifestara imágenes tipo espejo como sucede en un comportamiento capacitivo.[152] Dicho de otra forma, si la curva no es simétrica el material no poseerá comportamiento pseudocapacitivo.

### **2.3.9 Caracterización Electroquímica de los Fosfatos de Vanadio.**

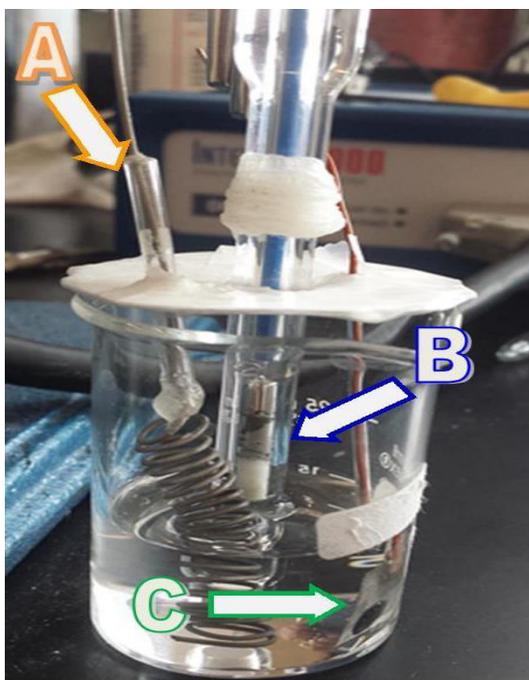
Para determinar si los nanomateriales sintetizados tienen un uso potencial como electrodos en capacitores electroquímicos, se determinó la ventana de potencial (voltaje de operación), la capacitancia y el efecto de la velocidad de barrido. Para los fosfatos de vanadio se utilizó  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  (Sigma-Aldrich) como electrolito con un pH = 7. En medio ácido con pH 1 se utilizó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Sigma-Aldrich). Todos los electrolitos se prepararon con una concentración de 1M.

### **2.3.10 Preparación de los Electroodos.**

Los electrodos se prepararon como materiales compósitos del fosfato de vanadio de interés, carbón conductor con  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  y Politetrafluoroetileno (PTFE, suspensión al 60%w, Aldrich). La composición en peso utilizada fue: 80%, 15% y 5% del fosfato de vanadio, carbón conductor y PTFE. Una vez mezclados los materiales se agregaron gotas de acetona para obtener una mezcla “pastosa” y después se pasó un rodillo sobre la mezcla para obtener películas con un espesor entre 80 y 100  $\mu\text{m}$ ; procedimiento ilustrado en figura 21. Las películas se colocaron sobre una malla de acero inoxidable con un tamaño de poro de 104  $\mu\text{m}$ , que sirve como soporte. El área del electrodo es de  $0.28\text{cm}^2$ . Los electrodos fueron ensamblados en una celda de tres electrodos (figura 22), utilizando como electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  y  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  para pH 7 y pH = 1 respectivamente.



**Figura 21.** Preparación de Electrodo de Trabajo. (A) Mezcla de material activo, carbón conductor y PTFE (80%,15% y 5% respectivamente), (B) Gotas de acetona previo al rolado de película, (C) Rolado de la película y (D) película formada con espesor de 80-100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 22.** Celda electroquímica compuesta por el contrario electrodo (A), electrodo de referencia (B) y electrodo de trabajo (C).

### 2.3.11 Metodología para caracterización por VC.

Para efectuar los análisis de Voltamperometría Cíclica se empleó un potenciostato marca Gamry PC4/759. En los mencionados análisis se estudió el efecto de la velocidad de barrido en respuesta a la pseudocapacitancia de los nanomateriales sintetizados. Una vez establecida la ventana de potencial, al sistema es sometido a varios ciclos de carga-descarga para evaluar su comportamiento electroquímico así como su estabilidad electroquímica. Se toma siempre el tercer ciclo para calcular la capacitancia y determinar si el comportamiento del material es pseudocapacitivo.

Para calcular la capacitancia se hace uso de la ecuación (6). Donde la carga es obtenida integrando el área debajo de una de las curvas del voltamperograma (región catódica o anódica). Además, se estudió el efecto de electrolitos en medios ácidos y uno neutro. Por último la masa considerada es sólo del material activo (el 80% de la masa del electrodo fabricado).

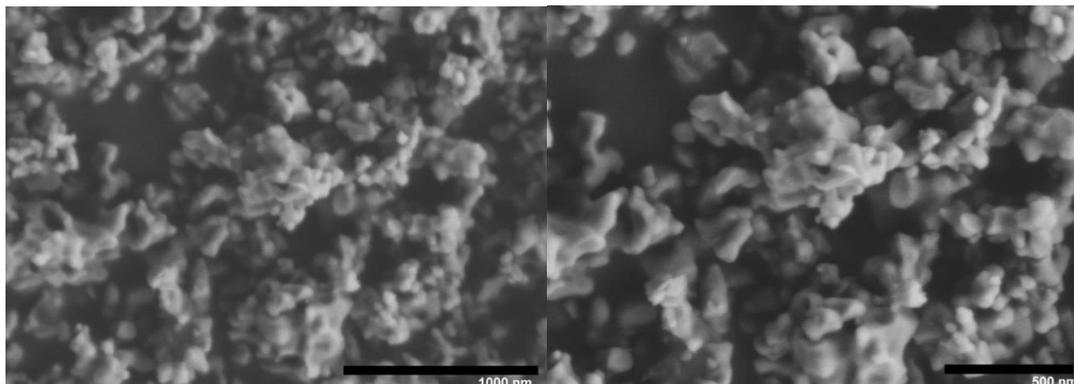
## Capítulo 3

### 3. Análisis y Discusión de Resultados

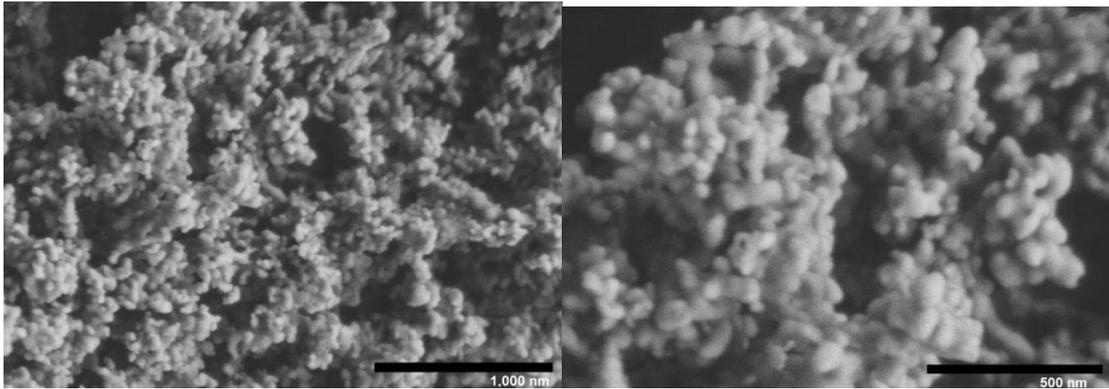
A continuación se exponen los resultados experimentales de los fosfatos de Vanadio con y sin surfactante durante su síntesis a dos, seis y veinticuatro horas de reacción. Las caracterizaciones empleadas fueron Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y Voltamperometría Cíclica (VC). La descripción detallada de la metodología utilizada en la preparación de las muestras puede encontrarse en el capítulo 2.

#### 3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

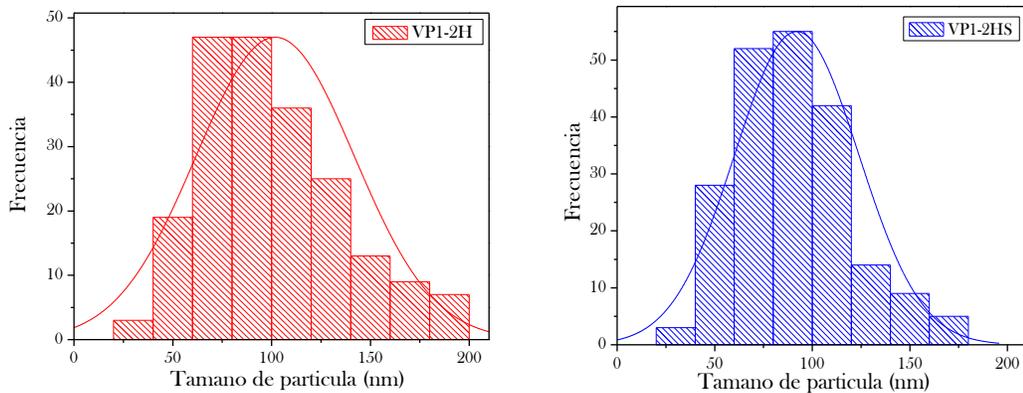
La morfología resultante de los experimentos a dos horas con y sin surfactante VP1-2H y VP1-2HS respectivamente, se muestra en las figuras 23 y 24. La síntesis resultó en la formación de nanopartículas esféricas, un histograma de esta muestra (figura 25) permitió determinar un tamaño máximo promedio de entre 60 a 100 nm y 80 a 100 nm respectivamente.



**Figura 23.** Nanopartículas del experimento VP1-2H, con tamaño promedio de 60 a 100nm.



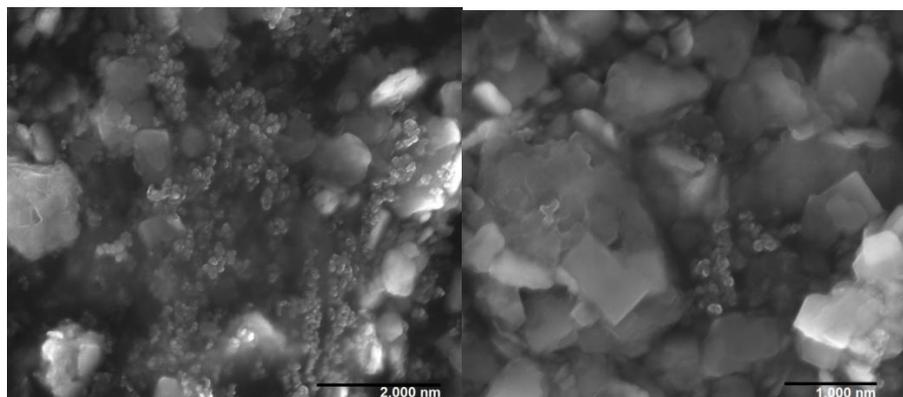
**Figura 24.** Nanopartículas del experimento VP1-2HS, con tamaño promedio de 80 a 100 nm.



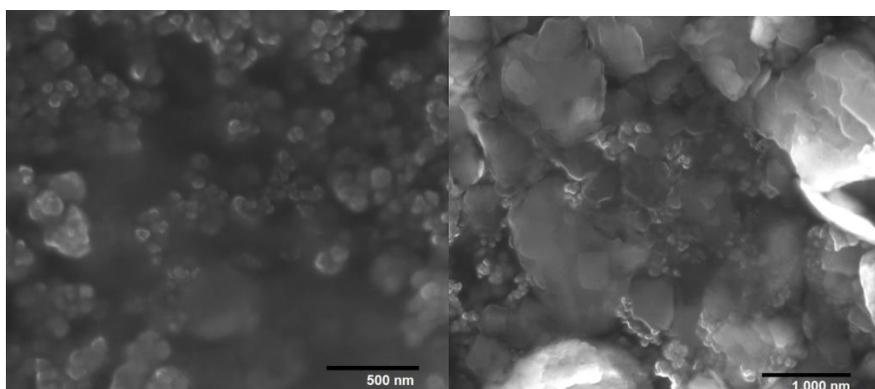
**Figura 25.** Comparación de tamaño de partícula síntesis con surfactante (VP1-2H izquierda) con síntesis sin surfactante (derecha VP1-2HS). Tiempo de reacción 2 horas conteo 210 partículas.

Es bien sabido que los tiempos de reacción y la presencia de surfactante son factores claves durante la síntesis de nanoestructuras. [1, 2] Por consiguiente, se procedió a analizar las muestras a seis horas de síntesis (véase figuras 26 y 27); observándose la presencia de estructuras tipo lamelar. Nuevamente se realizó un histograma de estas dos muestras (figura 28), el cual mostro un longitud promedio de 100 a 200 nm para el experimento VP1-6H (síntesis con surfactante) y de 400-500 nm para VP1-6HS (síntesis

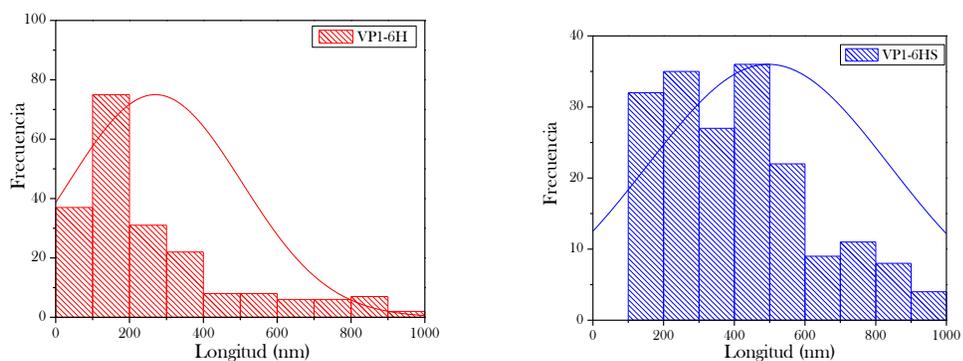
sin surfactante). Sin embargo, aún siguen encontrándose nanopartículas aglomeradas en el material.



**Figura 26.** Imágenes MEB del experimento VP1-6H, la cual presenta estructuras lamelares con longitudes de entre 100-200 nm.

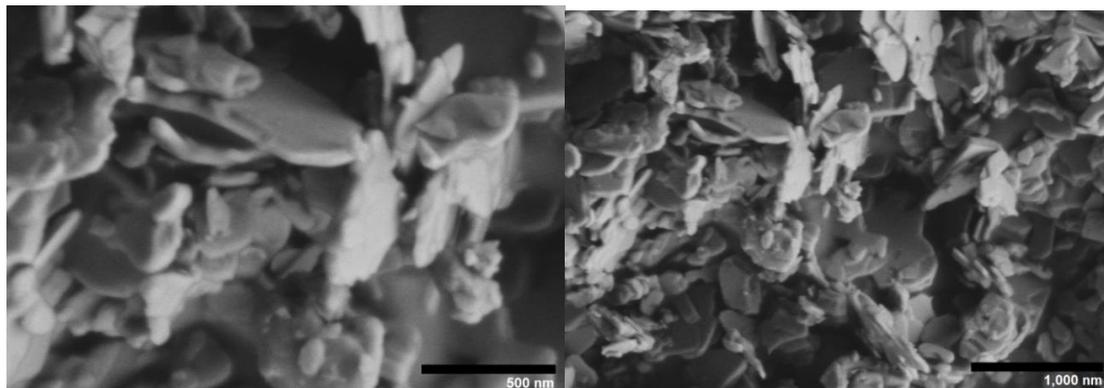


**Figura 27.** Imágenes MEB del experimento VP1-6HS, la cual presenta estructuras lamelares con longitudes de entre 400-500 nm.

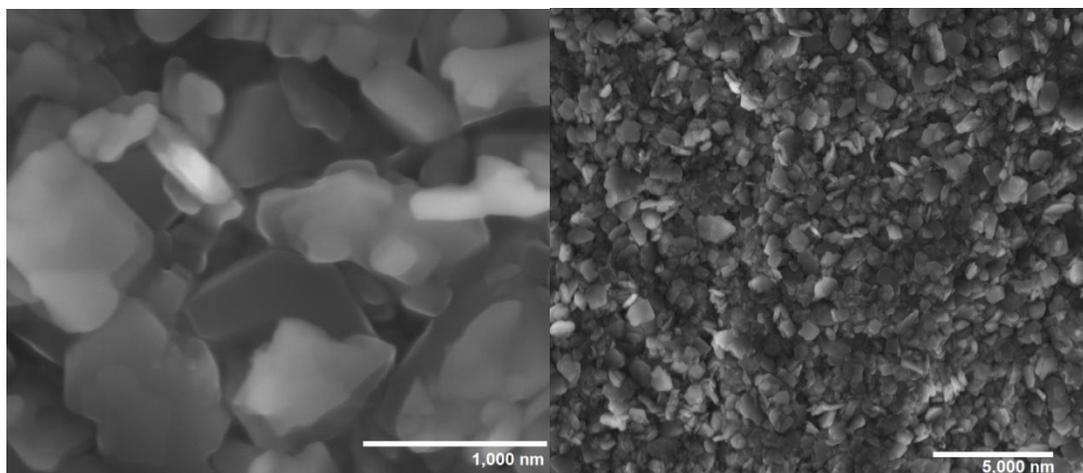


**Figura 28.** Comparación de tamaño de partícula síntesis con surfactante (VP1-6H izquierda) con síntesis sin surfactante (derecha VP1-6HS). Tiempo de reacción 6 horas conteo 203 partículas.

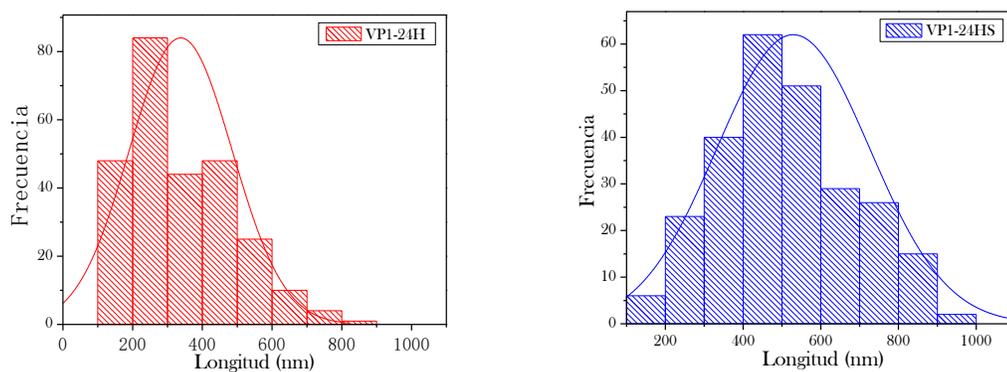
Finalmente, a veinticuatro horas de síntesis la morfología es completamente transformada a placas apiladas unas con otras (figuras 29 y 30), con un tamaño promedio de 200 a 300 nm para VP1-24H (síntesis con surfactante) y de 400-500 nm para VP1-24HS (síntesis sin surfactante) como lo muestran los histogramas de la figura 31.



**Figura 29.** Imágenes MEB del experimento VP1-24H, predominando una estructura lamelar con longitudes de entre 200-300 nm.



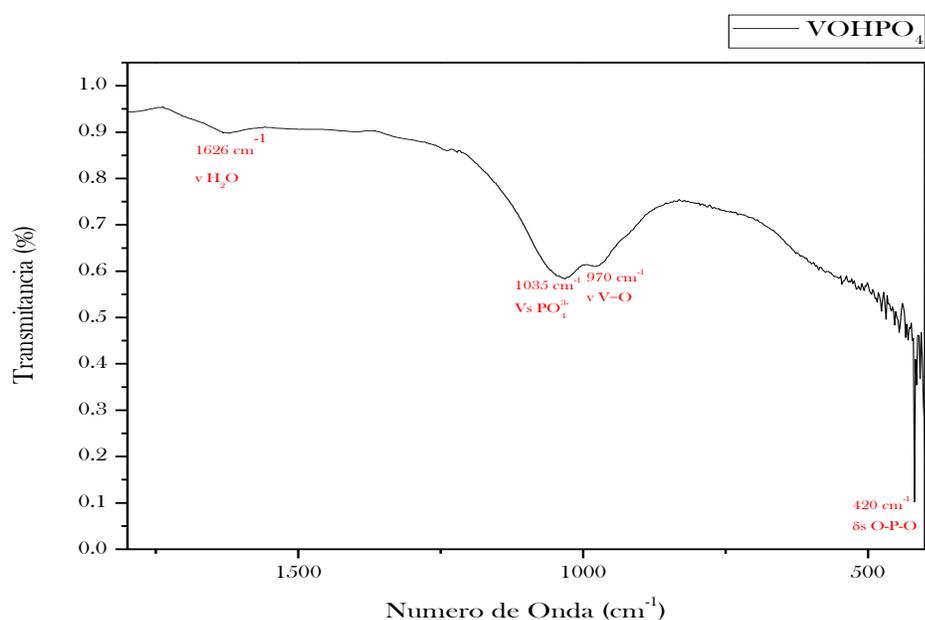
**Figura 30.** Imágenes MEB del experimento VP1-24H, predominando estructuras lamelares con longitudes de entre 400-500 nm.



**Figura 31.** Comparación de tamaño de partícula síntesis con surfactante (VP1-24H izquierda) con síntesis sin surfactante (derecha VP1-24HS). Tiempo de reacción 24 horas conteo 263 partículas.

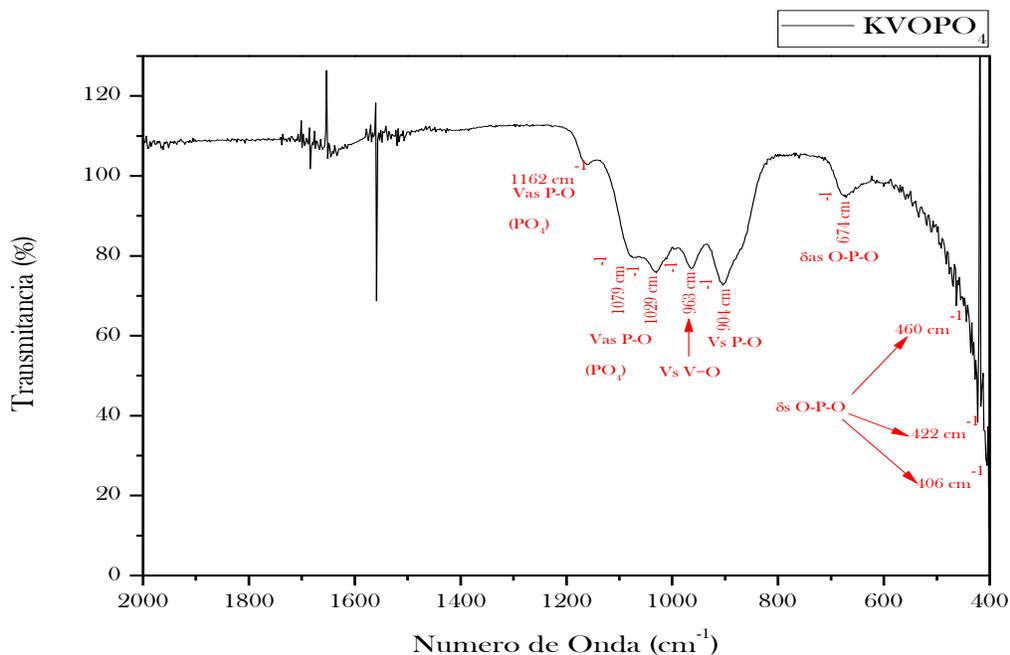
### 3.2 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

Las siguientes figuras muestran los distintos espectros infrarrojos de los fosfatos de vanadio a dos, seis y veinticuatro horas de reacción con sus bandas de vibración características:



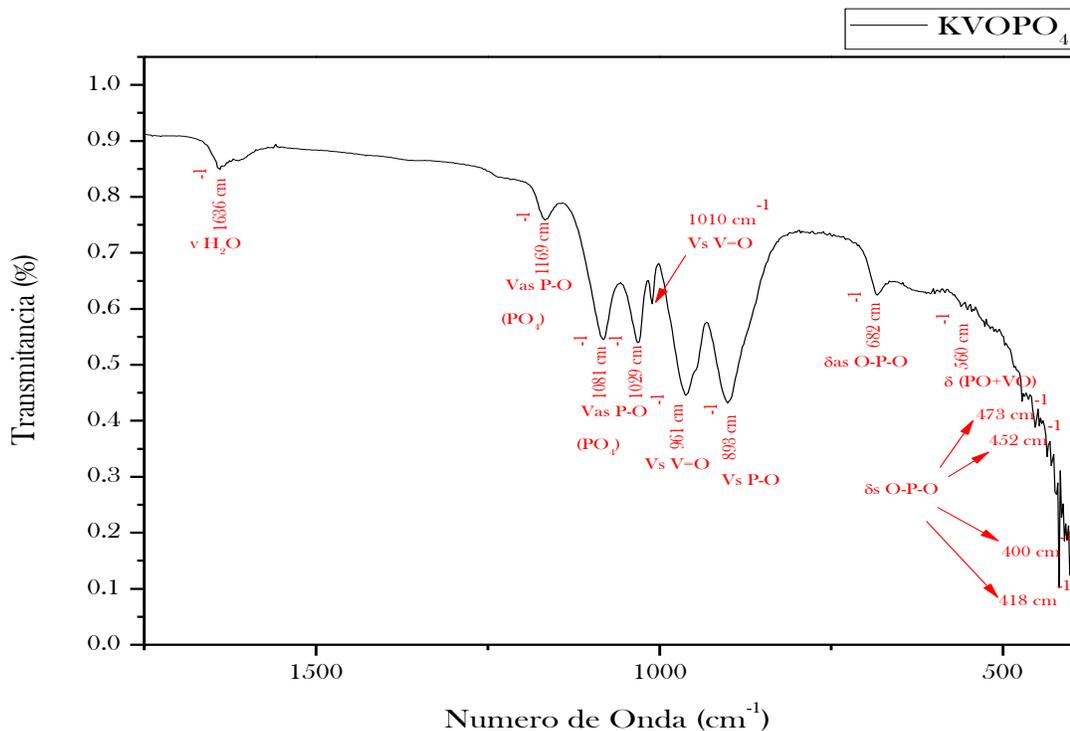
**Figura 32.** FTIR del experimento VP1-2H.

Como puede apreciarse el espectro infrarrojo del experimento VP1-2H (figura 32) posee una banda 420 cm<sup>-1</sup>, la cual pertenece al doblamiento simétrico del grupo funcional O-P-O.[3]Por otro lado las bandas 970,1035 y 1626 cm<sup>-1</sup> corresponden a modos vibracionales de los grupos V=O, [4] PO<sub>4</sub>[5] y H<sub>2</sub>O [6] respectivamente.



**Figura 33.** FTIR del experimento VP1-6H.

No obstante, el espectro infrarrojo del experimento a seis horas de reacción VP1-6H (figura 33) muestra una serie de bandas de doblamientos simétricos O-P-O comúnmente encontrados por debajo de los  $460\text{ cm}^{-1}$  de longitud de onda. La presencia de otro doblamiento esta vez asimétrico O-P-O, correspondiente a la banda  $674\text{ cm}^{-1}$ . [3] Además, los números de onda  $904$  y  $963\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a vibraciones simétricas P-O y V=O, [4, 5] los otros tres restantes son característicos del grupo fosfato  $\text{PO}_4$  siendo  $1029$ ,  $1079$  y  $1162\text{ cm}^{-1}$ . [5] Dichos grupos han sido previamente reportados para el compuesto  $\text{KVOPO}_4$  lo que nos da una presunción de que se trate de este.

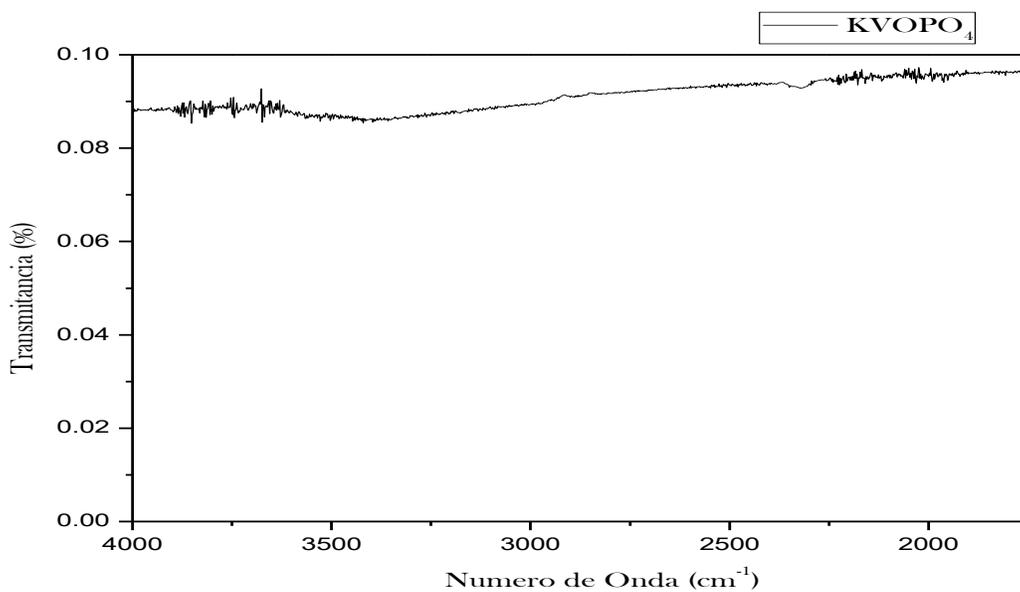
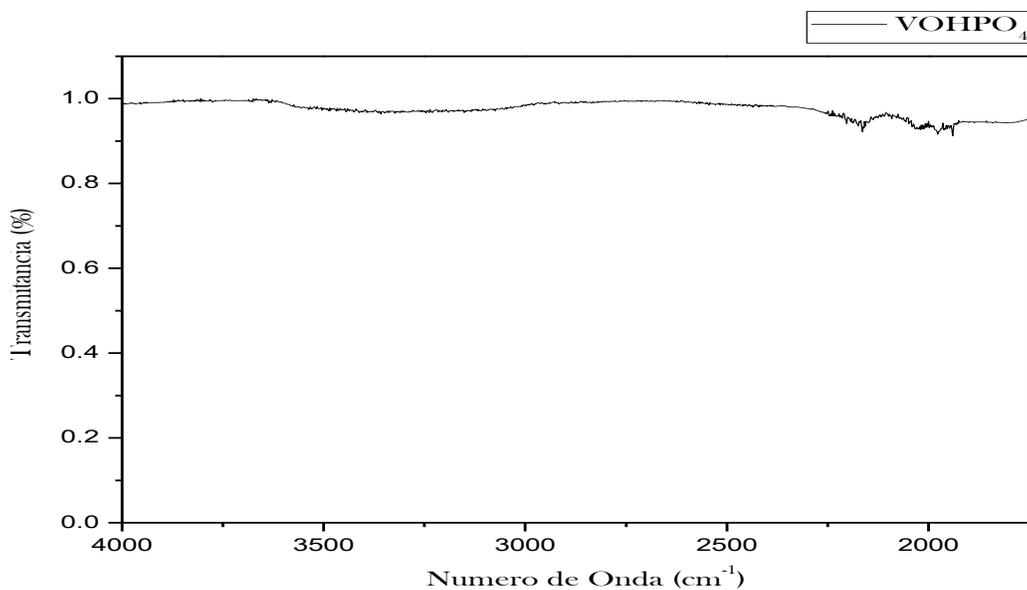


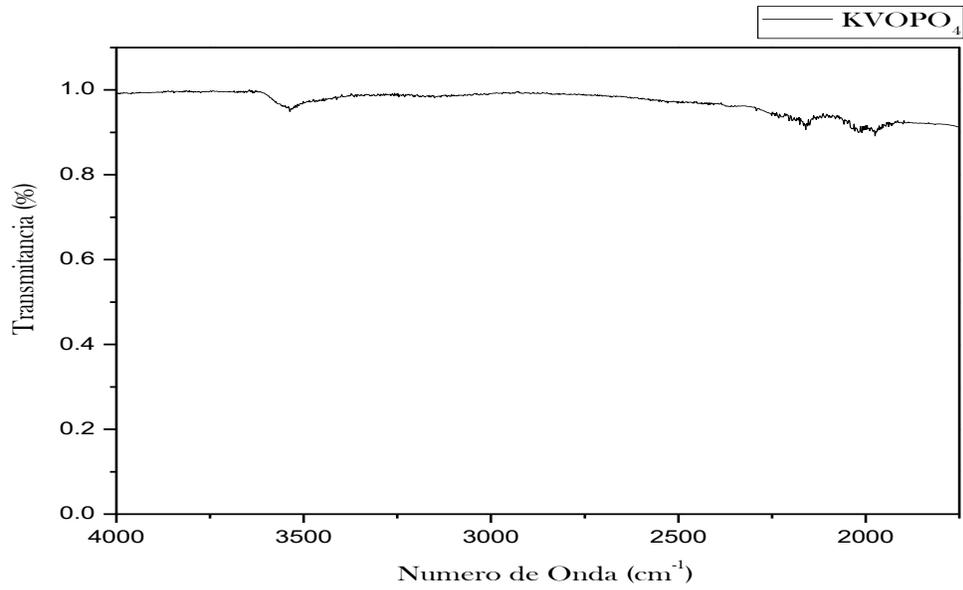
**Figura 34.** FTIR del experimento VP1-24H.

Por otra parte el espectro obtenido del experimento VP1-24H mostrado en la figura 34, ilustra las bandas y doblamientos vibracionales encontradas. Agrandes rasgos se puede apreciar una gran similitud al espectro del experimento VP1-6H. Solo que este espectro presenta ligeros corrimientos en la mayoría de sus números de onda. Por ejemplo, se puede apreciar los doblamientos simétricos en los números de ondas 473, 452, 418 y 400  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces O-P-O,[3] es más presenta otro doblamiento solo que este asimétrico en 682  $\text{cm}^{-1}$  del mismo enlace.[7] Y vibraciones simétricas en 893  $\text{cm}^{-1}$  para el grupo simétrico P-O.[4] No obstante los números de onda observados en 961 y 1010  $\text{cm}^{-1}$  son causados debido a vibraciones asimétricas de los enlaces dobles V=O.[4, 5] Al igual que el espectro del experimento VP1-6H se encontraron 3 números de onda característicos al grupo  $\text{PO}_4$  siendo 1029, 1081 y 1169  $\text{cm}^{-1}$  para el grupo funcional P-O.[4]

Otros aspecto importante es que los tres espectros de los experimentos analizados anteriormente no presentan bandas de adsorción características del surfactante SDS; el

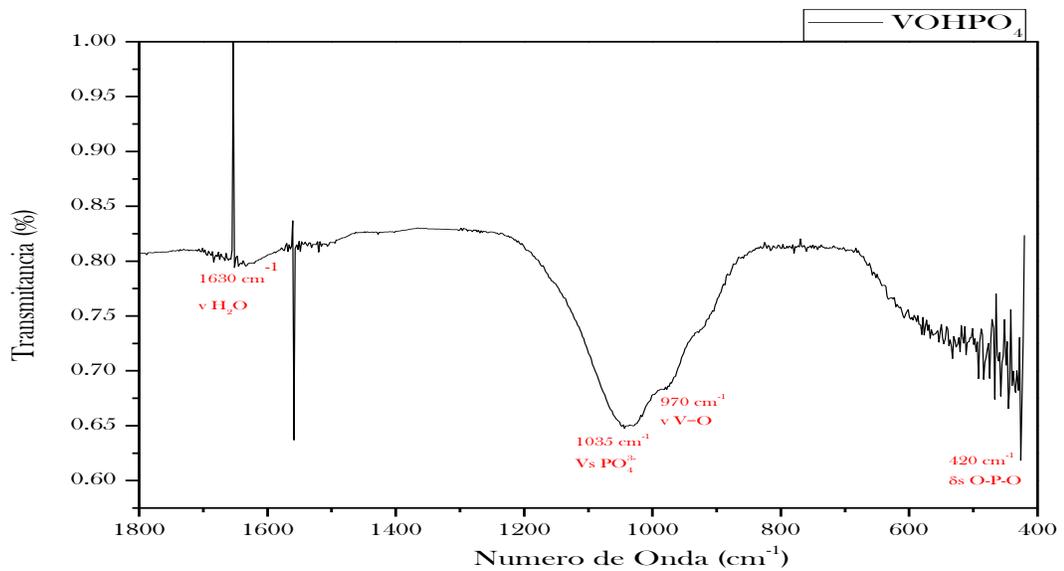
cual fue utilizado durante la reacción de los fosfatos, como lo demuestran las regiones 4000-1750  $\text{cm}^{-1}$  de estos tres espectros (figura 35). Normalmente se esperaría encontrar picos de absorción entre 3100 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  los cuales indicarían la presencia de modos de estiramiento de cadenas C-H presentes en el surfactante.[8]





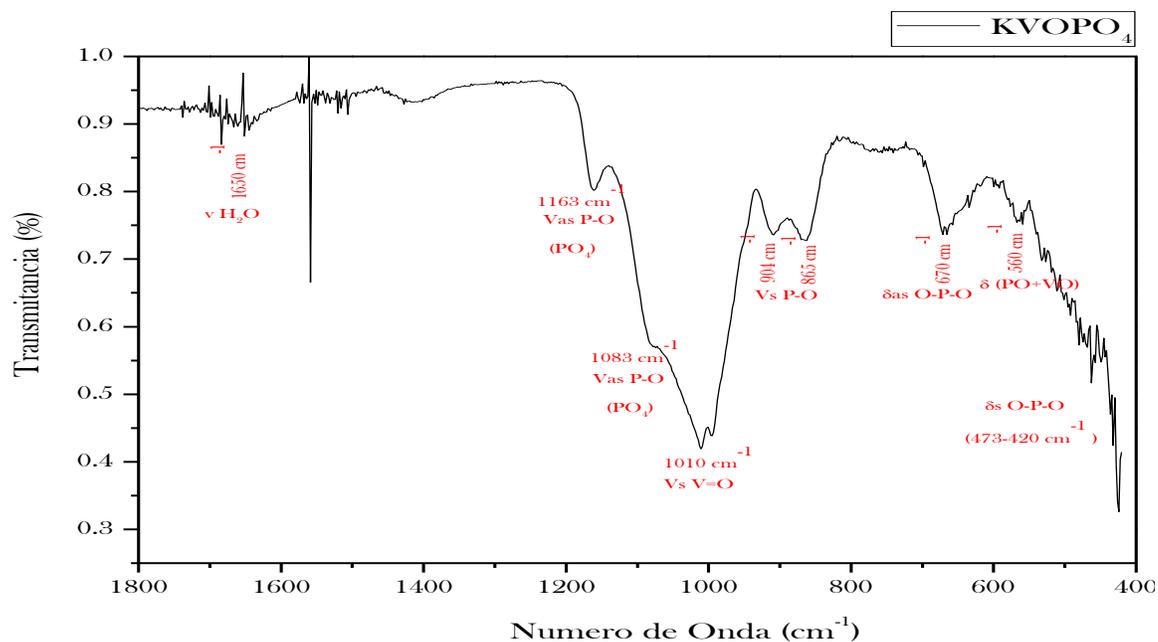
**Figura 35.** Espectros de los experimentos VP1-2H, VP1-6H y VP1-24H, región 4000 a 1750 cm<sup>-1</sup>.

Los tres espectros restantes mostrados a continuación, corresponden a las mismas condiciones de síntesis solo que se dejó de usar surfactante durante la reacción.



**Figura 36.** FTIR del experimento VP1-2HS.

El espectro mostrado en la figura 36 corresponde al experimento dos horas sin surfactante durante la síntesis (VP1-2HS), este presenta doblamientos simétricos de los enlaces O-P-O,[3] en la región de los  $420\text{ cm}^{-1}$  resulta difícil discernir con exactitud a que banda corresponde esto debido a la presencia de ruido al momento en que se obtuvo el background. Por otra parte, se puede apreciar un pico intenso en la banda  $1035\text{ cm}^{-1}$ , el cual es producido por la vibración simétrica del grupo fosfato. Justo por debajo de este se observa otro pico de menor intensidad originado por vibraciones del doble enlace Oxígeno Vanadio en la banda  $970\text{ cm}^{-1}$ . [4] Finalmente, se puede encontrar un pico de mucho menor intensidad en la banda  $1630\text{ cm}^{-1}$  el cual corresponde a modos vibracionales de la molécula de agua,[6] siendo la única diferencia un pequeño corrimiento de las bandas con respecto al experimento original VP1-2H.



**Figura 37.** FTIR del experimento VP1-24HS.

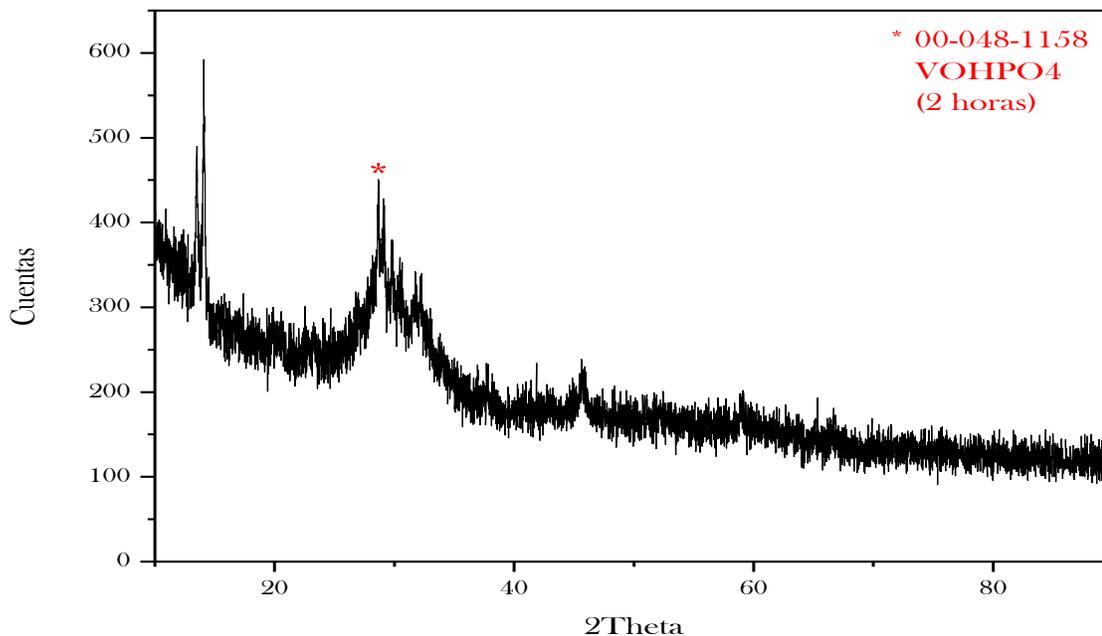
Al igual que en el experimento con surfactante a veinticuatro horas, el espectro que produjo la muestra VP1-24HS (figura 37) se observan doblamientos simétricos O-P-O entre las bandas  $473\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ , [3] un doblamiento de los enlaces P-O y V-O en el pico  $560\text{ cm}^{-1}$  y finalmente otro doblamiento esta vez asimétrico de los enlaces O-P-O en el pico  $670\text{ cm}^{-1}$ . [7] También se obtuvieron dos picos en  $904$  y  $865\text{ cm}^{-1}$  los cuales

corresponden a vibraciones simétricas del enlace P-O,[4] un pico más intenso encontrado en  $1010\text{ cm}^{-1}$  producido por vibraciones simétricas en los enlaces Vanadio doble enlace Oxígeno, dos pequeños hombros ubicados en  $1083\text{ cm}^{-1}$  y  $1163\text{ cm}^{-1}$  generado por vibraciones asimétricas del enlace sencillo P-O del grupo fosfato.[4] Finalmente, se encuentran pequeños picos no muy definidos alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$  causados muy probablemente por vibraciones de las moléculas de agua.[6]Nuevamente se logra observar ligeros corrimientos en los picos, aun así el espectro generado resulta muy similar al del experimento VP1-24H.

Con respecto a los desfasamientos en los números de onda encontrados en los espectros, es muy probable que la causa se deba a alteraciones en las distancias de los arreglos conformados por cadenas vanadio-oxígeno y a la rotación generada en los fosfatos tetraédricos, producida por la radiación incidente. Otra posible explicación es que exista la presencia de distintas fases en un mismo compuesto, ya que suele ser un material reportado con poca pureza polimórfica en la literatura. [9-12] No obstante, hace falta un análisis más detallado para corroborar estas ideas, tal vez apoyándose con por lo menos otra técnica de caracterización similar a la espectroscopia infrarroja pueda explicarse este fenómeno.

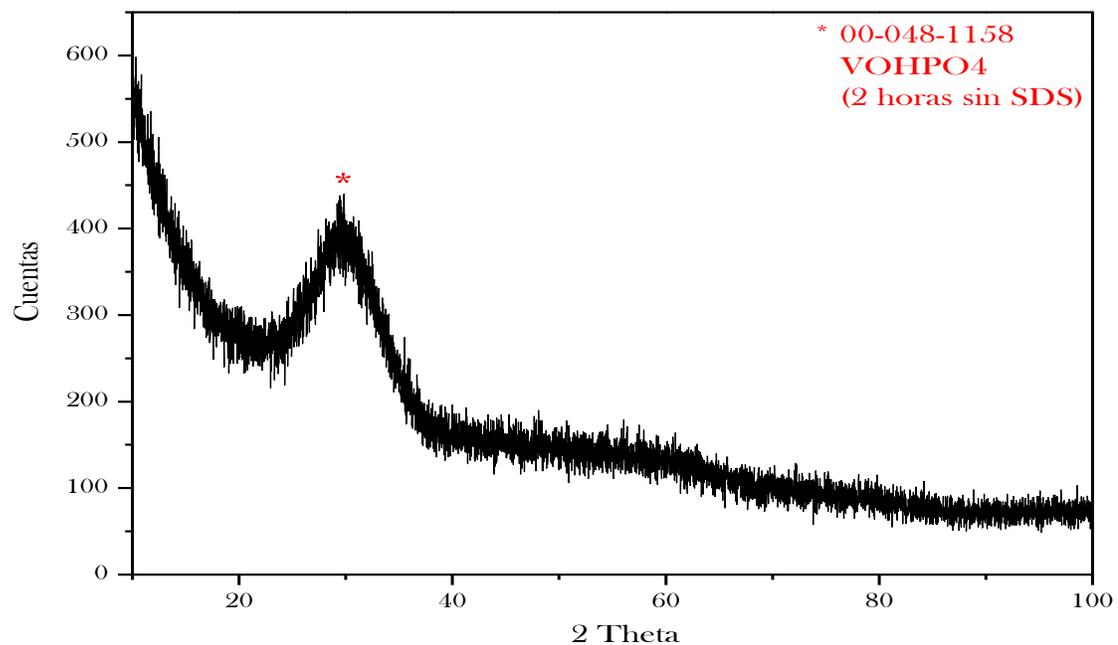
### 3.3 Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas de los distintos experimentos se ilustran a continuación, junto con una tabla comparativa de los picos principales que se presentaron en cada uno de ellos.



**Figura 38.** Difractograma del experimento VP1-2H.

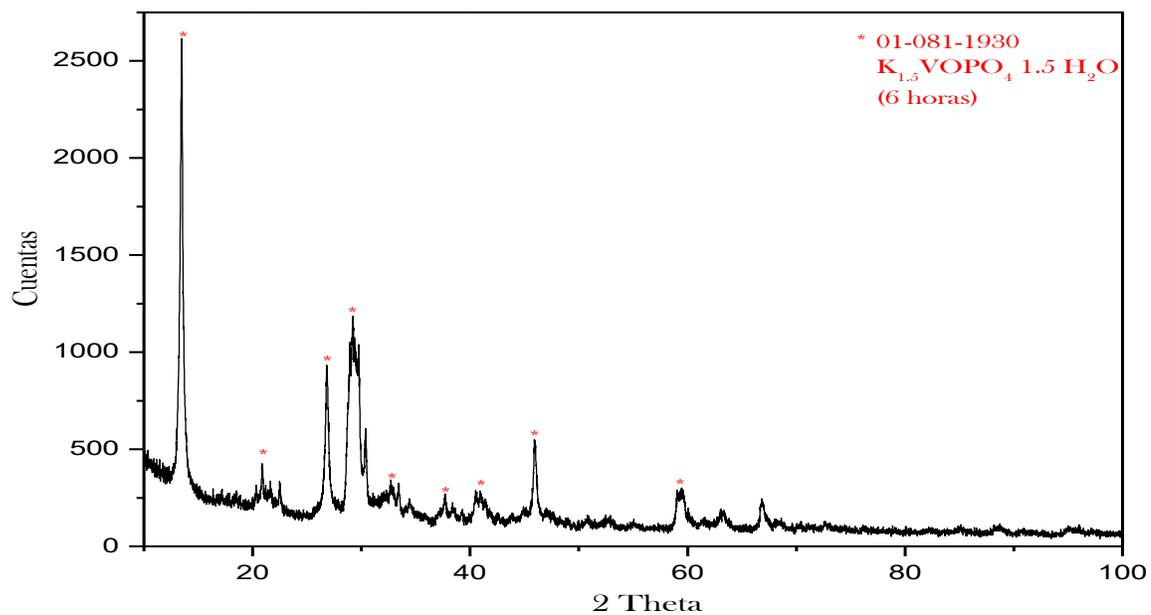
El difractograma anterior (figura 38) corresponde al experimento VP1-2H, este presenta un pico ancho (asterisco en rojo) localizado en 28°; el cual también lo presenta el compuesto VOHPO<sub>4</sub> acorde a ficha 00-048-1158 (ICDD).



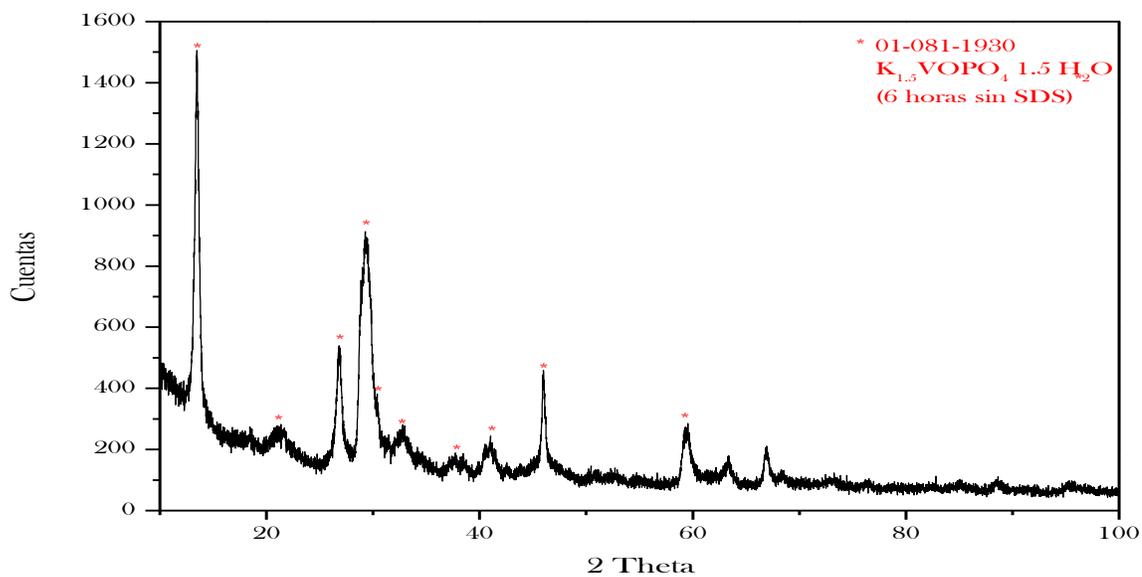
**Figura 39.** Difractograma del experimento VP1-2HS.

Igualmente el difractograma del experimento VP1-2HS (figura 39) presenta un pico ancho a  $28^\circ$ , como sucede con el experimento VP1-2H; síntesis de fosfato de vanadio con surfactante. Lo que hace pensar que ambos posean la misma estructura cristalina.

Los siguientes difractogramas figuras 40 y 41, corresponden a tiempos de reacción de seis horas; VP1-6H y VP1-6HS con y sin surfactante respectivamente. También fueron comparados con fichas existentes siendo la ficha 01-081-1930 (ICDD) la que más coincidía con los picos difractados con mayor intensidad.

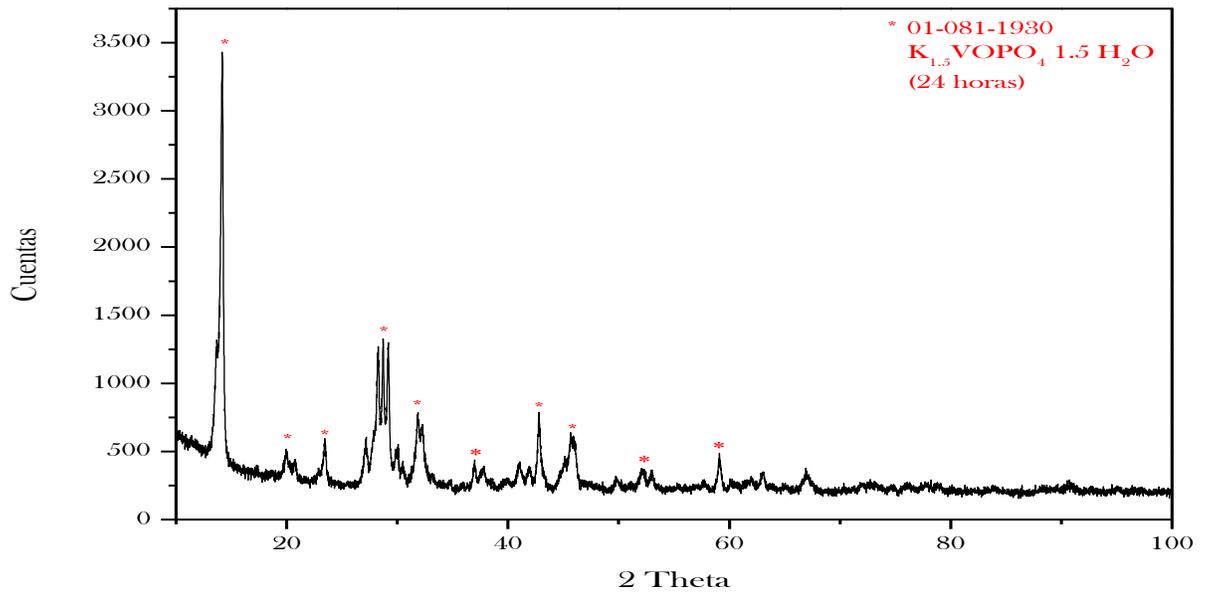


**Figura 40.** Difractograma del experimento VP1-6H.

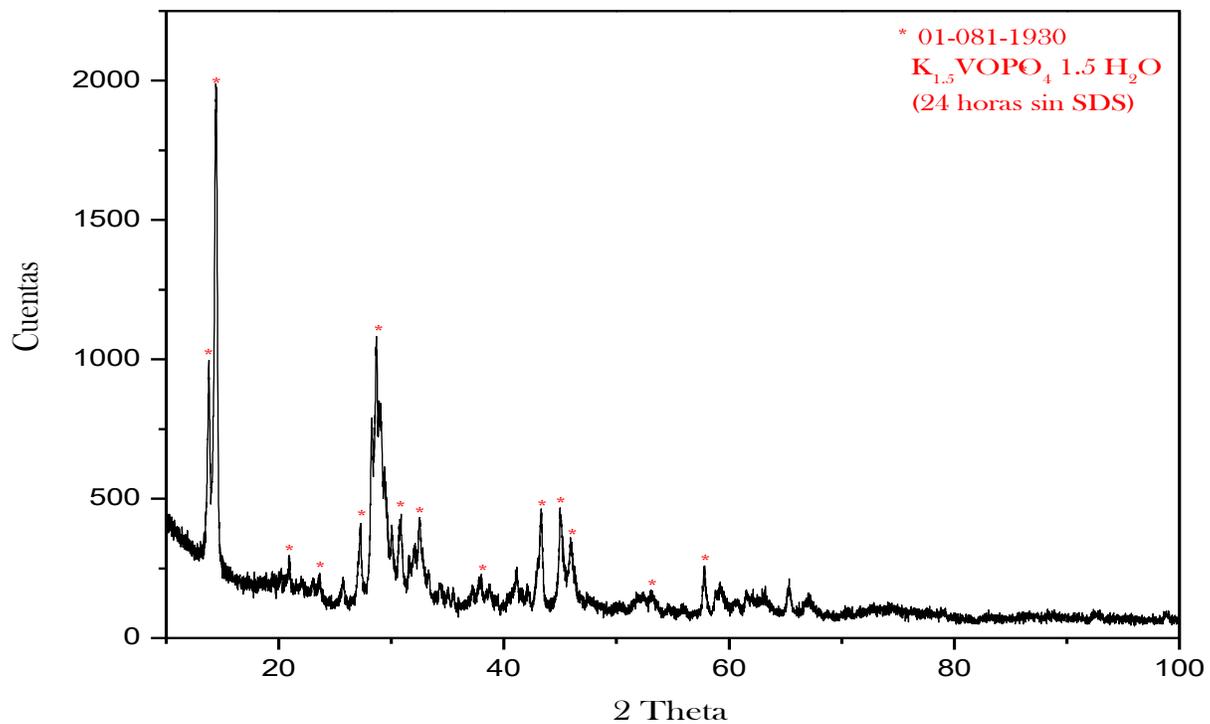


**Figura 41.** Difractograma del experimento VP1-6HS.

Los restantes dos difractogramas muestran la misma estructura cristalina encontrada en la síntesis de los fosfatos a seis horas la cual corresponde a la ficha 01-081-1930 (ICDD). Sin embargo, como puede apreciarse en las figuras 42 y 43 se aprecian picos más intensos y mejor definidos.



**Figura 42.** Difractograma del experimento VP1-24H.



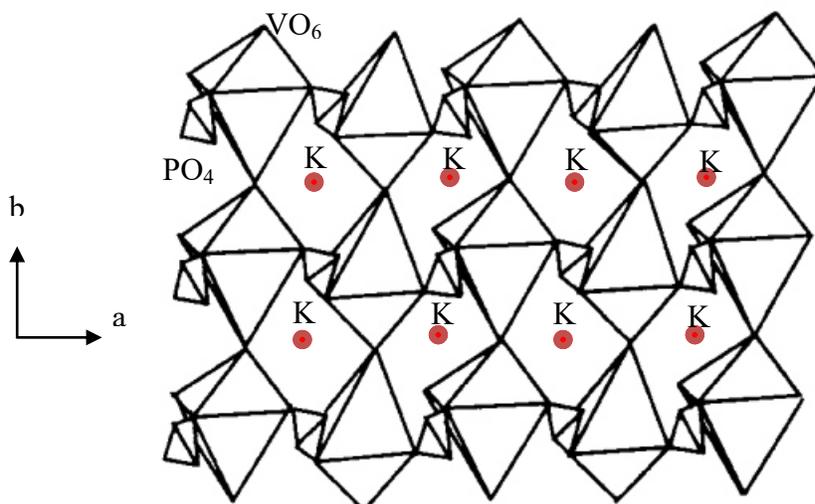
**Figura 43.** Difractograma del experimento VP1-24HS.

**Tabla 5.** Comparación de los grupos funcionales y principales picos de difracción de los experimentos.

Experimento	Formula Química (Código PDF de Referencia)	Picos FTIR		XRD líneas	
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	Grupo Funcional	$2\theta(^{\circ})$	Cuentas
VP1-2H	VOHPO <sub>4</sub>	1626/1630*	$\nu\text{H}_2\text{O}$		
VP1-2HS*	(00-048-1158)	1035	$\nu\text{S PO}_4$		
		970	$\nu\text{ V=O}$	28/29*	449/447*
		420	$\delta\text{ s O-P-O}$		
				60/60*	291/ 283*
		1162	$\nu\text{as P-O}$	46/46*	519/ 466*
		1079,1029	$\nu\text{as P-O}$	41/41*	254/ 252*
VP1-6H	K <sub>1.5</sub> VOPO <sub>4</sub> 1.5 H <sub>2</sub> O	963	$\nu\text{S V=O}$	37/37*	252/ 193*
VP1-6HS*	(01-081-1930)	904	$\nu\text{S P-O}$	32/32*	314/ 290*
		674,460	$\delta\text{ s O-P-O}$	29/30*	1172/ 915*
		422,406	$\delta\text{ s O-P-O}$	27/27*	932/ 526*
				20/21*	412/ 287*
				14/14*	2605/1506*
		1636/ 1650*	$\nu\text{ H}_2\text{O}$		
		1169/ 1163*	PO <sub>4</sub>	59/ 58*	304/ 265*
		1081/1083*	$\nu\text{as P-O}$	46/ 46*	536/ 468*
VP1-24H	K <sub>1.5</sub> VOPO <sub>4</sub> 1.5 H <sub>2</sub> O	961/ 1010*	$\nu\text{S V=O}$	43/ 43*	293/ 478*
VP1-24HS*	(01-081-1930)	893/ 865*	$\nu\text{S P-O}$	37/ 37*	310/ 234*
		682/ 670*	$\delta_{\text{as}}\text{ O-P-O}$	32/ 31*	359/ 438*
		560°	$\delta\text{ (P-O+VO)}$	29/ 28*	1185/ 1087*
		473-400°	$\delta\text{ s O-P-O}$	20/ 21*	423/ 305*
				14/ 14*	2627/ 2007*

\* Valores correspondientes a experimentos sin SDS. ° Valor correspondiente a ambos experimentos con y sin SDS.

En base a los difractogramas obtenidos y los grupos funcionales encontrados mediante espectroscopia infrarroja (ver Tabla 5); podemos inferir que los experimentos VP1-6H, VP1-6HS, VP1-24H y VP1-24HS corresponden la estructura cristalina del compuesto  $K_{1.5}VOPO_4 \cdot 1.5 \cdot H_2O$  como lo indica la ficha 01-081-1930 (ICDD). Acorde a una publicación de S.L. Wang et al. [13] la estructura cristalina de dicho compuesto pudiese ser descrita como iones de K coordinados por átomos de oxígeno y vanadio con moléculas de agua. A diferencia de las láminas apiladas en el compuesto  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  (descrito en el capítulo 1), estas se encuentran desplazadas unas con respecto de otras, para formar grandes cavidades en donde los iones K y moléculas de agua se encuentran localizados. Así, los iones K se hallan en filas paralelas al eje  $a$  alternadas por filas de moléculas de agua a lo largo del eje  $b$ , como lo ilustra el modelo de la figura 44.



**Figura 44.** Modelo cristalino propuesto de  $K_{1.5}VOPO_4 \cdot 1.5 \cdot H_2O$  visto transversalmente a lo largo del eje  $a$ .

Si se hace una comparación más a detalle entre los difractogramas de los experimentos a 6 y 24 horas, es posible observar picos más estrechos y mejor definidos conforme se prolonga el tiempo de reacción. Algo parecido fue reportado por G. Cheng y C. Liu, en su trabajo con microesferas de  $SiO_2$  empleando SDS como soporte, donde encuentran que a mayor exposición de reacción mayor será el ordenamiento lamelar en la

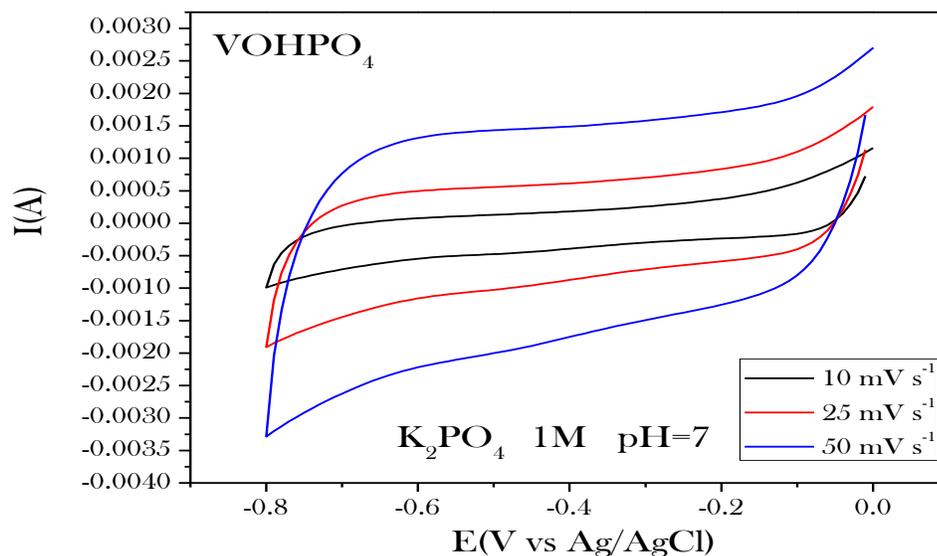
estructura.[14]Por lo cual, el factor tiempo tiene un efecto crucial en la formación de la estructura lamelar en los mencionados fosfatos.

Recordando que las muestras a 2 horas muestran un pico ancho alrededor de los  $28^\circ$  ( $2\theta$ ), este es reportado como el pico con mayor intensidad para el compuesto  $\text{VOHPO}_4$ ; de acuerdo a la ficha 00-048-1158 (ICDD) y a una publicación realizada por A. Datta et al.[15]. No obstante, los espectros infrarrojos realizados determinaron la presencia de grupos funcionales de  $\text{VOHPO}_4$ . [3] [4-6] Por otra parte, debido a que los difractogramas de los experimentos a 2 horas no poseen una cantidad considerable de picos difractados se concluye que los compuestos resultantes son amorfos. Adicionalmente, no se encontró una diferencia apreciable respecto a los difractogramas de los experimentos con y sin SDS. Lo anterior hace llegar a la presunción que el surfactante no tiene un efecto perceptible en la estructura cristalina de estos compuestos.

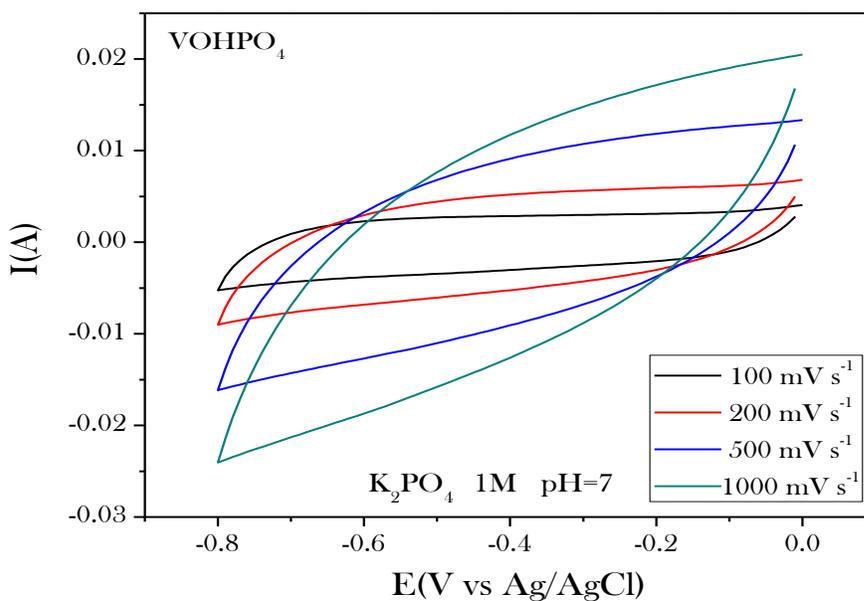
### **3.4 Voltamperometría Cíclica (VC).**

Los experimentos analizados por voltamperometría fueron VP1-2H y VP1-24H, la morfología del primero consta de nanopartículas esféricas con tamaño promedio entre 60 a 100 nm. Mientras que la morfología del experimento a veinticuatro horas consiste de estructuras tipo lamelar apiladas una encima de otra, la longitud promedio calculada resulto en un rango de 100 a 200 nm. La caracterización electroquímica fue realizada presencia de medio acuoso de los electrolitos  $\text{K}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; todos con  $\text{pH}=7$  a excepción del último  $\text{pH}=1$ . Se procedió a efectuar los experimentos de voltamperometría conforme a la metodología descrita en capítulo 2, obteniendo los siguientes resultados:

Al efectuar la voltamperometría cíclica del experimento VP1-2H (figura 45) a una velocidad de barrido de 10, 25 y  $50 \text{ mVs}^{-1}$  en presencia del electrolito  $\text{K}_2\text{PO}_4$  a concentración de 1 molar, podemos observar que posee una magnitud en su ventana de potencial de 0.9 V que abarca a partir de -0.8 a 0 V. Los voltamperogramas a velocidades 100, 200, 500 y  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  son mostrados en la figura 46, bajo las mismas condiciones que las primeras tres velocidades se determina la misma ventana de potencial con diferencia en los valores de capacitancia medida; los cuales tienden a decrecer (véase tabla 6).



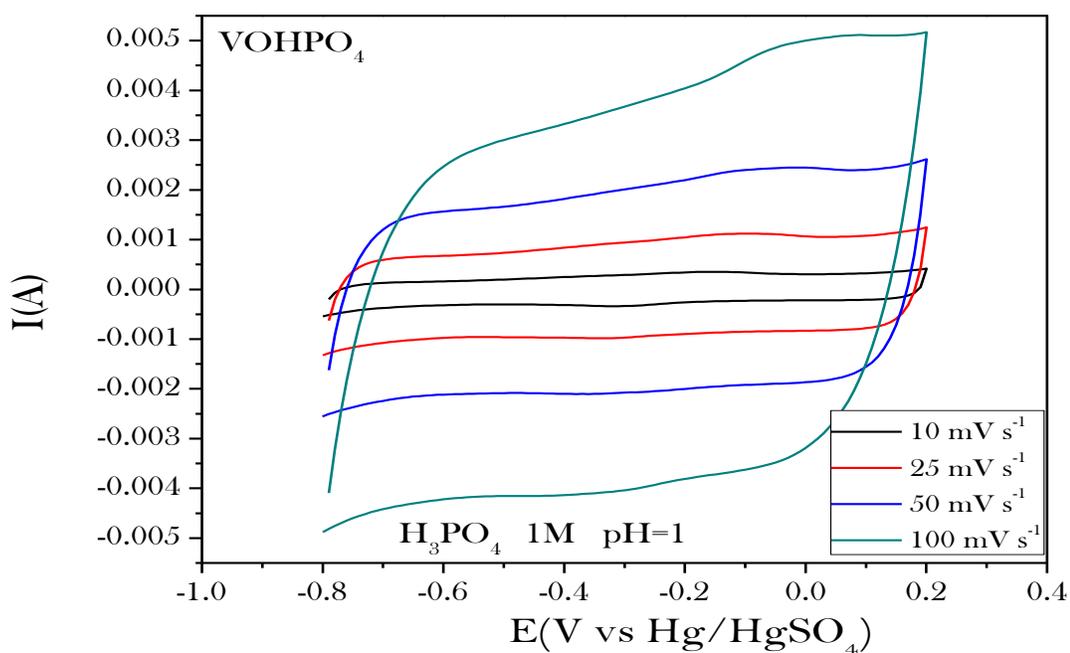
**Figura 45.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-2H en medio neutro velocidad 10, 25 y 50 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 46.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-2H en medio neutro velocidad 100, 200, 500 y 1000 mVs<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.** Capacitancia en función de la velocidad de barrido para el experimento VP1-2H.

Electrolito	Capacitancia (F)							
	Magnitud	10	25	50	100	200	500	1000
1M	Ventana							
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	9.07	11.4	12.3	12.25			
K <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.9	5.57	6.63	7.4	7.45	6.61	4.85	3.5

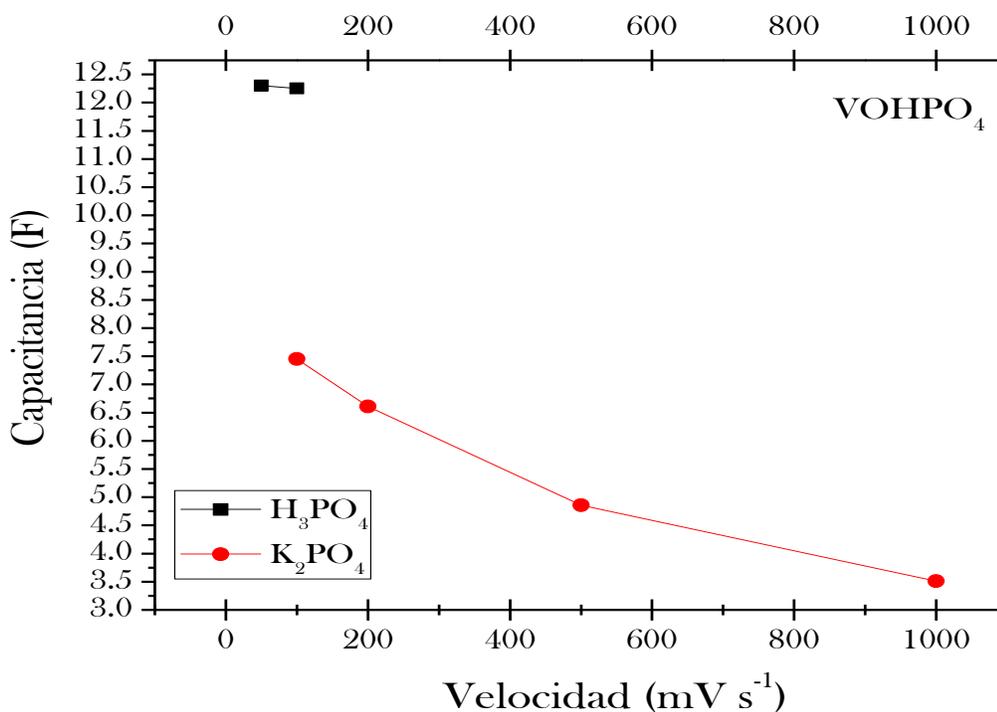


**Figura 47.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-2H en medio ácido velocidad 10, 25, 50 y 100 mVs<sup>-1</sup>.

El comportamiento electroquímico en medio ácido (electrolito H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) del experimento VP1-2H es mostrado en la figura 47, la ventana de potencial abarca de -0.8 V hasta los 0.2 V por consiguiente posee una magnitud de valor unitario, lo cual resulta algo muy bueno para un capacitor electroquímico (véase ecuación 3 del capítulo 1). Por desgracia las velocidades en las que se observó un comportamiento capacitivo fueron solo para 10,

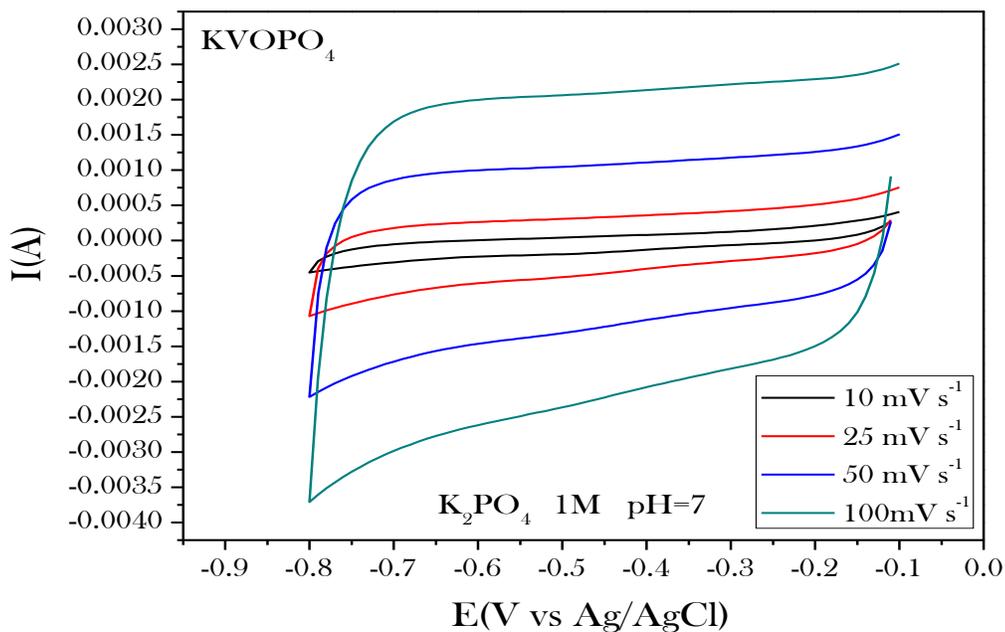
25,50 y 100  $\text{mVs}^{-1}$ . A pesar de ello las capacitancias obtenidas resultaron más altas que la encontrada en medio neutro; valores mostrados en tabla 6.

Por último, en la figura 48 se compara la capacitancia en función de la velocidad de barrido para el compuesto VP1-2H.

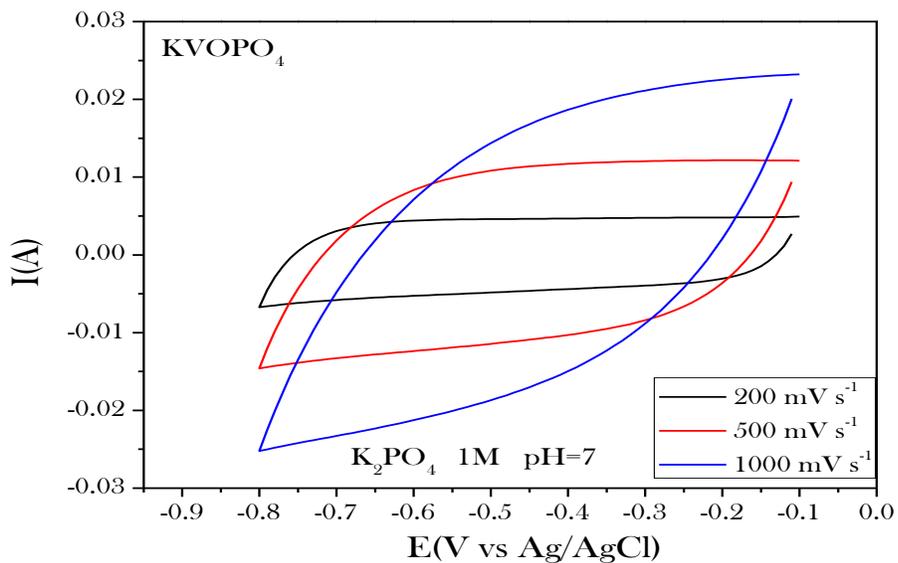


**Figura 48.** Comparación de la capacitancia vs velocidad de barrido para VP1-2H.

Las siguientes voltamperometrias cíclicas fueron realizadas para el experimento VP1-24H, el cual posee morfología lamelar. En este primer caso se utilizó el electrolito  $\text{K}_2\text{PO}_4$ , en la figura 49 podemos encontrar un comportamiento capacitivo a velocidades de barrido de 10, 25, 50 y 100  $\text{mVs}^{-1}$  que posteriormente continua a velocidades más altas de 200, 500 y 1000  $\text{mVs}^{-1}$  mostrados en la figura 50. La ventana de potencial electroquímica es observada a partir de -0.8 V hasta -0.1 V el equivalente a 0.7 V de magnitud.

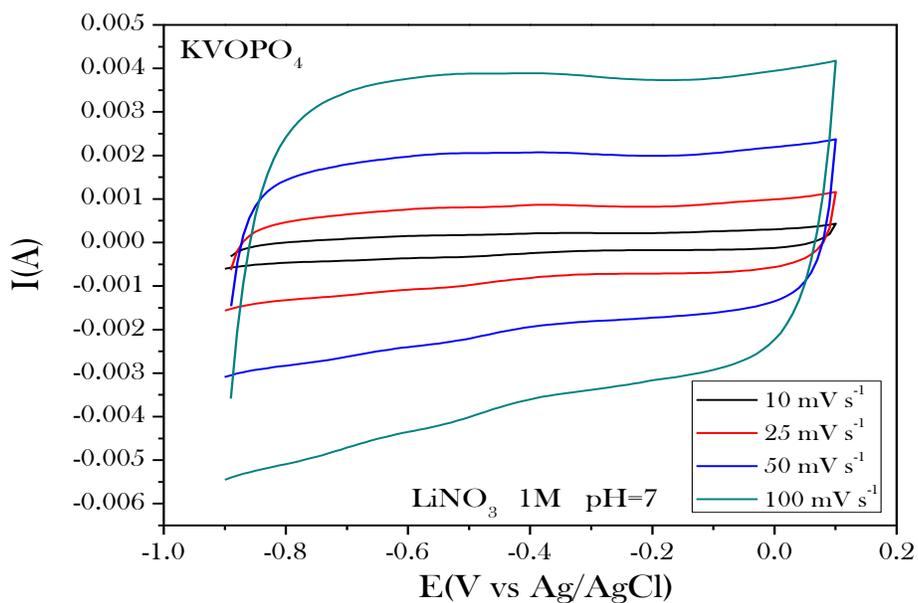


**Figura 49.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $\text{K}_2\text{PO}_4$ ) velocidad 10, 25, 50 y 100  $\text{mVs}^{-1}$ .

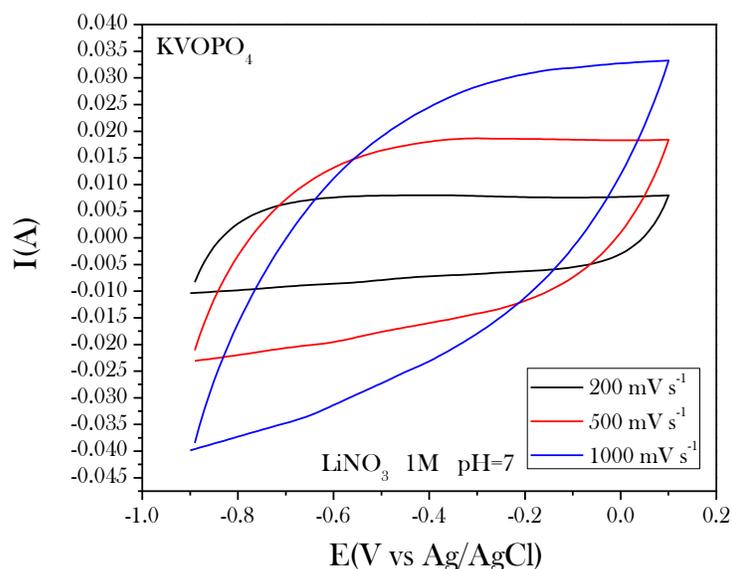


**Figura 50.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $\text{K}_2\text{PO}_4$ ) velocidad 200, 500, y 1000  $\text{mVs}^{-1}$ .

Los resultados encontrados esta vez en presencia de electrolito  $\text{LiNO}_3$ , revelan una ampliación en la ventana de potencial electroquímico ya que inicialmente comenzaba con un valor de  $-0.8\text{V}$  y terminaba en  $-0.1\text{V}$ , esto cambio a un valor inicial de  $-0.9\text{V}$  para finalizar con  $0.1\text{V}$  otorgando un valor absoluto de  $1\text{V}$ . Las velocidades en las que se encontró comportamiento pseudocapacitivo fueron las mismas a las efectuadas en el experimento anterior; las figuras 51 y 52 ilustran los voltamperogramas obtenidos.

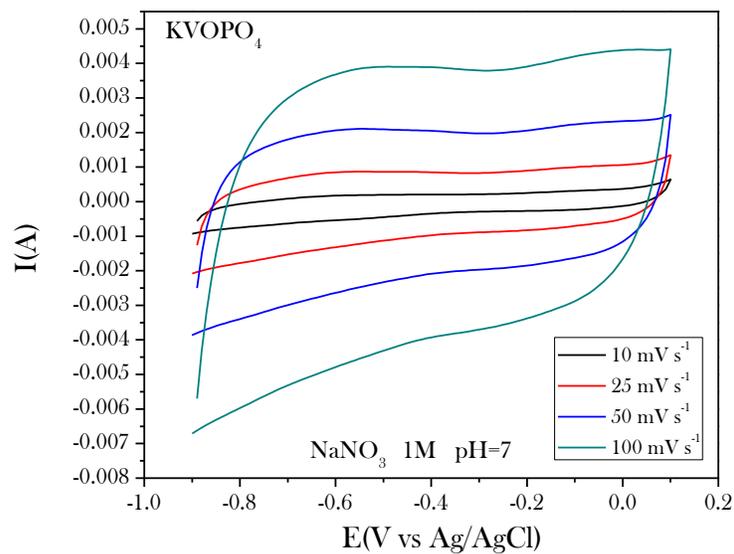


**Figura 51.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $\text{LiNO}_3$ ) velocidad  $10, 25, 50$  y  $100\text{ mVs}^{-1}$ .

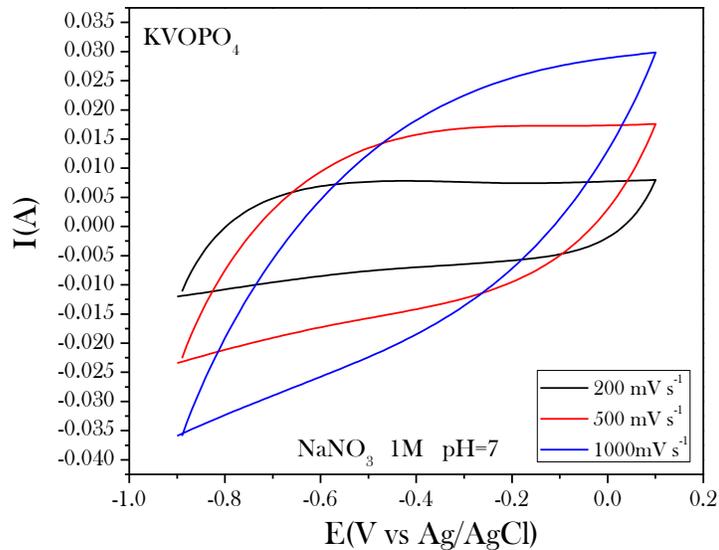


**Figura 52.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro ( $\text{LiNO}_3$ ) velocidad 200, 500, y  $1000 \text{ mVs}^{-1}$ .

También se evaluó el comportamiento pseudocapacitivo del experimento VP1-24H utilizando  $\text{NaNO}_3$  como electrolito neutro. Las pruebas arrojaron valores similares al electrolito  $\text{LiNO}_3$ : una ventana de potencial de magnitud unitaria con voltajes de operación dentro del mismo rango, incluso presenta geometrías muy similares en sus voltamperogramas en función de las velocidades de barrido (véase figuras 53 y 54). La característica más destacable frente al electrolito  $\text{LiNO}_3$  es que el electrolito  $\text{NaNO}_3$  permite almacenar más carga; es decir permite un mayor comportamiento pseudocapacitivo.

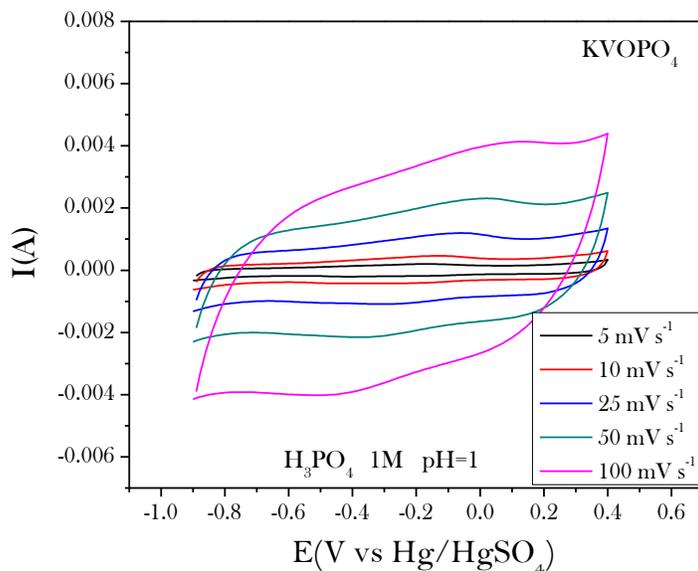


**Figura 53.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro (NaNO<sub>3</sub>) velocidad 10, 25, 50 y 100 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 54.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio neutro (NaNO<sub>3</sub>) velocidad 200, 500, y 1000 mVs<sup>-1</sup>.

Con respecto al comportamiento en medio ácido, los voltamperogramas de VP1-24H generados en presencia de ácido fosfórico (figura 55) revelaron una ventana de potencial de -0.9 V a 0.4 siendo la ventana de potencial más grande de todos los experimentos presentados en este proyecto con una magnitud neta de 1.3 V. Otro fenómeno no observado en los demás experimentos fue el de un comportamiento pseudocapacitivo a la velocidad de barrido de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , sin embargo solo se extendió hasta una velocidad máxima de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

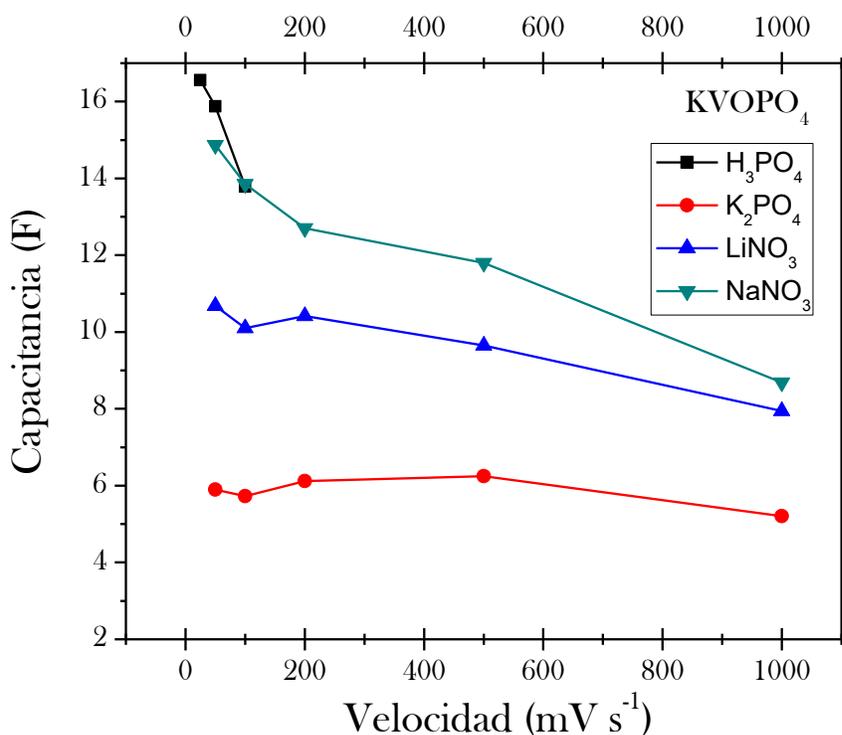


**Figura 55.** Voltamperometría cíclica del experimento VP1-24H en medio ácido ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) velocidad 5, 10, 25, 50,  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la tabla 7 podemos encontrar de forma general los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica del experimento VP1-24H. De igual forma, la figura 56 muestra cómo cambian los valores de capacitancia conforme se incrementa la velocidad de barrido.

**Tabla 7.** Capacitancia en función de la velocidad de barrido para el experimento VP1-24H.

Electrolito	Capacitancia (F)							
	Magnitud	10	25	50	100	200	500	1000
1M	Ventana							
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1.3	15.7	16.55	15.87	13.78			
$\text{K}_2\text{PO}_4$	0.7	2.65	4.13	5.89	5.72	6.11	6.25	5.2
$\text{LiNO}_3$	1	5.52	9.02	10.67	10.10	10.41	9.65	7.94
$\text{NaNO}_3$	1	8.7	11.89	14.86	13.85	12.7	11.79	8.68



**Figura 56.** Comparación de la capacitancia vs velocidad de barrido para VP1-24H.

Por último, una observación realizada a todos los experimentos determino una característica muy particular de ellos. Esta consiste en que conforme se aumenta la velocidad de barrido, los voltamperogramas van perdiendo su forma rectangular característica de un capacitor ideal, asemejando más a un ovalo, el cual está muy alejado de un comportamiento pseudocapacitivo. La explicación a esto se debe a que las altas velocidades de barrido no permiten que los iones de los electrolitos lleguen y sean difundidos en la superficie del material activo[16], en consecuencia no habrá presencia tanto del fenómeno de doble capa eléctrica como del fenómeno pseudocapacitivo en el electrodo de trabajo, como conclusión el material no tendrá la capacidad de cargar y descargar energía de manera reversible.

## Capítulo 4

### 4. Conclusiones y Recomendaciones.

#### 4.1 Conclusiones.

Por primera vez se logró sintetizar fosfatos de vanadio por método de precipitación, utilizando  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  como sales precursoras en medio acuoso. Además se logró disminuir el tamaño de partícula empleando SDS como surfactante aniónico. Las condiciones de síntesis fueron establecidas a una concentración del 5% de SDS, una relación  $\text{SDS}/\text{VO}_2\text{SO}_4=1$ ,  $\text{VO}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4=1$  a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . Para el caso de los experimentos sin surfactante se mantuvieron las mismas condiciones.

Los experimentos a dos horas muestran la formación de nanopartículas mientras que el experimento a seis horas ya presenta una transición a una estructura lamelar acompañada por nanopartículas en una menor proporción, para los experimentos a veinticuatro horas ocurre una transición total a una estructura lamelar.

La presencia de SDS durante las síntesis permitió disminuir el tamaño de las estructuras obtenidas, esto se debe principalmente a que el surfactante es absorbido en la superficie de los reactivos de modo que la energía libre de absorción puede exceder la repulsión electrostática entre la superficie y el grupo polar del surfactante. Por lo cual las nanopartículas tenderán a juntarse para tratar de disminuir su alta energía superficial. Un mecanismo similar fue también empleado por A. López-Miranda et al. para producir nanopartículas con valores de diámetro menores. [1] A su vez Longjam Meerabai Devi y Devendra P S Negi lograron sintetizar nanopartículas coloidales de ZnS usando también SDS como agente estabilizador. [6]

Los tamaños promedio de los experimentos a dos horas son de 60 a 100 nm y 80 a 100 nm, siendo el primer rango obtenido empleando SDS durante la reacción. Para los experimentos a seis horas se encontraron longitudes promedio que van desde 100 nm hasta los 500 nm, sin embargo nuevamente se encontró un tamaño de longitud promedio

más pequeño (de 100-200 nm) para la reacción en presencia de SDS. El mismo comportamiento presentaron los experimentos a veinticuatro horas, solo que las observaciones de las imágenes MEB permiten deducir que un mayor tiempo de reacción ocasiona que las nanopartículas anteriormente dispersas sean incorporadas a las estructuras lamelares; muy probablemente esto explique el por qué del crecimiento de las estructuras, sin embargo a pesar de ello el experimento realizado en presencia de surfactante presentó el menor rango de longitud promedio; es decir laminas de longitud promedio de 200-300 nm.

Los resultados de la caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier muestran que la composición química de los experimentos a dos horas presenta modos vibracionales V=O, [4] PO<sub>4</sub>[5] y H<sub>2</sub>O [6] junto con doblamiento simétrico O-P-O [3] correspondientes al compuesto VOHPO<sub>4</sub>. Mientras que para los experimentos a seis y veinticuatro horas presentan doblamientos O-P-O, vibraciones P-O y V=O,[4, 5] y grupos característicos PO<sub>4</sub> [5] característicos del compuesto KVOPO<sub>4</sub>. La espectroscopia por infrarrojo también permitió determinar que el lavado por filtración a vacío fue realmente efectivo.

Por otra parte de la caracterización por difracción de rayos X determino la ausencia de cristalinidad en los experimentos a dos horas. No obstante, la comparación del difractograma generado con el compuesto VOHPO<sub>4</sub> propuesto por espectroscopia infrarroja, revelo que el pico predominante de ambos coincide en el mismo ángulo difractado.

Una misma estructura cristalina se encontró en los experimentos a seis y veinticuatro horas correspondiendo a la estructura del K<sub>1.5</sub>VOPO<sub>4</sub> · 1.5·H<sub>2</sub>O, compuesto conformado por cadenas tetraédricas PO<sub>4</sub> y octaédricas VO<sub>6</sub> con intercalaciones de iones K entre ellas. Además se observan picos mejor definidos en los experimentos a veinticuatro horas, lo cual es razonable debido a que las imágenes MEB obtenidas a seis horas muestran una combinación de estructuras lamelares con aglomeraciones de nanopartículas, mientras que para un mayor tiempo de reacción (24 horas) se observan solo estructuras del tipo lamelar. En otras palabras, un mayor tiempo de reacción favorecerá la cristalinidad de los fosfatos de vanadio.

La caracterización electroquímica del fosfato  $\text{VOHPO}_4$  (de menor longitud promedio) reveló un comportamiento pseudocapacitivo a velocidades de barrido de 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000  $\text{mVs}^{-1}$  en presencia del electrolito  $\text{K}_2\text{PO}_4$ . El cual presenta la mayor magnitud de capacitancia a 100  $\text{mVs}^{-1}$  con un valor de 7.45 F. Sin embargo, utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como electrolito, cambia este comportamiento solo observándose a velocidades de barrido entre 10 a 100  $\text{mVs}^{-1}$ . No obstante, este electrolito permitió ampliar la ventana electroquímica hasta 1 V y generar una capacitancia de máxima de 12.3 F.

Los análisis electroquímicos efectuados en el fosfato  $\text{K}_{1.5}\text{VOPO}_4$  (de menor longitud promedio) revelan comportamientos pseudocapacitivos en los electrolitos básicos  $\text{K}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  a las mismas velocidades a las que fue sometida la muestra  $\text{VOHPO}_4$ . Los resultados más interesantes fueron nuevamente encontrados en medio ácido específicamente  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , arrojando una magnitud de ventana electroquímica de 1.3 V, una capacitancia máxima de 16.55 F a una velocidad de barrido de 25  $\text{mVs}^{-1}$ .

## 4.2 Recomendaciones

Con respecto a la síntesis de los fosfatos sería interesante monitorear a qué hora exactamente se tiene una morfología totalmente lamelar.

Analizar cómo afecta la morfología empleando un distinto surfactante.

Realizar síntesis de los fosfatos a temperaturas distintas y analizar sus correspondientes caracterizaciones.

Debido a la escasa literatura encontrada de los fosfatos de vanadio obtenida por este método sería conveniente emplear distintas técnicas espectroscópicas y de caracterización para el análisis de los compuestos.

Evaluar electroquímicamente los experimentos sintetizados sin emplear surfactante enriquecería mucho los mecanismos en que ocurre el comportamiento pseudocapacitivo de los fosfatos.

### 4.3 Referencias Bibliográficas

1. John Conti, P.H., Sam Napolitano, y A. Michael Schaal, *International Energy Outlook 2014*, U.S.E.I. Administration, Editor. 2014.
2. *BP Energy Outlook 2016*.
3. Miller, J.R., *Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling*. *Electrochimica*, 2006(Acta 52): p. 5.
4. Zheng, J.P., *Theoretical Energy Density for Electrochemical Capacitors with Intercalation Electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. **152**(9): p. A1864.
5. Chang-Zhou Yuan, B.G., Xiao-Gang Zhang, *Electrochemical capacitance of NiO/Ru<sub>0.35</sub>V<sub>0.65</sub>O<sub>2</sub> asymmetric electrochemical capacitor*. *Journal of Power Sources* 2007. **173**.
6. Pawan Sharma, T.S.B., *A review on electrochemical double-layer capacitors*. *Energy Conversion and Management* 2010. **51**.
7. Jun-chao Zheng, Y.-d.H., Bao Zhang, Chao Shen, Lei Ming, Xing Ou, and Jia-feng Zhang, *Electrochemical Properties of VPO<sub>4</sub>/C Nanosheets and Microspheres As Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. American Chemical Society, 2014. **6**.
8. Brodd, D.M.W.y.D.R.J., *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* American Chemical Society, 2004. **104**.
9. Long, J.W., et al., *Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes*. *MRS Bulletin*, 2011. **36**(07): p. 513-522.
10. Española, R.A. *Diccionario de la lengua española*. 2016 [cited 2016; Edición del Tricentenario:[Available from: <http://dle.rae.es/?id=ABHmXME#16wi3ce>.
11. William D. Callister, J., David G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An Introduction*. 9na ed. 2014: Wiley. 990.
12. R. Kottz, M.C., *Principles and applications of electrochemical capacitors*. *Electrochimica*, 2000. **45**.
13. Ezzat G. Bakhoum, S.M., *New mega-farad ultra capacitors*. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2009. **56**.
14. Zhang, Y., et al., *Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(11): p. 4889-4899.
15. Zhao, C. and W. Zheng, *A Review for Aqueous Electrochemical Supercapacitors*. *Frontiers in Energy Research*, 2015. **3**.
16. Wataru Sugimoto, H.I., Katsunori Yokoshima, Yasushi Murakami, y Yoshio Takasu, *Proton and Electron Conductivity in Hydrated Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance*. American Chemical Society, 2005. **109**(15).
17. Qu, Q.T., et al., *A new cheap asymmetric aqueous supercapacitor: Activated carbon//NaMnO<sub>2</sub>*. *Journal of Power Sources*, 2009. **194**(2): p. 1222-1225.
18. V. Subramanian, H.Z., Robert Vajtai, P. M. Ajayan, y Bingqing Wei, *Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO<sub>2</sub> Nanostructures*. *J. Phys. Chem.*, 2005. **B**(109).
19. Hou, Y., et al., *Nanoporous metal based flexible asymmetric pseudocapacitors*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(28): p. 10910.
20. Suh-Cem Pang, M.A.A.a.T.W.C., *Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide*. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. **147**(2): p. 444-450.

21. Subramanian, V.R., S. Devan, and R.E. White, *An approximate solution for a pseudocapacitor*. Journal of Power Sources, 2004. **135**(1-2): p. 361-367.
22. Mathieu Toupin , T.B., Daniel Bélanger, *Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide*. Chem. Mater., 2002. **14**(9): p. 3946–3952.
23. Gao, P.-C., A.-H. Lu, and W.-C. Li, *Dual functions of activated carbon in a positive electrode for MnO<sub>2</sub>-based hybrid supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(8): p. 4095-4101.
24. Masaharu Nakayama , A.T., Yoshimine Sato , Tsuyoshi Tonosaki , Kotaro Ogura, *Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties*. Langmuir, 2005. **21**(13): p. 5907–5913.
25. Machefaux, E., et al., *Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 651-655.
26. Qu, Q., et al., *A cheap asymmetric supercapacitor with high energy at high power: Activated carbon//K<sub>0.27</sub>MnO<sub>2</sub>·0.6H<sub>2</sub>O*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(9): p. 2789-2794.
27. Wang, D.-W., F. Li, and H.-M. Cheng, *Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 1563-1568.
28. Xu, K., et al., *Design and synthesis of 3D interconnected mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> core-shell nanosheet arrays with large areal capacitance and high rate performance for supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(26): p. 10090.
29. Gerrit Boschloo, A.H., *Spectroelectrochemistry of Nanostructured NiO*. J. Phys. Chem. B, 2001. **105**(15): p. 3039–3044.
30. Cheng, J., G.-P. Cao, and Y.-S. Yang, *Characterization of sol-gel-derived NiO<sub>x</sub> xerogels as supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 734-741.
31. Wang, R., et al., *A hybrid supercapacitor based on flower-like Co(OH)<sub>2</sub> and urchin-like VN electrode materials*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(32): p. 12724.
32. Cao, L., M. Lu, and H.-L. Li, *Preparation of Mesoporous Nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Its Applicability of Porosity to the Formation of Electrochemical Capacitance*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(5): p. A871.
33. Patrick Soudan , J.G., Daniel Guay , Daniel Bélanger , Robert Schulz *Electrochemical Properties of Ruthenium-Based Nanocrystalline Materials as Electrodes for Supercapacitors*. Chem. Mater., 2002. **14**(3): p. 1210–1215.
34. Cottineau, T., et al., *Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors*. Applied Physics A, 2005. **82**(4): p. 599-606.
35. Kalakodimi Rajendra Prasad , K.K., Norio Miura, *Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors*. Chem. Mater., 2004. **16**(10): p. 1845–1847.
36. Huang, X.W., et al., *Electric Double Layer Capacitors Using Activated Carbon Prepared from Pyrolytic Treatment of Sugar as Their Electrodes*. Synthetic Metals, 2003. **135-136**: p. 235-236.
37. Gomibuchi, E., et al., *Electrode properties of a double layer capacitor of nano-structured graphite produced by ball milling under a hydrogen atmosphere*. Carbon, 2006. **44**(5): p. 983-988.

38. Fang, B. and L. Binder, *Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(24): p. 6916-6921.
39. Xing, W., et al., *Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons*. *Carbon*, 2006. **44**(2): p. 216-224.
40. Zhao, Y., et al., *Easy synthesis of ordered meso/macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors*. *Materials Letters*, 2008. **62**(3): p. 548-551.
41. Okajima, K., et al., *High rate performance of highly dispersed C60 on activated carbon capacitor*. *Electrochimica Acta*, 2005. **51**(5): p. 972-977.
42. Sivakkumar, S.R., et al., *Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO<sub>2</sub> composite electrodes for electrochemical capacitors*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(25): p. 7377-7385.
43. Muthulakshmi, B., et al., *Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2006. **158**(2): p. 1533-1537.
44. Becker, H.I., *Low Voltage Electrolytic Capacitor*, in *United States Patent Office*, G.E. Company, Editor.: United States of America. p. 3.
45. G.L. Bullard, H.B.S.-A., H.L. Lee, J.L. Morris, *Operating principles of ultracapacitor*. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1989. **25**(1).
46. Chen, C., D. Zhao, and X. Wang, *Influence of addition of tantalum oxide on electrochemical capacitor performance of molybdenum nitride*. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. **97**(1): p. 156-161.
47. Chang, J.-K. and W.-T. Tsai, *Material Characterization and Electrochemical Performance of Hydrous Manganese Oxide Electrodes for Use in Electrochemical Pseudocapacitors*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. **150**(10): p. A1333.
48. Zhang, Y., et al., *Preparation of nanostructures NiO and their electrochemical capacitive behaviors*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(5): p. 2467-2470.
49. Jost, K., G. Dion, and Y. Gogotsi, *Textile energy storage in perspective*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(28): p. 10776.
50. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, ed. K.A.P. Publishers. Vol. 1. 1999.
51. Conway, B.E. and W.G. Pell, *Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003. **7**(9): p. 637-644.
52. Riqiang Fu, Z.M., y Jim P. Zheng, *Proton NMR and Dynamic Studies of Hydrous Ruthenium Oxide*. *J. Phys. Chem.*, 2002(106).
53. Martienssen Werner & Warlimont, H., *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, 2005. **XVIII**: p. 1121.
54. *Properties of Nanomaterial*, in *Springer Handbook of Nanotechnology*, R. Vajtai, Editor. 2013. p. 1234.
55. Nozik, A.J., *Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels*. *Nano Lett*, 2010. **10**(8): p. 2735-41.
56. S.Moghaddam, E.P., Y.Jiang, A.R. Garcia, D.J. Burnett, C.J. Brinker, R.I. Masel, M.A. Shannon, *An inorganic-organic proton exchange membrane for fuel cells with a controlled nanoscale pore structure*. *NATURE NANOTECHNOLOGY*, 2010. **5**: p. 7.
57. Wang, X., et al., *Electrodeposited Ni(OH)<sub>2</sub> nanoflakes on graphite nanosheets prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition for supercapacitor electrode*. *New Journal of Chemistry*, 2012. **36**(9): p. 1902.

58. *History of Nanomaterials*, in *Springer Handbook of Nanomaterials*, R. Vajtai, Editor. 2013: Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
59. C. N. R. Rao, S.R.C.V., and A. Govindaraj, *Synthesis of inorganic nanomaterials*. Dalton Transactions, 2007(34).
60. López-Miranda, A., A. López-Valdivieso, and G. Viramontes-Gamboa, *Silver nanoparticles synthesis in aqueous solutions using sulfite as reducing agent and sodium dodecyl sulfate as stabilizer*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(9).
61. Gibot, P. and L. Laffont, *Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 695-701.
62. Feng, W., et al., *Synthesis and assembly of rare earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process*. Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**(9-10): p. 1038-1053.
63. Hazarika, J. and A. Kumar, *Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions*. Synthetic Metals, 2013. **175**: p. 155-162.
64. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Letters to nature, 1991. **354**: p. 56-58.
65. D.P. Yu, C.S.L., I. Bello, X.S. Sun, Y.H. Tang, G.W. Zhou, Z.G. Bai, Z. Zhang, S.Q. Feng, *Synthesis of nano-scale Silicon wires by excimer laser ablation at high temperature*. Solid State Communications 1998. **105**
- (6): p. 403-407.
66. Wagner, R.S. and W.C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth*. Applied Physics Letters, 1964. **4**(5): p. 89.
67. Alfredo M. Morales, C.M.L., *A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires*. Science. **279**(5348): p. 208-211.
68. Schmid, G., *Clusters and Colloids From Theory to Applications*. 1994: Wiley Online Library. 547.
69. C. N. R. Rao, S.R.C.V., and A. Govindaraj, *The Chemistry of Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications* Vol. 2. 2004: wiley online library.
70. Shu-Juan Liu, X.-X.W., Bo Hu, Jun-Yan Gong, and Shu-Hong Yu, *Novel Anatase TiO<sub>2</sub> Boxes and Tree-like Structures Assembled by Hollow Tubes: D,L-Malic Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis, Growth Mechanism, and Photocatalytic Properties*. Crystal Growth & Design, 2009. **9**(3): p. 8.
71. Xia, Y., et al., *Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?* Angew Chem Int Ed Engl, 2009. **48**(1): p. 60-103.
72. Tao, A.R., S. Habas, and P. Yang, *Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals*. Small, 2008. **4**(3): p. 310-325.
73. Jun, Y., et al., *Recent advances in the shape control of inorganic nano-building blocks*. Coordination Chemistry Reviews, 2005. **249**(17-18): p. 1766-1775.
74. Jun, Y.W., J.S. Choi, and J. Cheon, *Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes*. Angew Chem Int Ed Engl, 2006. **45**(21): p. 3414-39.
75. Xiong Wen (David) Lou, L.A.A., Zichao Yang, *Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications*. Advanced Materials, 2008. **20**.
76. Yin, Y. and A.P. Alivisatos, *Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface*. Nature, 2005. **437**(7059): p. 664-70.

77. Brian L. Cushing, V.L.K., and Charles J. O'Connor, *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. American Chemical Society, 2004. **104**.
78. Qi, L., *Colloidal chemical approaches to inorganic micro- and nanostructures with controlled morphologies and patterns*. Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**(9-10): p. 1054-1071.
79. Wang, Y.J., et al., *Investigations on the formation mechanism of hydroxyapatite synthesized by the solvothermal method*. Nanotechnology, 2006. **17**(17): p. 4405-4412.
80. Sun, H.L., et al., *Shape-dependent magnetic properties of low-dimensional nanoscale Prussian blue (PB) analogue SmFe(CN)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O*. Chem Commun (Camb), 2005(34): p. 4339-41.
81. Ye, J., et al., *Morphology-controlled synthesis of SnO(2) nanotubes by using 1D silica mesostructures as sacrificial templates and their applications in lithium-ion batteries*. Small, 2010. **6**(2): p. 296-306.
82. C. N. R. Rao, S.R.C.V., Kanishka Biswas, and A. Govindaraj, *Synthesis of inorganic nanomaterials*. Dalton Transactions, 2007(34): p. 22.
83. M. Boutonnet, J.K., P. Stenius, *The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions*. Colloids and surfaces, 1982(5).
84. Liu, C., X. Ji, and G. Cheng, *Template synthesis and characterization of highly ordered lamellar hydroxyapatite*. Applied Surface Science, 2007. **253**(16): p. 6840-6843.
85. Rahul P. Bagwe, K.C.K., *Effects of the Intermicellar Exchange Rate and Cations on the Size of Silver Chloride Nanoparticles Formed in Reverse Micelles of AOT*. Langmuir, 1997. **13**(24): p. 6432-6438.
86. Longjam Meerabai Dev, D.P.S.N., *Synthesis of zinc sulfide nanoparticles stabilized by sodium dodecylsulfate micelles and evaluation of photocatalytic activity*. Indian Journal of Chemistry, 2015. **54A**: p. 1440-1445.
87. Andreas S. Bommarius, J.F.H., Daniel I. C. Wang, T. Alan. Hatton, *Coalescence and solubilize exchange in a cationic four-component reversed micellar system*. J. Phys. Chem, 1990. **94**(18): p. 7232-7239.
88. P. Ekwall, L.M., P. Solyom, *The Solution Phase with Reversed Micelles in the Cetyl Trimethylammonium Bromide-Hexanol-Water System* Journal of Colloid and Interface Science, 1970. **35**(2): p. 266.
89. Andreas S. Bommarius, J.F.H., Daniel I. C. Wang, T. Alan Hatton, *Coalescence and Solubilization Exchange in a Cationic Four-Component Reversed Micellar System*. J. Phys. Chem. **94**(18).
90. López-Quintela, M.A., et al., *Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2004. **9**(3-4): p. 264-278.
91. Li, L., et al., *Control synthesis of semiconductor ZnSe quasi-nanospheres by reverse micelles soft template*. Materials Letters, 2005. **59**(13): p. 1623-1626.
92. Joanna P. Cason, M.E.M., Jason B. Thompson, Christopher B. Roberts, *Solvent Effects on Copper Nanoparticle Growth Behavior in AOT Reverse Micelle Systems*. J. Phys. Chem. B, 2001. **12**(105): p. 2297-2302.
93. Capek, I., *Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions*. Adv Colloid Interface Sci, 2004. **110**(1-2): p. 49-74.
94. Rojas, S., et al., *Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion*. Applied Catalysis A: General, 2005. **285**(1-2): p. 24-35.
95. M. Fernández-García, X.W., C. Belver Ana Iglesias-J. Jonathan C. Hanson, J. A. Rodriguez, *Ca Doping of Nanosize Ce-Zr and Ce-Tb Solid Solutions: Structural and Electronic Effects*. Chem. Mater., 2005. **17**.

96. Ye, Z., et al., *Preparation, characterization and application of fluorescent terbium complex-doped zirconia nanoparticles*. J Fluoresc, 2005. **15**(4): p. 499-505.
97. Dorothee Ingert, M.-P.P., *Limitations in Producing Nanocrystals Using Reverse Micelles as Nanoreactors*. Advanced Functional Materials, 2001. **11**(2): p. 136–139.
98. Christophe Petitt, P.L., Marie-Paule Pileni, *In Situ Synthesis of Silver Nanocluster in AOT Reverse Micelles*. J. Phys. Chem., 1993. **97**(49): p. 12651-13028.
99. Christopher L. Kitchens, M.C.M., Christopher B. Roberts, *Solvent Effects on the Growth and Steric Stabilization of Copper Metallic Nanoparticles in AOT Reverse Micelle Systems*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(41): p. 11255-11569.
100. Eastoe, J., M.J. Hollamby, and L. Hudson, *Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles*. Adv Colloid Interface Sci, 2006. **128-130**: p. 5-15.
101. I. Lisiecki, M.P.P., *Copper Metallic Particles Synthesized "in Situ" in Reverse Micelles: Influence of Various Parameters on the Size of the Particles*. J. Phys. Chem, 1995. **99**(14): p. 4875-5222.
102. Berkovich, Y., et al., *Preparation of amorphous aluminum oxide-hydroxide nanoparticles in amphiphilic silicone-based copolymer microemulsions*. J Colloid Interface Sci, 2002. **245**(1): p. 58-67.
103. I. Lisiecki, M.P.P., *Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Microreactors*. J. Am. Chem. SO, 1993. **115**(10): p. 3855-4422.
104. Zhang, D.E., et al., *Synthesis of needle-like nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsion*. Materials Letters, 2005. **59**(16): p. 2011-2014.
105. Uskoković, V. and M. Drofenik, *A mechanism for the formation of nanostructured NiZn ferrites via a microemulsion-assisted precipitation method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **266**(1-3): p. 168-174.
106. Nikhil R. Jana , L.G., Catherine J. Murphy, *Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles*. Langmuir, 2001. **17**(22): p. 6782–6786.
107. Yu-Ying Yu, S.-S.C., Chien-Liang Lee, C. R. Chris Wang, *Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties*. J. Phys. Chem B, 1997. **101**(34): p. 6661–6664.
108. Franklin Kim , J.H.S., Peidong Yang, *Photochemical Synthesis of Gold Nanorods*. J. Am. Chem. Soc, 2002. **124**(48): p. 14316–14317.
109. Chien-Liang Lee, C.-C.W., Yung-Yun Wang, *Synthesis of Metal Nanoparticles via Self-Regulated Reduction by an Alcohol Surfactant*. Adv. Funct. Mater, 2001. **11**(5): p. 323-397.
110. Fumitaka Mafuné, J.-y.K., Yoshihiro Takeda , Tamotsu Kondow *Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant*. J. Phys. Chem. B, 2001. **105**(22): p. 5116-5120.
111. Rachel A. Caruso , M.A., Franz Grieser *Sonochemical Formation of Gold Sols*. Langmuir, 2002. **18**(21): p. 7831–7836.
112. Chun-Hong Kuo , T.-F.C., Lih-Juann Chen ,Michael H. Huang, *Synthesis of Highly Faceted Pentagonal- and Hexagonal-Shaped Gold Nanoparticles with Controlled Sizes by Sodium Dodecyl Sulfate*. Langmuir, 2004. **20**(18): p. 7820–7824.
113. Firooz, A.A., A.R. Mahjoub, and A.A. Khodadadi, *Highly sensitive CO and ethanol nanoflower-like SnO<sub>2</sub> sensor among various morphologies obtained by using single and mixed ionic surfactant templates*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **141**(1): p. 89-96.
114. Sheng-Yi Zhang , Y.L., Xiang Ma ,y Hong-Yuan Chen, *Rapid, Large-Scale Synthesis and Electrochemical Behavior of Faceted Single-Crystalline Selenium Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(18): p. 9041–9047.

115. Wang, H., T. Lin, and A. Kaynak, *Polypyrrole nanoparticles and dye absorption properties*. Synthetic Metals, 2005. **151**(2): p. 136-140.
116. Jang, J. and J.H. Oh, *Novel crystalline supramolecular assemblies of amorphous polypyrrole nanoparticles through surfactant templating* Electronic supplementary information (ESI) available: FT-IR spectrum and the peak assignment of PPy nanoparticles. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b207744m>. Chemical Communications, 2002(19): p. 2200-2201.
117. Jyongsik Jang, J.H.O., Galen D. Stucky, <Fabrication of Ultrafine Conducting.pdf>. Angewandte Chemie International Edition 41, 2002. **41**(21): p. 4016–4019.
118. Gai, F., et al., *Mixed anionic surfactant-templated mesoporous silica nanoparticles for fluorescence detection of Fe(3.)*. Dalton Trans, 2016. **45**(2): p. 508-14.
119. Yang, C., et al., *Polypyrrole nanoparticles with high dispersion stability via chemical oxidative polymerization in presence of an anionic–non-ionic bifunctional polymeric surfactant*. Powder Technology, 2012. **217**: p. 134-139.
120. R. Yang, W.H.S., D. F. Evans, W. A. Hendrickson, *Evolution of Polypyrrole Band Structure: A Scanning Tunneling Spectroscopy Study* J. Phys. Chem., 1992. **96**(3): p. 1428–1430.
121. S.C. Lim, J.T.V., W.T.A. Harrison, L.L. Dussack, A.J. Jacobson, J.W. Johnson *Redox transformations of simple vanadium phosphates: the synthesis of  $\epsilon$ -VOPO<sub>4</sub>*. Solid State Ionics, 1996. **84**(3-4): p. 219-226.
122. J. T. Vaughey, W.T.A.H., Allan J. Jacobson, David P. Goshorn, Jack W. Johnson, *Synthesis, Structure, and Properties of Two New Vanadium(III) Phosphates: VPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O and V<sub>1.23</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>0.69</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.31</sub>.0.33H<sub>2</sub>O*. Inorg. Chem, 1994. **33**(11): p. 2481–2487.
123. D.Fratzky, T.G., M.Meisel *Redetermination of the crystal structure of oxovanadium(IV)hydrogen phosphate tetrahydrate, VOHPO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O*. Zeitschrift für Kristallographie, 1999. **214**(1): p. 9-10
124. Ling, C., R. Zhang, and F. Mizuno, *Phase stability and its impact on the electrochemical performance of VOPO<sub>4</sub> and LiVOPO<sub>4</sub>*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(31): p. 12330.
125. Zhang, Y., et al., *Core–shell VPO<sub>4</sub>/C anode materials for Li ion batteries: Computational investigation and sol–gel synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **522**: p. 167-171.
126. Taufiq-Yap, Y.H., C.S. Saw, and R. Irmawati, *Activation of VOHPO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O in Propane/Air Mixture: Effect on Structural, Morphological, Oxidant's Behaviour and Catalytic Property of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Catalysts for Propane Oxidation*. Catalysis Letters, 2005. **105**(1-2): p. 103-110.
127. O'Mahony, L., *Crystallisation of VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253**(2): p. 409-416.
128. Javier Cabello Sanchez, F., et al., *In situ laser Raman spectroscopy studies of the transformation of VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O and (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(18): p. 4122-4128.
129. Guido Busca, F.C., Gabriele Centi, Ferruccio Trifirò, *Nature and Mechanism of Formation of Vanadyl Pyrophosphate Active Phase in n-Butane Selective Oxidation*. Journal of Catalysis, 1986. **99**(2): p. 400-414.
130. Pedro Amorós, R.I., Eduardo Martínez-Tamayo, Aurelio Beltrán-Porter, Daniel Beltrán-Porter, *New vanadyl hydrogenphosphate hydrates. Electronic spectra of the VO<sub>2</sub><sup>+</sup> ion in the VO(H<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>·yH<sub>2</sub>O system*. Materials Research Bulletin, 1989. **24**(11): p. 1347-1360.

131. Kiely, C.J., Sajip, S., Ellison, I.J. et al., *Electron microscopy studies of vanadium phosphorus oxide catalysts derived from VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O*. Catalysis Letters, 1995. **33**(3): p. 357-368.
132. Alhumaimess, M., et al., *Highly crystalline vanadium phosphate catalysts synthesized using poly(acrylic acid-co-maleic acid) as a structure directing agent*. Catal. Sci. Technol., 2016. **6**(9): p. 2910-2917.
133. Arunabha Datta, M.A.y.S.D., *Novel vanadium phosphate phases as catalysts for selective oxidation*. Journal of Chemical Sciences, 2002. **114**(4): p. 379–390.
134. M.T. Sananés-Schulz , F.B.A., G.J. Hutchings , J.C. Volta, *On the Role of Fe and Co Dopants during the Activation of the VO(HPO<sub>4</sub>), 0.5 H<sub>2</sub>O Precursor of the Vanadium Phosphorus Catalyst as Studied by in Situ Laser Raman spectroscopy: II. Study of VO(HPO<sub>4</sub>), 0.5 H<sub>2</sub>O Precursors Prepared by Reduction of VOPO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O by Isobutanol*. Journal of Catalysis, 1996. **163**(2): p. 346-353.
135. Noritaka Mizuno , H.H., Makoto Misono, *One-Pot Synthesis of VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O with High Growth of the (001) Plane: An Important Catalyst Precursor of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. Chem. Mater., 1997. **9**(12): p. 2697–2698.
136. Rownaghi, A.A., Y.H. Taufiq-Yap, and F. Rezaei, *Solvothermal synthesis of vanadium phosphate catalysts for n-butane oxidation*. Chemical Engineering Journal, 2009. **155**(1-2): p. 514-522.
137. M. Tachez, F.T., *A structural explanation for the polymorphism of the α form of anhydrous vanadyl phosphate*. Journal of Solid State Chemistry, 1981. **40**(3): p. 280-283.
138. F. Ben Abdelouahab, R.O., N. Guilhaume, F. Lefebvre, J.C. Volta, *A study by in situ laser Raman spectroscopy of VPO catalysts for n-butane oxidation to maleic anhydride I. Preparation and characterization of pure reference phases*. Journal of Catalysis, 1992. **134**(1): p. 151-167.
139. Christopher J. Kiely, A.B., Sujata Sajip, Graham J. Hutchings, yMaria Teresa Sananes, Alain Tuel, zand Jean-Claude Volta, *Characterisation of Variations in Vanadium Phosphate Catalyst Microstructure with Preparation Route*. Journal of Catalysis, 1996. **162**(1): p. 31-47.
140. Bustam M Azmi, T.I., Hiroyasu Nishiguchi, Yusaku Takita, *Cathodic performance of VOPO<sub>4</sub> with various crystal phases for Li ion rechargeable battery*. Electrochimica Acta, 2002. **48**(2): p. 165–170.
141. De, S., A. Dey, and S.K. De, *Characterization and electrical properties of vanadyl phosphate–polypyrrole nanocomposites*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(3): p. 500-505.
142. Weng, W., et al., *Controlling vanadium phosphate catalyst precursor morphology by adding alkane solvents in the reduction step of VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O to VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(40): p. 16136.
143. Dupré, N., et al., *Phase transition induced by lithium insertion in α- and all-VOPO<sub>4</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(8): p. 2896-2902.
144. Nam-Gyu Park, K.M.K., Soon Ho Chang, *Sonochemical synthesis of the high energy density cathode material VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O*. Electrochemistry Communications, 2001. **3**(10): p. 553–556.
145. G.F. Benabdelouahab, J.C.V., R. Olier, *New Insights into VOPO<sub>4</sub> Phases Through Their Hydration*. Journal of Catalysis, 1994. **148**(1): p. 334-340.

146. Song, Y., P.Y. Zavalij, and M.S. Whittingham,  $\epsilon$ -VOPO[*sub 4*]: *Electrochemical Synthesis and Enhanced Cathode Behavior*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(4): p. A721.
147. Eberhardt, A.R.C.y.C.N., *Microscopy Techniques for Materials Science*. 1ra ed. 2002: Woodhead Publishing Limited. 485.
148. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials (Synthesis, Properties and Applications)*. 2004: Imperial College Press. 433.
149. Douglas A. Skoog, F.J.H., Stanley R. Crouch., *Principios de análisis instrumental*. 6ta ed, ed. C. Learning. 2008: Brooks/Cole © 2007. 1063.
150. Dennis H. Evans, K.M.O.C.R.A.P.y.M.J.K., *Cyclic Voltammetry*. Journal of Chemical Education, 1983. **60**(4): p. 290-293.
151. Brousse, T., D. Belanger, and J.W. Long, *To Be or Not To Be Pseudocapacitive?* Journal of the Electrochemical Society, 2015. **162**(5): p. A5185-A5189.
152. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors (Scientific Fundamentals and Technological Applications)*. 1999, Kluwer Academic: Plenum Publishers. 698.

# **Resumen Autobiográfico**

Arnulfo López Meléndez

Candidato para el grado de Maestro en

Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología.

## **Tesis:**

Síntesis y caracterización de Fosfatos de vanadio para Electroodos en Capacitores Electroquímicos.

**Campo de Estudio:** Síntesis, Caracterización e Ingeniería de Nanoestructuras.

## **Curriculum Vitae:**

El Ing. Arnulfo López Meléndez inicio sus estudios de licenciatura en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el año 2009. Durante sus estudios participó en verano científico 2011 (PROVERICYT-UANL) en el proyecto llamado “Investigación Dopado Spray Pirolysis para películas delgadas en Semiconductores”. Además realizó sus prácticas profesionales en la Comisión Federal de Electricidad, poco después laboró en SysProfesionales S.A. De C.V; ambas empresas dedicadas al área eléctrica. Graduándose en el año 2014 como Ingeniero Mecánico Electricista. Ese mismo año es aceptado en la Maestría en Ciencias con Orientación en Nanotecnología, logrando su primera publicación (“La nanotecnología a 40 años de su aparición: Logros y tendencias.”) junto con sus compañeros de generación, en la Revista Ingenierías en el año 2015. Actualmente, su investigación se enfoca a la síntesis y caracterización de nanoestructuras para almacenamiento de energía.