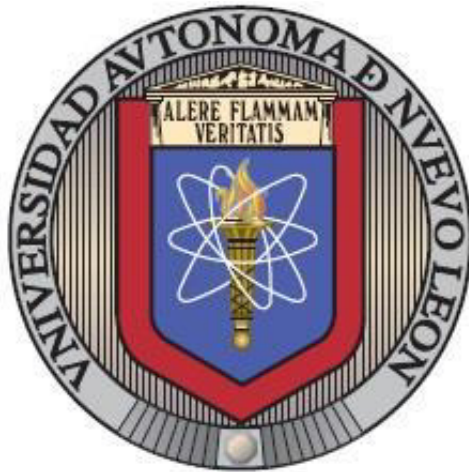


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**“PREPARACIÓN DE MICROSUPERCAPACITORES ASIMÉTRICOS  
BASADOS EN FOSFATOS DE VANADIO Y FOSFATOS DE  
MANGANESO NANOESTRUCTURADOS”**

**POR**

**JORGE ALEXIS ZÚÑIGA MARTÍNEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

**AGOSTO, 2018**

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



**“PREPARACIÓN DE MICROSUPERCAPACITORES ASIMÉTRICOS  
BASADOS EN FOSFATOS DE VANADIO Y FOSFATOS DE  
MANGANESO NANOESTRUCTURADOS”**

**POR**

**JORGE ALEXIS ZÚÑIGA MARTÍNEZ**


**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

**AGOSTO, 2018**

**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 "Preparación de Microsupercondensadores Asimétricos Basados en Fosfatos de Vanadio y Fosfatos de Manganeso Nanoestructurados" realizada por el alumno(a) "Jorge Alexis Zúñiga Martínez", con número de matrícula 1880644, sea aceptada para su defensa como opción al grado de "Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología"

El Comité de Tesis



"Dr. Raúl Lucio Porto"  
Director




Dr. Iván Eleazar Moreno Cortez  
Revisor



Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, "30 de Agosto de 2018"

## **Agradecimientos**

Principalmente agradezco a mis padres Laura Elena Martínez García y Miguel Angel Zúñiga Salazar el apoyo que me brindan en cada decisión que tomo, a mis familiares que siempre se mantienen cercanos. A mis amigos Cesar Antonio Pérez Buenrostro y Gerardo Rodríguez Macías por impulsarme a realizar la maestría.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León por abrirme sus puertas, a mi asesor el Dr. Raúl Lucio Porto por su atención y amistad que me ha brindado además de todo el apoyo otorgado durante mi maestría. A mis compañeros y maestros con los que conviví este tiempo.

Personalmente agradezco a las personas que me brindaron su amistad y cuidaron de mi durante mi estancia en Francia, el profesor Thierry Brousse, a Laurence Athouel y Camille Douard.

Por ultimo agradezco a las personas que han decidido personalmente ayudarme en lo que sea durante el tiempo en que estudié esta maestría.

# Índice de contenido

Capítulo 1. Los Capacitores Electroquímicos y sus principios. ....	13
1.1 Introducción.....	13
1.2 Capacitores Electroquímicos.....	14
1.3 Capacitores Electroquímicos de doble capa eléctrica. ....	16
1.4 Capacitores Electroquímicos con pseudocapacitancia. ....	16
1.5 Capacitores Electroquímicos Simétricos. ....	18
1.6 Capacitores Electroquímicos Asimétricos. ....	18
1.6 Fosfatos de vanadio y fosfatos de manganeso como materiales para electrodos de CEs asimétricos.....	20
1.7 Micro-supercapacitores por impresión 3D sobre nanofibras poliméricas. .....	21
1.8 Electrohilado.....	23
1.8.1 Nanofibras de Nailon. ....	24
1.9 Hipótesis.....	25
1.10 Objetivo General. ....	25
1.11 Objetivos Particulares.....	25
Capítulo 2. Metodología.....	26
2.1 Caracterización estructural.....	26
2.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	26
2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). ....	27
2.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). ....	28
2.1.4 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	30
2.1.5 Análisis de Área Superficial (BET).....	31
2.2 Caracterización Electroquímica.....	32
2.2.1 Celda de tres electrodos. ....	32

2.2.2 Celda Swagelok.....	33
2.2.3 Preparación de electrodos de trabajo. ....	34
2.2.4 Preparación de electrodos para celda Swagelok.....	34
2.3 Técnicas de caracterización electroquímica.....	36
2.3.1 Voltamperometría cíclica. ....	36
2.3.2 Cronopotenciometría (CR).....	38
2.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). ....	40
2.4 Síntesis de Fosfatos.....	41
2.4.1 Fosfato de Vanadio.....	41
2.4.2 Fosfato de Manganeso. ....	43
2.5 Preparación de nanofibras poliméricas. ....	44
Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados. ....	46
3.1 Electrodo de $MnPO_4 \cdot H_2O$ .....	46
3.1.1 Difracción de Rayos X (XRD). ....	46
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	48
3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET). ....	49
3.1.4 Análisis de Área Superficial (BET). ....	50
3.1.5 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	51
3.1.6 Análisis Electroquímico.....	52
3.2 Electrodo de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ .....	68
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX). ....	68
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	70
3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET). ....	71
3.2.4 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	71
3.2.5 Caracterización Electroquímica. ....	72

3.3 Capacitor Asimétrico $\text{MnPO}_4/\text{VOPO}_4$ .....	79
3.3.1 Caracterización Electroquímica. ....	79
Capítulo 4. Conclusiones. ....	90
4.1. Conclusiones. ....	90
4.2 Anexos. ....	92
4.2.1 Experimento JS-6. ....	92
4.2.2 Experimento JS-7. ....	96
4.2.3 Experimento JV-2. ....	100
4.2.4 Experimento JV-270. ....	103
4.2.5 Experimento JA-70. ....	106
4.2.6 Publicación .....	110
4.3 Referencias Bibliográficas. ....	118

## Índice de figuras.

Figura 1. Proceso de carga en supercapacitores de doble capa eléctrica y pseudocapacitores.[2].....	14
Figura 2. Grafica de Ragone.....	15
Figura 3. Representación esquemática de voltamperometría cíclica para tres diferentes combinaciones de CEs, las áreas en rojo y azul representan la ventana de potencial para el electrodo positivo y negativo respectivamente: (a) CE simétrico $\text{MnO}_2//\text{MnO}_2$ con electrodos de $\alpha\text{-MnO}_2$ en $0.5\text{M K}_2\text{SO}_4$ ; (b) CE asimétrico Carbón Activado// $\text{MnO}_2$ en $0.5\text{M K}_2\text{SO}_4$ ; (c) CE asimétrico Carbón Activado// $\text{PbO}_2$ en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ . NHE, siglas en inglés para electrodo normal de hidrógeno; I, medición de corriente; y E, potencial del electrodo.[2] .....	19
Figura 4. (a) Gráfica de Ragone de CEs asimétricos OGR/HDL//CA, HDL//CA y CE simétrico CA//CA. [3] (b) Gráfica de Ragone muestra la posición de los supercapacitores contra otros dispositivos de almacenamiento de energía [9] .....	19
Figura 5. Diferentes estructuras cristalinas de $\text{VOPO}_4$ . [10] .....	20
Figura 6. Estructuras cristalinas de fosfatos de manganeso. [17].....	21
Figura 7. (a) Electrodo interdigitales 2D, electrodo superior corresponde a VN y el inferior a NiO. [22]; (b) Electrodo interdigitales 3D (dibujo esquemático); (c) Electrodo interdigitales impresos con quemador de DVDs. [20].....	23
Figura 8. Principales componentes del electrohilado. [26].....	24
Figura 9. (a) Cadena polimérica de nylon-6,6 y (b) Cadenas ordenadas para formar fibras.....	24
Figura 10. Haz de electrones incidiendo en estructura cristalina (DRX). .....	27
Figura 11. Micrografía realizada mediante microscopio electrónico de barrido. ....	28
Figura 12. Micrografía realizada mediante microscopio electrónico de Transmisión. ....	29



Figura 13. El área superficial fue obtenida con el equipo Autosorb II .....	31
Figura 14. Celda de tres electrodos.....	32
Figura 15. Celda Swagelok.....	33
Figura 16. (a) Combinacion de material activo, Carbon Black, PTFE. (b) Película delgada de 100 $\mu\text{m}$ de espesor. (c) Electrodo para celda de tres electrodos. (d) Electrodo para celda Swagelok.....	35
Figura 17. Señales de la Voltamperometría cíclica.....	36
Figura 18. Voltamperograma de capacitor electroquímico.....	37
Figura 19. Señales de la cronopotenciometría.....	39
Figura 20. Espectro de impedancias resultante de la prueba de impedancia. ....	40
Figura 21. Fuente de alto voltaje marca GAMMA .....	44
Figura 22. Bomba de jeringas marga NEW ERA SYSTEMS INC.....	45
Figura 23. Conexión de punta de jeringa y colector.....	45
Figura 24. Películas hechas de nailon electrohilado.....	46
Figura 25. Difractograma de la muestra coincidente con carta PDF #440071 que corresponde a un $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	47
Figura 26. Estructura cristalina de la muestra $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	48
Figura 27. Micrografía de la muestra MnB-R2. ....	49
Figura 28. Imágenes de partículas de la muestra MnB-R2 obtenidas con MET .....	50
Figura 29. Isotermas de adsorción-desorcion de $\text{N}_2$ de MnB-R2. El recuadro muestra la distribución del diámetro de poro con dos máximos a 2 y 11 nm	50
Figura 30. Espectroscopia FTIR de la muestra $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	51
Figura 31. Ventanas electroquímicas para diferentes electrolitos a $25\text{mVs}^{-1}$ . ....	52
Figura 32. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos en función de la velocidad de barrido.....	53
Figura 33. Ventanas electroquímicas para KOH a diferentes concentraciones a $25\text{mVs}^{-1}$ .....	54

Figura 34. Capacitancias específicas de KOH a diferentes concentraciones en función de la velocidad de barrido. ....	55
Figura 35. Corrientes específicas para diferentes potenciales en función de distintas velocidades de barrido.....	57
Figura 36. Valores de parámetro b del electrodo de $MnPO_4 \cdot H_2O$ para diferentes electrolitos. ....	59
Figura 37. Voltamperograma cíclico a $5mVs^{-1}$ para KOH 3M en negro y $K_3PO_4$ 3M en azul.....	60
Figura 38. Capacitancia específica de la muestra $MnPO_4 \cdot H_2O$ en 3M $K_3PO_4$ en función de la velocidad de barrido. ....	62
Figura 39. Espectroscopia de Impedancia electroquímica de la muestra $MnPO_4 \cdot H_2O$ en diferentes electrolitos.....	64
Figura 40. Voltamperometría cíclica en KOH 3M a $25 mVs^{-1}$ de diferentes ventanas electroquímicas. ....	65
Figura 41. Capacitancia específica en KOH 3M de diferentes ventanas electroquímicas e función de la velocidad de barrido. ....	65
Figura 42. Capacitancia específica en función del número de ciclo en 3M KOH para diferentes ventanas.....	66
Figura 43. Voltamperometría cíclica del electrodo de $MnPO_4 \cdot H_2O$ en electrolito 3M LiOH a una velocidad de barrido de $100 mVs^{-1}$ .....	67
Figura 44. Capacitancia específica del electrodo de $MnPO_4 \cdot H_2O$ en función de la velocidad de barrido en electrolito 3M LiOH. El inserto muestra el valor del parámetro b en función del potencial. ....	68
.Figura 45. Difractograma de la muestra $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ . ....	69
Figura 46. Estructura cristalina de la muestra $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ .....	70
Figura 47. Micrografías de la muestra $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ .....	70
Figura 48. Micrografías de partículas de la muestra $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ tomadas con MET .....	71
Figura 49. Espectroscopía FTIR de la muestra de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ .....	72
Figura 50. Ventanas electroquímicas para diferentes electrolitos a $50mVs^{-1}$ .....	73

Figura 51. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos a diferentes velocidades de barrido.....	74
Figura 52. Corrientes específicas en función de distintas velocidades de barrido.....	76
Figura 53. Valores de parámetro b de la muestra VOPO4-C3 con el electrolito LiOH 3M y KOH 3M. ....	77
Figura 54. Espectroscopia de Impedancia electroquímica del electrodo de VOPO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O en diferentes electrolitos. ....	78
Figura 55. Ventanas electroquímicas de las muestras VOPO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O en rojo y MnPO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O en azul a una velocidad de barrido de 100 mVs <sup>-1</sup> en electrolito 3M LiOH.....	80
Figura 61. Gráfica de Ragone de capacitores simétricos y asimétricos.....	86
Figura 65. Capacitancia específica del microsupercapacitor asimétrico impreso VOPO <sub>4</sub> //MnPO <sub>4</sub> en función de la velocidad de barrido.....	89

## Índice de tablas.

Tabla 1.1. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo DCE. .....	16
Tabla 1.2. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo pseudocapacitivo .....	17
Tabla 2.1. Propiedades de síntesis con el surfactante docecilsulfato sodio (SDS).....	41
Tabla 2.2. Propiedades de síntesis de experimentos serie “JV” .....	42
Tabla 2.3. Propiedades de síntesis de experimento VOPO4-C3 .....	42
Tabla 2.4. Propiedades de síntesis de fosfato de manganeso. ....	43
Tabla 2.5. Propiedades de preparación de nanofibras poliméricas. ....	44

# Capítulo 1. Los Capacitores Electroquímicos y sus principios.

## 1.1 Introducción.

El desarrollo de dispositivos para almacenar energía es un tema importante, ya que científicos pronostican que la demanda de energía se incrementará un 48 por ciento para el año 2040 (815 cuatrillones de unidades térmicas británicas [1] Las energías renovables (solar, eólica etc.) son fuentes de energía que no generan electricidad de forma continua, esto dificulta el equilibrio entre el suministro y la demanda, por ello es necesario almacenar la energía producida por estas fuentes [2] Por otro lado, las nuevas tecnologías tienen mayores requerimientos, desde dispositivos electrónicos portables, hasta vehículos eléctricos que requieren de autonomía. [3] Con estos nuevos y desafiantes requerimientos, los capacitores electroquímicos (CEs) han adquirido una relevancia a nivel mundial debido a sus potenciales aplicaciones como dispositivos de almacenamiento de energía en muchos campos. [4] Por ejemplo, el reciente interés por desarrollar dispositivos electrónicos flexibles y miniaturizados, los cuales requieren que los dispositivos de almacenamiento de energía no solo muestren un desempeño excelente, también deben estar contruidos totalmente en estado sólido y deben ser flexibles. [5]

El interés por los CEs se desarrolló debido a que su proceso de carga y descarga se consigue en segundos, y a que poseen un excelente tiempo de vida (miles de ciclos) comparado con las baterías. Los CEs actuales están limitados en la energía específica ( $3-6 \text{ W h kg}^{-1}$  contra  $100 \text{ W h kg}^{-1}$  o más de las baterías Li-ion) [3, 6, 7]. Por esta razón es necesario incrementar la energía específica en los CEs, para poder igualar la capacidad de almacenamiento de las baterías.

Para incrementar la energía específica de los CEs, en el presente trabajo se propone la creación de microsupercapacitores asimétricos, impresos sobre

nanofibras poliméricas, utilizando fosfatos de vanadio y fosfatos de manganeso nanoestructurados como material activo en los electrodos.

## 1.2 Capacitores Electroquímicos.

Los capacitores electroquímicos, también llamados supercapacitores, son dispositivos de almacenamiento de energía. Al igual que las baterías, estos se componen de dos electrodos, un electrolito, y un separador que aísla eléctricamente ambos electrodos. [4] Los CEs están clasificados en dos tipos: Capacitores de doble capa eléctrica y pseudocapacitores, según sea su mecanismo de almacenamiento de energía. Los CEs de doble capa eléctrica almacenan energía a través de un mecanismo electrostático basado en la acumulación de cargas opuestas entre la superficie del electrodo y los iones del electrolito (figura 1a). En los pseudocapacitores la energía es almacenada de forma química mediante reacciones reversibles con transferencia de electrones (reacciones redox) que toman lugar en la superficie de los electrodos. Los iones del electrolito neutralizan la carga de las especies redox emergentes del electrodo. (figura 1b). En ambos mecanismos la energía es almacenada en la superficie y no en todo el volumen de los electrodos como en el caso de las baterías.

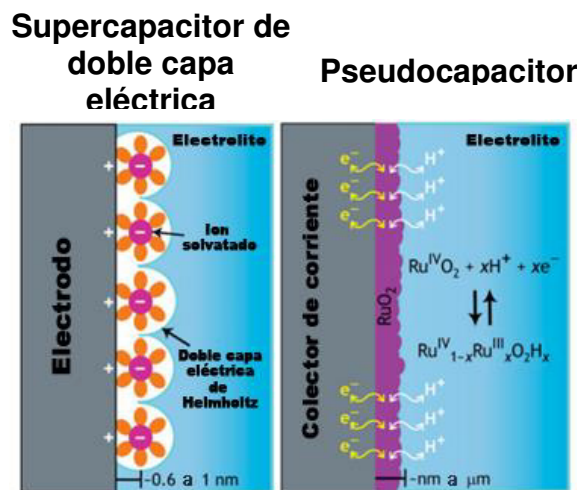


Figura 1. Proceso de carga en supercapacitores de doble capa eléctrica y pseudocapacitores.[6]

En los CEs la energía (E) almacenada es descrita mediante la ecuación 1, la cual depende de la capacitancia C ( $Fg^{-1}$ ) y del voltaje de la celda (V). Mientras que la potencia del capacitor depende de la energía (E) y del tiempo (t) que tarda en descargarse. [8]

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

$$P = \frac{E}{t} \quad (2)$$

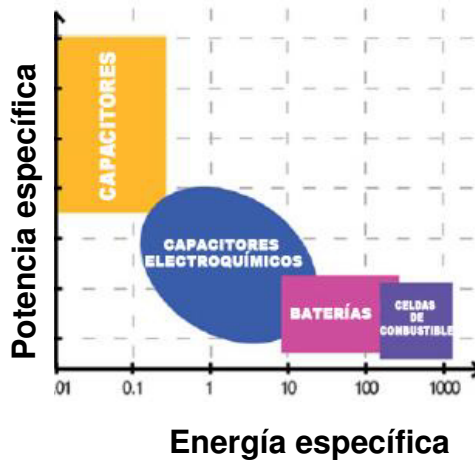


Figura 2. Gráfica de Ragone

La gráfica de Ragone (figura 2) muestra en que región se encuentran diferentes dispositivos de almacenamiento de energía según su potencia y energía específicas. Los CEs se ubican entre los capacitores convencionales y las baterías, y se desea incrementar tanto su energía como potencia específicas. Para incrementar la energía específica de los CEs se utilizan materiales activos con una gran área superficial (nanomateriales) para aumentar el número de sitios activos e incrementar la capacitancia de los electrodos, así como su energía específica como muestra la ecuación 1. [3, 6] La potencia específica puede aumentar según la ecuación 2,

disminuyendo el tiempo de carga y descarga, lo cual se logra utilizando materiales que sean conductores eléctricos, iónicos y con nanoestructuras que faciliten el acceso de los iones del electrolito hacia los sitios activos. [3]

### 1.3 Capacitores Electroquímicos de doble capa eléctrica.

El grafeno, los nanotubos de carbono (NTC), el carbono activado (CA) y demás polimorfos del carbono, utilizados en CEs de doble capa eléctrica (DCE), cumplen con las características anteriores. La ausencia de reacciones redox en los electrodos permiten que la velocidad de carga y descarga y la estabilidad durante el ciclado sea mayor en el caso de pseudocapacitores y baterías. Por el contrario la energía almacenada (4 a 5  $Whkg^{-1}$ ) [9] y la capacitancia específica que se encuentra en el rango de 50 a 100  $Fg^{-1}$  son menores a los valores alcanzados por los pseudocapacitores. [3, 6]

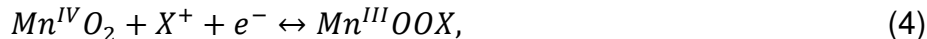
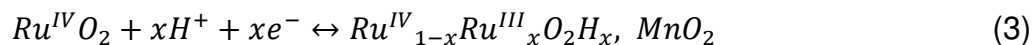
*Tabla 1.1. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo DCE.*

Polimorfo de Carbono	Corriente específica	Capacitancia Específica	Fuente
Quantum Dots Aerogel	0.5 A $g^{-1}$	294 F $g^{-1}$	[10]
Composito de NTC y CA	118 mA $g^{-1}$	170 F $g^{-1}$	[11]
Composito de Grafeno	0.1 A $g^{-1}$	205 F $g^{-1}$	[12]

### 1.4 Capacitores Electroquímicos con pseudocapacitancia.

Se han utilizado óxidos de metales de transición ( $RuO_2$ ,  $MnO_2$ , etc.) como electrodos en pseudocapacitores (Tabla 2) y son una alternativa a los materiales de carbono, Esto es debido a que los metales de transición poseen varios estados de oxidación, lo cual permite que más de un electrón pueda ser almacenado mediante reacciones electroquímicas aumentando la capacitancia de los CEs y por ende la energía almacenada (10 a 28  $Whkg^{-1}$ ). Se han estudiado los procesos de carga y descarga del  $RuO_2$  y del  $MnO_2$  los cuales se describen por las ecuaciones 3 y 4 [6]





Donde  $X^+ = H^+, Li^+, Na^+, o K^+$

El desempeño de los óxidos de rutenio para carga y almacenamiento pseudocapacitivos ronda de decenas a cientos de faradios por gramo, y se determinan por factores como el grado de cristalinidad, tamaño de partícula y arquitectura del electrodo. [6]

Los óxidos como rutenio son materiales con un costo elevado en comparación con otros materiales de propiedades similares. En la búsqueda de nuevos materiales que sean económicos, con buena conducción iónica y electrónica, y que en sus estructuras cuenten con túneles en 1, 2 y 3 dimensiones para facilitar el acceso de los iones del electrolito al material del electrodo, se encuentran los fosfatos de vanadio y fosfatos de manganeso debido a que estos compuestos cuentan varios estados de oxidación ( $V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, y Mn^{5+}$ ) y un peso molecular menor al del rutenio. Debido a esto, teóricamente la capacitancia específica del vanadio y del manganeso es mayor a la de los compuestos de rutenio. [5, 13]

*Tabla 1.2. Capacitores electroquímicos con electrodos con mecanismo pseudocapacitivo*

Material del Electrodo	Potencia Específica	Capacitancia Específica	Fuente
RuO <sub>2</sub>	17 kW kg <sup>-1</sup>	644 F g <sup>-1</sup>	[14]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500 W kg <sup>-1</sup>	537 F g <sup>-1</sup>	[15]
MnO <sub>2</sub>	25 kW kg <sup>-1</sup>	637 F g <sup>-1</sup>	[16]

### **1.5 Capacitores Electroquímicos Simétricos.**

Los CEs simétricos se conforman por dos electrodos compuestos por el mismo material activo separados por un electrolito, ambos electrodos tienen la misma electro-adsorción de iones, por lo tanto la capacitancia de los electrodos es la misma. [17] La ventana electroquímica de los capacitores simétricos dependerá del material con el que está hecho sus electrodos (figura 3a). El comportamiento de estos capacitores puede ser descrito como un circuito eléctrico análogo de dos capacitores idénticos en serie. [17]

### **1.6 Capacitores Electroquímicos Asimétricos.**

Los CEs asimétricos están constituidos por dos electrodos de diferente composición, cuyo comportamiento electroquímico también puede diferir. Es decir, un electrodo puede tener comportamiento faradaico (batería), pseudocapacitivo o capacitivo (CEs). Las ventanas electroquímicas de cada electrodo deben ser complementarias de tal forma que exista una continuidad en el potencial aplicado desde el límite inferior al superior (ver figura 3b y 3c). [6, 8, 18] De esta forma el voltaje de cada electrodo se puede sumar dando como resultado el voltaje de operación de un CE asimétrico. Debido a esto, los CEs no están limitados a un voltaje de operación de 1.2 V en electrolitos acuosos, ya que es el voltaje en el cual comienza la descomposición del agua. [6] La importancia de los CEs asimétricos se debe al incremento de voltaje de operación, y de acuerdo a la ecuación 1 al incremento de energía almacenada en comparación a los simétricos.

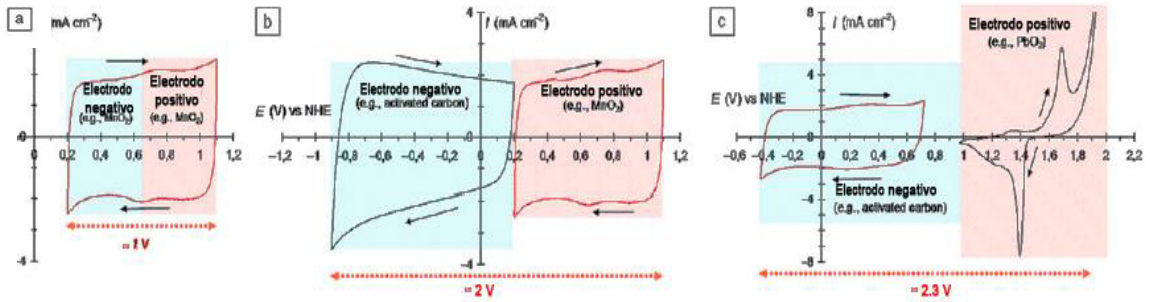


Figura 3 Voltamperometría cíclica para tres diferentes combinaciones de CE, las áreas en rojo y azul representan la ventana de potencial para el electrodo positivo y negativo respectivamente: (a) Simétrico  $MnO_2/MnO_2$  con electrodos de  $\alpha-MnO_2$  en  $0.5M K_2SO_4$ ; (b) Asimétrico  $CA/MnO_2$ ; (c) Asimétrico  $CA/PbO_2$  en  $0.5M H_2SO_4$ . [6]

Como lo demuestran algunos reportes en la literatura los experimentos con electrodos de Carbón activado en CEs simétricos (CA//CA), y electrodos de CA combinado con CoAl-Hidróxido Laminar (HDL//CA) y CA con Oxido de Grafeno Reducido/HDL (OGR/HDL//CA) como CEs asimétricos (Ver figura 4a), y electrodos de óxido de Manganeso en CEs simétricos ( $MnO_2/MnO_2$ ) y asimétricos (CA// $MnO_2$ ) se concluye que los capacitores asimétricos tienen mayor energía y poder específicos cuando su principal material activo es utilizado en un solo electrodo y se utiliza otro material como complemento en el CE asimétrico. [6, 8]

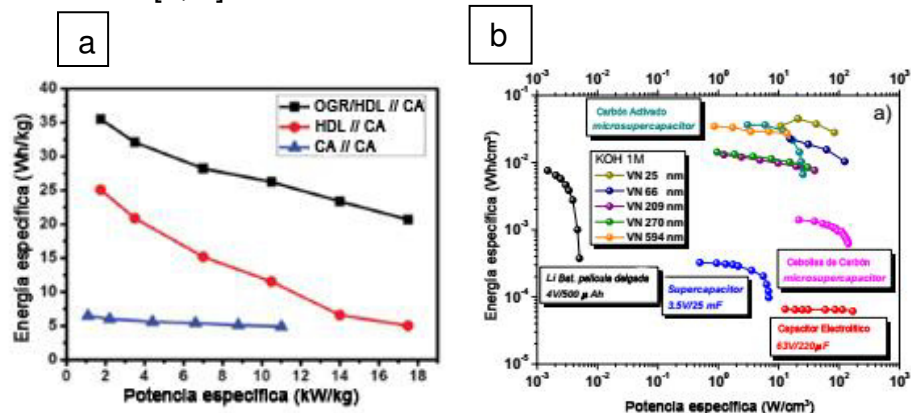


Figura 4. (a) Gráfica de Ragone de CEs asimétricos OGR/HDL//CA, HDL//CA y CE simétrico CA//CA. [8] (b) Gráfica de Ragone muestra la posición de los supercapacitores contra otros dispositivos de almacenamiento de energía [19]

## 1.6 Fosfatos de vanadio y fosfatos de manganeso como materiales para electrodos de CEs asimétricos.

Existen reportes de algunos estudios de los fosfatos de metales de transición, como el V y Mn como electrodos en baterías y capacitores electroquímicos. [20-28] Donde muestran que la principal ventaja que tienen estos materiales sobre los óxidos correspondientes es que al introducir el grupo  $PO_4^{3-}$  en la estructura cristalina, un grupo más grande que el grupo  $O^{2-}$ , se generan túneles en 1D, 2D y 3D que permiten la inserción o intercalación de cationes, aumentando la estabilidad de los electrodos frente a ciclos de carga y descarga. [9, 20–23]

Se han reportado siete estructuras cristalinas del fosfato de vanadio, todas ellas compuestas por octaedros del grupo  $VO_6$  y tetraedros del grupo  $PO_4$ . Las cuales son:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\delta$  de  $VOPO_4$  [24], las fases  $\beta$  y  $\epsilon$  de  $VOPO_4$  que tienen túneles en tres dimensiones [25] (figura 5), las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del  $VOHPO_4$ , y por último el  $(VO)_2P_2O_7$ .

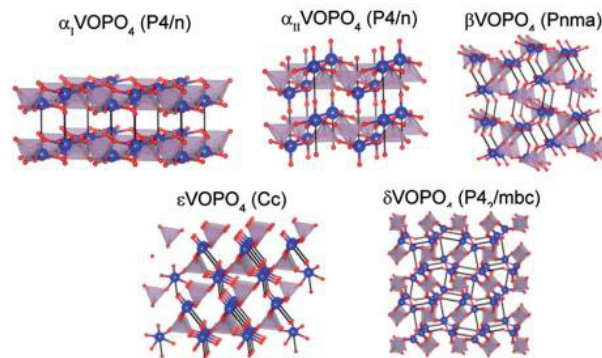


Figura 5. Diferentes estructuras cristalinas de  $VOPO_4$ . [20]

Los fosfatos de manganeso se han sintetizado en tres diferentes fases:  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  de  $Mn_3(PO_4)_2$  en los cuales el manganeso se encuentra en estados de oxidación 2+, pueden diferir en el grado de hidratación, y las estructuras cristalinas de estas fases tienen túneles en 3D. El fosfato de manganeso presenta pentaedros  $MnO_5$  y octaedros  $MnO_6$  en una relación de 2:1 [5, 13, 26].

Debido a la amplia gama de composiciones y a la diversidad de estructuras cristalinas de los fosfatos de vanadio y los fosfatos de manganeso, la composición química de la superficie de estos materiales es amplia. En estos materiales la superficie contiene una gran variedad de grupos funcionales como: Ácidos de Brønsted (-POH, M-OH), ácidos de Lewis ( $M^{IV}$  y  $M^V$ ), pares redox de un electrón ( $M^V/M^{IV}$ ), ( $M^{IV}/M^{III}$ ), pares redox con dos electrones ( $M^V/M^{III}$ ), enlaces con oxígeno (M-O-M, M-O-P, P-O-H, M-OH, etc. Donde M= V o Mn) y oxígeno terminal ( $M^V=O$ ,  $M^{IV}=O$ ) [27, 28]. El efecto inductivo del grupo  $PO_4^{3-}$  cambia el potencial en el cual los pares redox surgen, con respecto a los óxidos correspondientes. [29] Todo esto puede ser beneficioso para el comportamiento electroquímico de un CE.

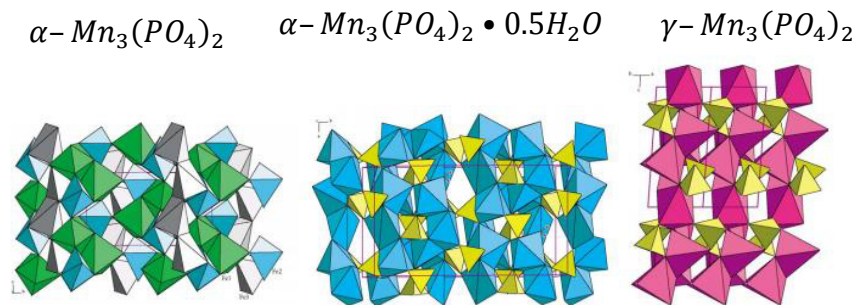


Figura 6. Estructuras cristalinas de fosfatos de manganeso. [26]

## 1.7 Micro-supercapacitores por impresión 3D sobre nanofibras poliméricas.

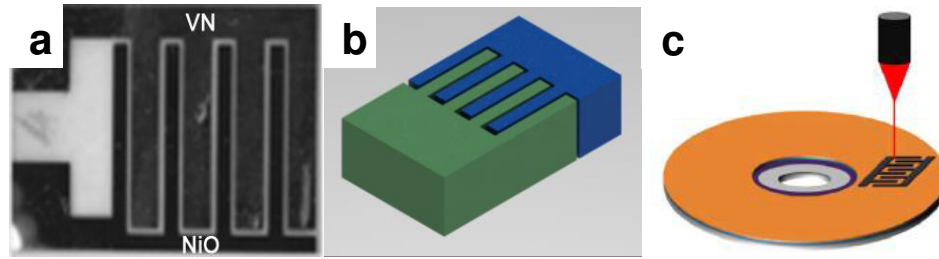
El rápido desarrollo de dispositivos electrónicos miniaturizados ha incrementado la demanda de componentes de almacenamiento de energía en las mismas dimensiones. Los micro-supercapacitores o también llamados micro-CEs tienen un gran potencial de complementar o reemplazar las baterías y capacitores electrolíticos en una gran variedad de aplicaciones (Ver figura 4b). Sin embargo, las técnicas de fabricación convencionales de

micro-dispositivos no son rentables, lo que limita que estas técnicas puedan aplicarse ampliamente. [30]

Los electrónicos impresos representan una tecnología para la fabricación de circuitos, depositando dispositivos sobre sustratos flexibles. Con un funcionamiento igual al de los micro-electrónicos convencionales, los dispositivos impresos pueden tener características extra. [31] Es importante mencionar, al tener sustratos flexibles, y electrolitos en estado sólido, los capacitores electroquímicos obtienen la propiedad de ser flexibles, lo cual incrementa su potencial de aplicación.

Se han realizado experimentos con microsupercapacitores asimétricos planos, en los que sus electrodos son interdigitales (Figura 7a), logrando tener una ventana de operación de 1.8 V. [32] Para facilitar la fabricación de microsupercapacitores, se ha utilizado una película de óxido de grafeno (OG) sobre una capa de tereftalato de polietileno (PET) colocada en un disco DVD, insertando este disco en el quemador DVD de una computadora, se imprime el diseño de los electrodos interdigitales del CE mediante el láser del quemador (figura 7c) [30].

La tecnología de impresión ha avanzado desde impresión en dos dimensiones (2D) a impresión en tres dimensiones (3D), cuyas formas en 3D son creadas mediante la deposición sucesiva de capas de material. [33] Tomando en cuenta este principio de la impresión en 3D se puede construir un microsupercapacitor asimétrico depositando capas de fosfatos de vanadio y fosfatos de manganeso sucesivamente (figura 7b) en el cual gracias a la altura que proporciona la impresión en 3D su área superficial aumentará.



*Figura 7. (a) Electrodo interdigitales 2D, electrodo superior corresponde a VN y el inferior a NiO. [32]; (b) Electrodo interdigitales 3D (dibujo esquemático); (c) Electrodo interdigitales impresos con quemador de DVDs. [30]*

## 1.8 Electrohilado.

El electrohilado es una técnica que nos permite producir materiales con fibras con diámetros cercanos a las decenas de nanómetros, lo cual con otras técnicas de creación de fibras es muy difícil. [34] Las propiedades de estas fibras varían dependiendo de cuál sea su precursor (sustancia a electrohilar), estas pueden ser gran área superficial, porosidad variable, y puede tener variaciones en sus formas y tamaños dependiendo de las variables implicadas en el proceso de creación.

Para esta técnica se necesitan principalmente 3 componentes (figura 8), los cuales son: Una fuente de alto voltaje, una jeringa, y un colector aterrizado. La jeringa contiene el polímero que será electrohilado y generalmente se mantiene una velocidad constante de bombeo en la jeringa, para generar un cono de Taylor en la punta, después mediante el campo eléctrico, las cargas electrostáticas que tiene el polímero son atraídas por las cargas contrarias que se encuentran en el colector, esta atracción rompe el área superficial del cono de Taylor y se crea un chorro de polímero disparado hacia el colector. Un buen electrohilado ocurre cuando en el chorro, se evapora el solvente en el que se encuentra disuelto el polímero. Las propiedades de las fibras como el área superficial, porosidad, la morfología y la delgadez de la fibra dependen de varios factores (voltaje, distancia punta-colector, velocidad de flujo, etc.) [35]

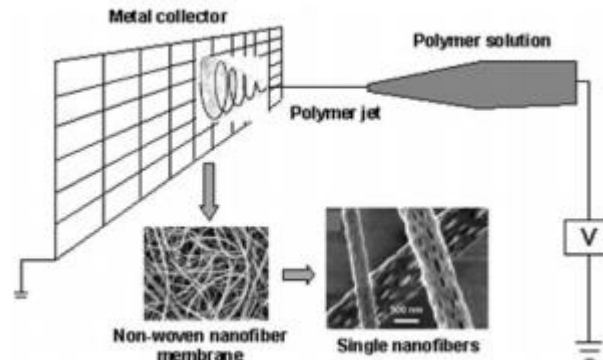


Figura 8. Principales componentes del electrohilado. [36]

### 1.8.1 Nanofibras de Nailon.

El nailon fue la primera poliamida sintética en tener propiedades como alta resistencia térmica y mecánica, esto ocasionó que fuera utilizado como un termoplástico. Este material sintético ha sido utilizado en la fabricación en una amplia gama de herramientas mecánicas que necesitan de sus cualidades resistentes. La unión de las cadenas poliméricas de nylon-6,6 (figura 9a) forma fibras de este polímero hidrofóbico cuando son ordenadas como muestra la figura 9b. [37]

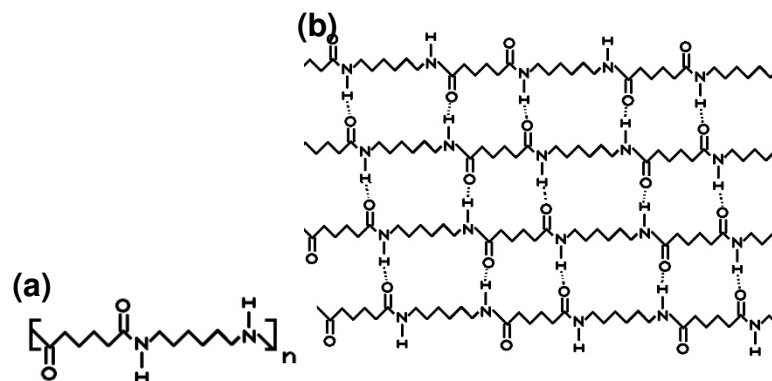


Figura 9. (a) Cadena polimérica de nylon-6,6 y (b) Cadenas ordenadas para formar fibras



## **1.9 Hipótesis.**

El desarrollo de microsupercapacitores asimétricos basados en fosfatos de vanadio y fosfatos de manganeso nanoestructurados, permitirá incrementar la energía y potencia específica con respecto a microsupercapacitores simétricos.

## **1.10 Objetivo General.**

Crear un microsupercapacitor asimétrico con fosfato de vanadio y fosfato de manganeso nanoestructurados como materiales activos en cada electrodo por separado.

## **1.11 Objetivos Particulares.**

- Sintetizar un fosfato de Vanadio nanoestructurado y un fosfato de Manganeso nanoestructurado
- Caracterizar electroquímicamente los fosfatos de Vanadio y fosfatos de Manganeso en diferentes electrolitos (ácido, neutro y alcalino).
- Preparar nanofibras poliméricas para ser usadas como sustrato en la creación de un capacitor asimétrico.

## Capítulo 2. Metodología.

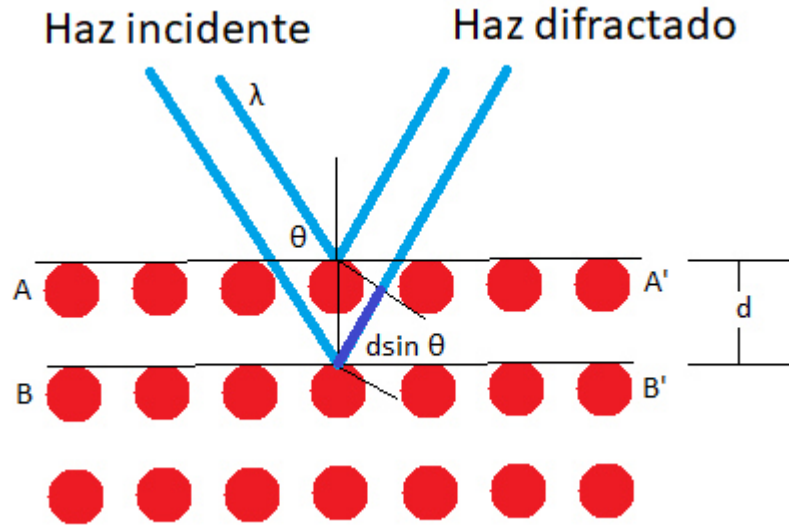
### 2.1 Caracterización estructural.

#### 2.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica de caracterización estructural se basa en la difracción de un haz de electrones producida por los átomos de un cristal que tienen un arreglo periódico, que dispersa los rayos X produciendo un patrón de difracción que contiene información acerca del arreglo atómico del cristal. Cuando los rayos X inciden sobre un cristal, difractan, generando un patrón característico del cristal, una parte de estos rayos X que no es dispersada simplemente pasa a través de la primera capa de átomos, y vuelve a ocurrir lo mismo, una parte de los rayos difracta y otra no, esto genera un patrón de difracción. Para que este fenómeno ocurra, la muestra debe ser cristalina. Si el haz difracta en dos capas diferentes, estas están en fase, generando una interferencia constructiva y el patrón de difracción muestra un pico (figura 10). Los ángulos en los que aparece una interferencia constructiva se pueden deducir según la ley de Bragg.[38]

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

Con el patrón de difracción podemos conocer los índices de Miller que tiene el cristal, el grado de cristalinidad, conocer la estructura del material, etc.

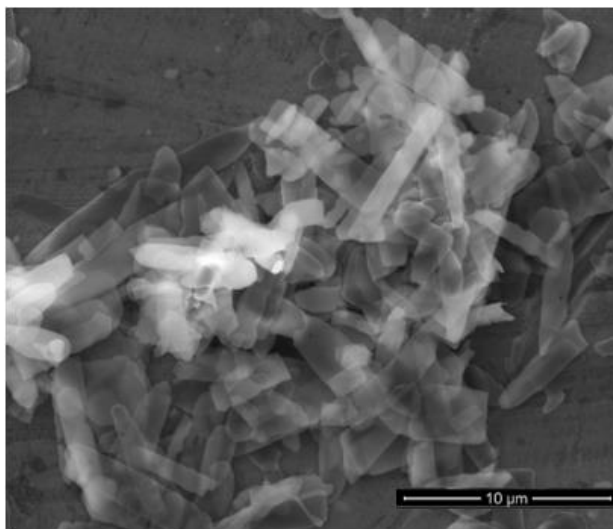


*Figura 10. Haz de electrones incidiendo en estructura cristalina (DRX). A-A' muestra la primera capa atómica, B-B' muestra una segunda capa atómica, d muestra la distancia interplanar.*

El patrón de difracción fue registrado a temperatura ambiente con un difractómetro Empyrean Panalytical con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) operado a 45 kV y 40 mA. Los escaneos fueron realizados en el rango  $2\theta$  de 5 a  $90^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y 1 segundo por paso en un modo continuo.

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

Esta técnica es de las más importantes para caracterizar nanopartículas de cualquier material, a una resolución menor a 1 nm. Para obtener una imagen como la figura 11, el microscopio hace incidir un haz de electrones sobre la muestra, esto produce electrones secundarios con energías menores a 50 eV, los electrones secundarios son detectados y mostrados en forma de imagen, con la cual se puede analizar la topología de la superficie, morfología y composición química de las nanopartículas. [39]



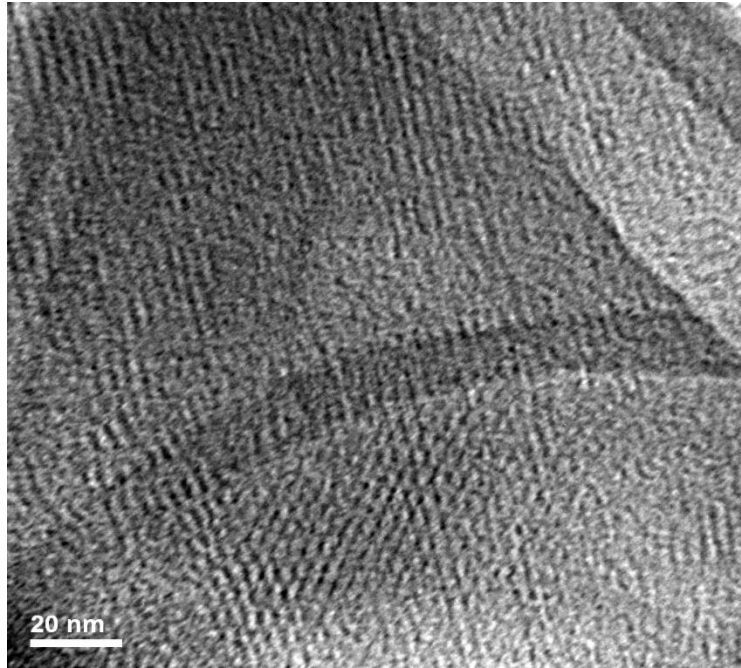
*Figura 11. Micrografía realizada mediante microscopio electrónico de barrido.*

La morfología de las estructuras fue analizada utilizando el microscopio electrónico de barrido FEI Nova NanoSEM.

### **2.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).**

Esta es la técnica de microscopía más avanzada en obtención de imágenes de las estructuras de los materiales, debido a su alta resolución (dependiente del modelo del MET) capaz de capturar los átomos que componen las estructuras cristalográficas. Básicamente la técnica utiliza un haz de electrones disparado desde un filamento, que atraviesa, unas bobinas llamadas lentes, encargadas de guiar el haz hasta la muestra. Los electrones que atraviesan la muestra son captados por un sensor el cual por medios electrónicos transforma la información en una microscopía como la de la figura 12.

Las micrografías MET de este trabajo fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de transmisión marca KEVEX modelo HITACHI H-9000 operado a una aceleración de voltaje de 300 kV.



*Figura 12. Micrografía realizada mediante microscopio electrónico de Transmisión.*

#### **2.1.4 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).**

La radiación infrarroja no cuenta con la energía necesaria para producir transiciones electrónicas como en la radiación ultravioleta y rayos X, debido a esto, la radiación en el infrarrojo se absorbe en especies moleculares en las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados de vibración y rotación. Para que una molécula absorba en el infrarrojo debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de sus movimientos rotacionales y vibracionales, solo así la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en sus movimientos [40].

Este tipo de análisis infrarrojo no es similar a los análisis de espectroscopia infrarroja convencionales, su principal diferencia es que no realiza un barrido por cada elemento de resolución para mostrar el porcentaje de transmitancia que se obtuvo en cierto número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Si no que hace varios análisis en todo el espectro infrarrojo y por medio de la Transformada de Fourier puede obtener la transmitancia para cada número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) [40] El uso más común para esta técnica es la identificación de materiales mediante el reconocimiento de las señales dadas por los estiramientos o contracciones de los enlaces existentes en los materiales.

El análisis de FTIR fue realizado en un espectrofotómetro Thermo Scientific model Nicolet 6700, se prepararon pastillas de Bromuro de Potasio (KBr) con una proporción de 1:50 (muestra:KBr), el espectro fue tomado con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$  y 32 escaneos.

### 2.1.5 Análisis de Área Superficial.

El análisis consiste en introducir la muestra a una cámara que usualmente es llenada con nitrógeno debido a su pureza y a que tiene una fuerte interacción entre gas y sólido, debido al fenómeno de adsorción (adhesión de átomos o moléculas de gas a una superficie) una parte del gas es adsorbida, esta parte dependerá de la superficie expuesta del material, de la temperatura, la presión y la fuerza de interacción entre gas y sólido. Los sensores del equipo detectarán pequeños cambios de presión ocurridos dentro de la cámara debido al proceso de adsorción del gas en la muestra. Después es liberado el gas de la cámara y se cuantifica el nitrógeno liberado por material que anteriormente estaba adsorbido en su superficie. El análisis de área superficial es un método muy utilizado en la síntesis de materiales nanoestructurados, ya que nos permite conocer el área superficial en metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ) del material analizado.

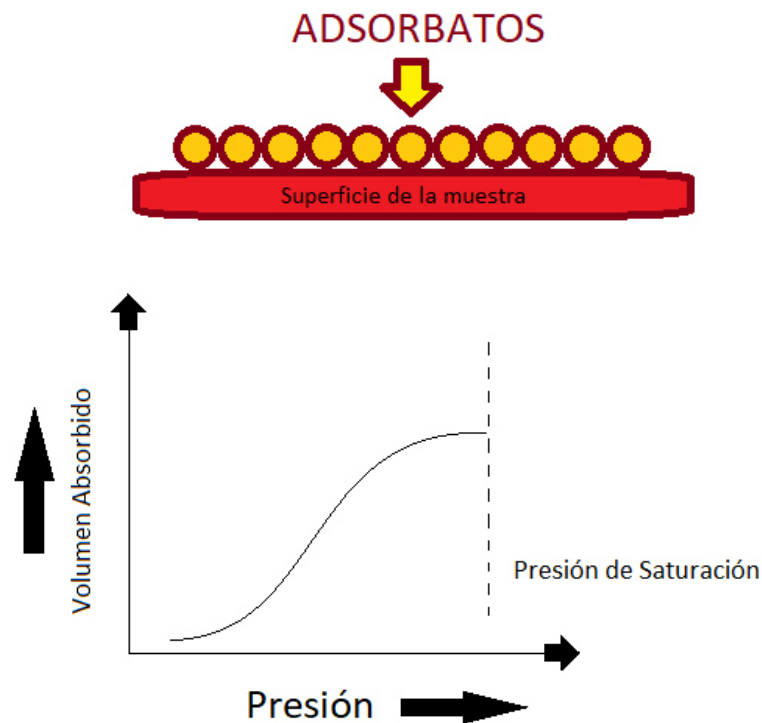
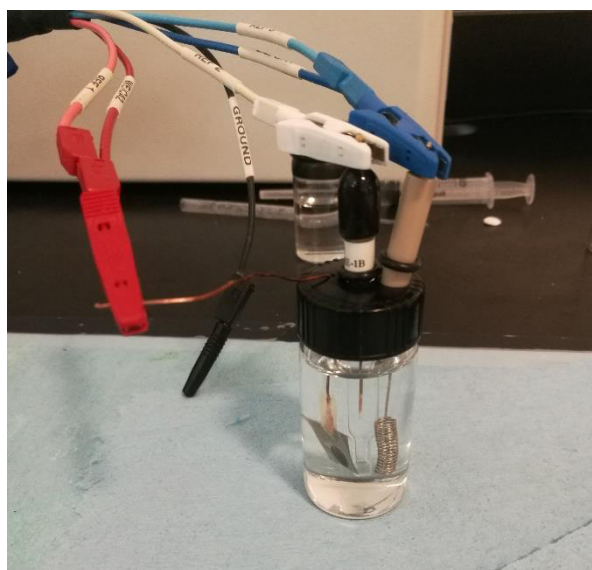


Figura 13. El área superficial fue obtenida con el equipo Autosorb II

## 2.2 Caracterización Electroquímica.

### 2.2.1 Celda de tres electrodos.

Para probar el desempeño de los materiales sintetizados, se utilizó una celda de tres electrodos. La celda de tres electrodos consta de un electrodo de trabajo (el electrodo con el material a probar), un electrodo de referencia (el cual debe ser el apropiado para el pH del electrolito utilizado en las pruebas, Ag/AgCl, Hg/HgO o Hg/HgSO<sub>4</sub>), y un contra electrodo de platino.



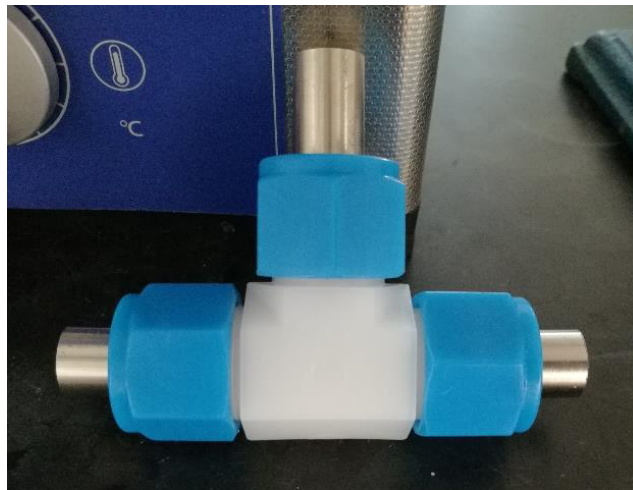
*Figura 14. Celda de tres electrodos.*



### 2.2.2 Celda Swagelok.

La celda Swagelok ayuda a probar el funcionamiento de materiales como electrodos para capacitores o baterías en una configuración tipo sándwich, cuenta con dos electrodos de trabajo separados por un electrolito ya sea en estado líquido absorbido en un separador (como papel filtro, fibra de vidrio, etc), en estado sólido o como un gel, la celda es cerrada herméticamente para evitar la evaporación del electrolito.

Para probar el desempeño de los dispositivos, ya sea simétrico o asimétrico, se colocaron en ambos extremos los electrodos, utilizando como separador fibra de vidrio (Sigma-Aldrich) al cual se le agrega el electrolito acuoso.



*Figura 15. Celda Swagelok.*

### **2.2.3 Preparación de electrodos de trabajo.**

Los electrodos para la caracterización electroquímica fueron preparados en un mortero utilizando una combinación del material activo, carbón black, y politetrafluoroetileno (PTFE, Sigma-Aldrich) en una proporción de peso utilizada en por el equipo de trabajo de 70:20:10 respectivamente. (figura 15a). Después, los componentes de los electrodos fueron mezclados con acetona. Posteriormente a la pasta obtenida se le pasó un rodillo hasta tener una película de 100  $\mu\text{m}$  de espesor (figura 15b) de la cual se le extraen círculos con un diámetro de 6 mm, los cuales fueron presionados a 1 GPa en una malla de acero inoxidable con un tamaño de poro de 104  $\mu\text{m}$  (figura 15c). Se le conectó un cable delgado de cobre el cual se le aplicó un aislante epóxico que evita que el cobre entre en contacto con el electrolito de la celda.

### **2.2.4 Preparación de electrodos para celda Swagelok.**

Para utilizar la celda Swagelok, el material para prueba se preparó de la misma manera que para la celda de tres electrodos, utilizando las mismas proporciones de material activo, carbón black y PTFE a excepción del cable de cobre (ver figura 15d) .

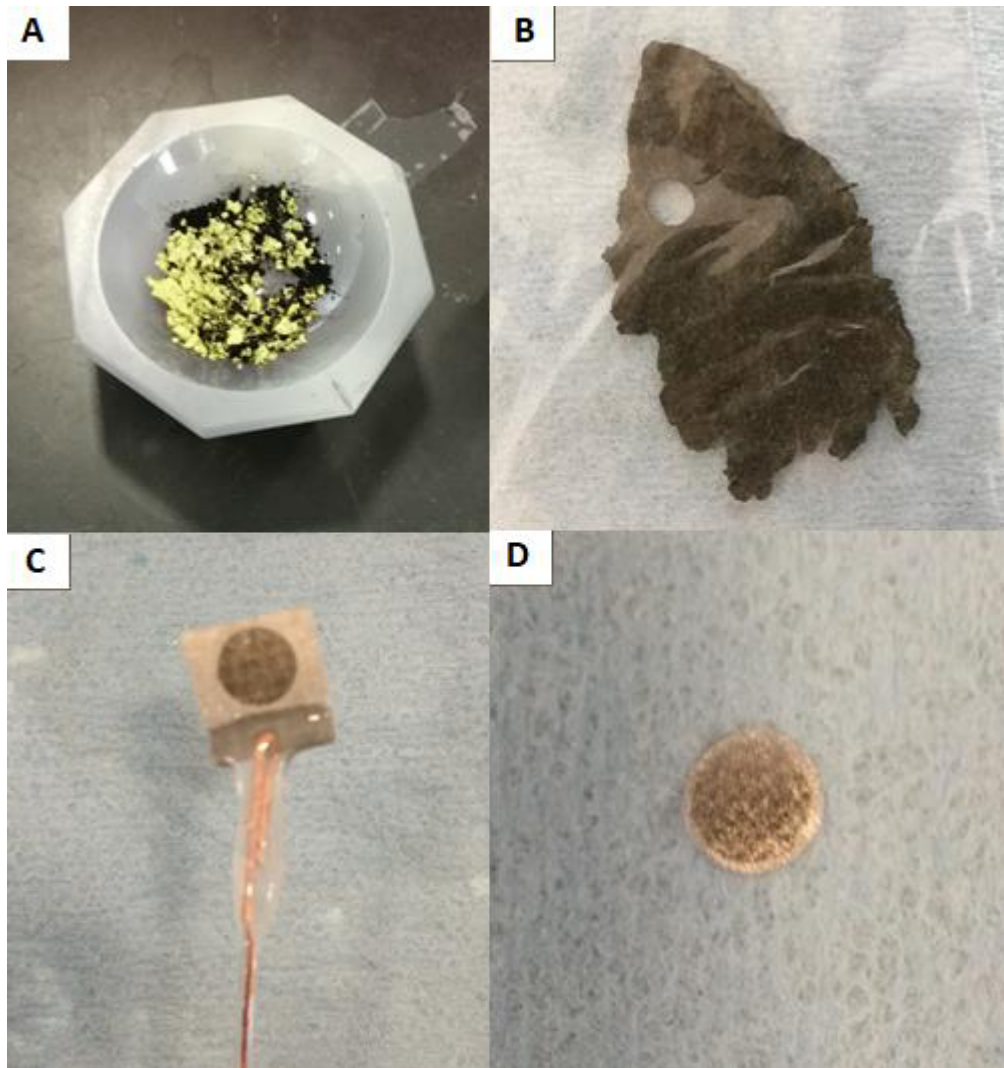


Figura 16. (a) Combinacion de material activo, Carbon Black, PTFE. (b) Película delgada de 100  $\mu\text{m}$  de espesor. (c) Electrodo para celda de tres electrodos. (d) Electrodo para celda Swagelok.

## 2.3 Técnicas de caracterización electroquímica.

Todas las mediciones electroquímicas fueron realizadas con el potensioestato-galvanoestato SP-150 (Biologic Instruments). El comportamiento del material del electrodo fue estudiado con las siguientes pruebas:

### 2.3.1 Voltamperometría cíclica.

El método consiste en hacer un barrido de potencial (E1) al potencial (E2) por medio de una señal triangular durante cierto número de ciclos (n), a una velocidad de barrido constante (V) (figura 16). De esa manera se obtiene un voltamperograma (figura 17) del cual se obtiene la capacitancia específica del material, de acuerdo a la ecuación.

$$C \text{ (F/g)} = Q / \Delta Vm \quad (6)$$

Donde: Q es la carga en coulombs la cual se obtiene de obtener el área bajo la curva obtenida con esta técnica,  $\Delta V$  es el voltaje en volts y m es la masa activa del electrodo en gramos. Esta técnica es de las más empleadas en el estudio de capacitores electroquímicos. Se pueden obtener información como el comportamiento redox de los materiales, mecanismos de reacción, reacciones químicas, etc.

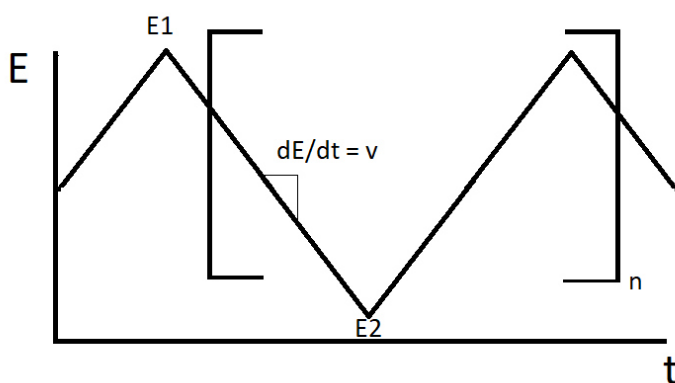
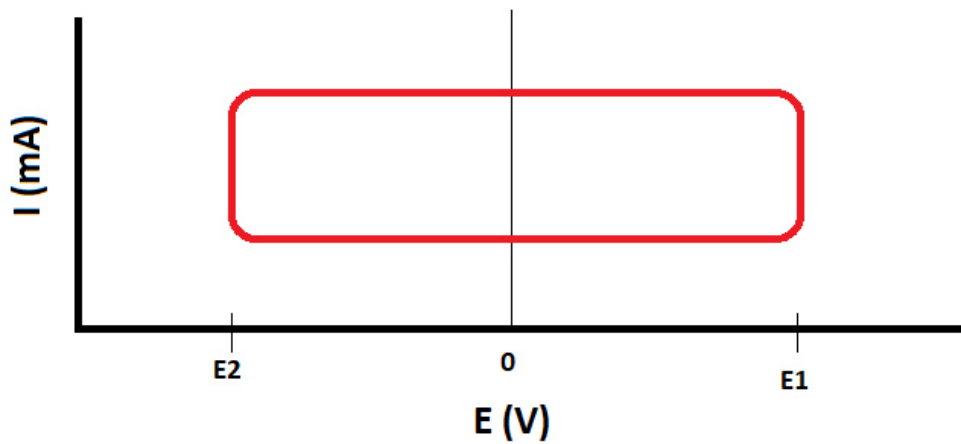


Figura 17. Señales de la Voltamperometría cíclica.

Las voltamperometrías realizadas en los electrodos se realizaron a distintas velocidades de barrido (5, 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000, y 1500  $\text{mVs}^{-1}$ ) para evaluar su desempeño en una celda de tres electrodos, además de utilizar diferentes electrolitos dependiendo del material activo.



*Figura 18. Voltamperograma de capacitor electroquímico ideal (forma rectangular).*

### 2.3.2 Cronopotenciometría (CR).

En esta técnica la corriente aplicada al electrodo de trabajo es una corriente constante con lo cual el potencial del electrodo cambiará en el tiempo, es decir, cargará y descargará el electrodo (n) veces aplicando una corriente positiva (I+) para cargar al electrodo y una corriente negativa (I-) para descargarlo. (figura 19). El resultado es un cronopotenciograma en el cual se puede observar el tiempo de carga y descarga del material, del cual, se puede obtener la potencia específica y la energía específica del material, utilizando las fórmulas (7) y (8).

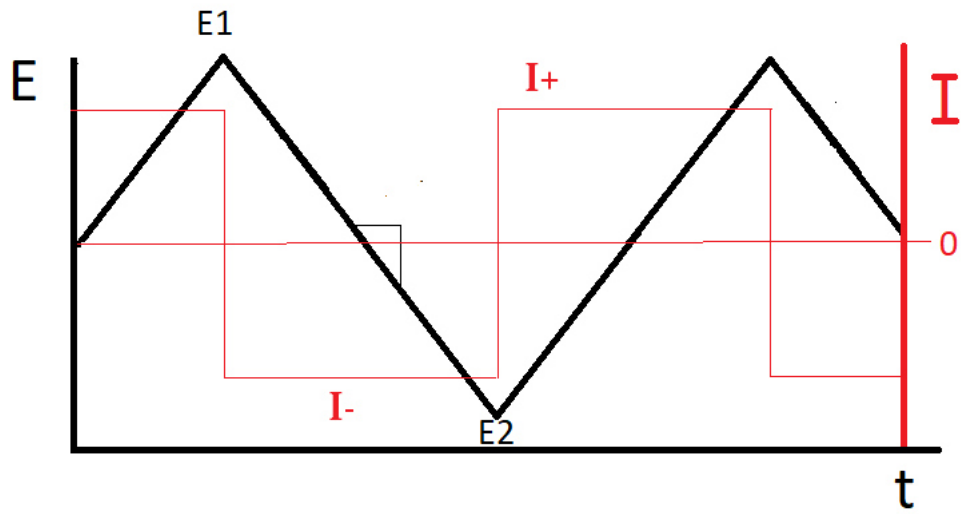
$$E = \frac{1}{2}ItV/m \quad (7)$$

$$P = E/tm \quad (8)$$

Donde: E es la energía específica en  $W h kg^{-1}$ , I es la corriente del material en Amperes y V es el voltaje en volts.

P es la potencia específica en  $W kg^{-1}$ , t es el tiempo que tardó el material en descargarse en segundos y m es la masa del material activo en kilogramos.

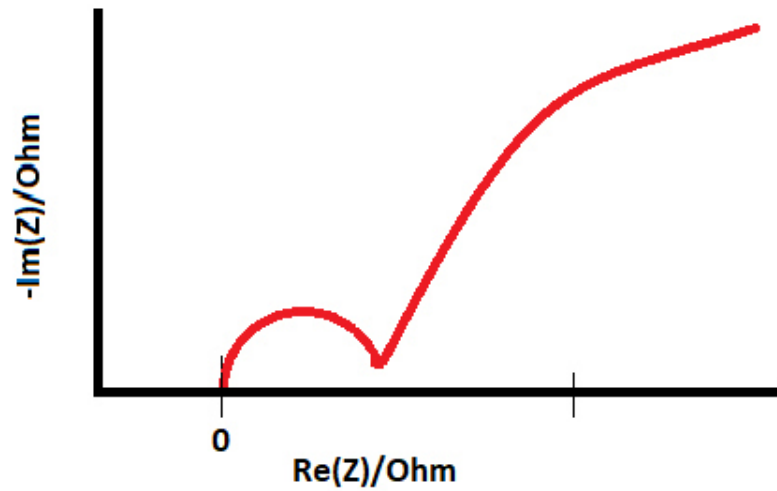
Las pruebas fueron realizadas en una celda de tres electrodos, y la corriente constante utilizada, depende de la corriente obtenida en las pruebas de voltamperometría cíclica para cada una de las velocidades de barrido (5, 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000, y  $1500 mVs^{-1}$ ).



*Figura 19. Señales de la cronopotenciometría*

### 2.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

En esta técnica se aplican diferentes señales de voltaje alterno con diferentes frecuencias en el electrodo de trabajo para obtener la respuesta del material. Cada frecuencia aplicada tiene como resultado una serie de valores de impedancia ( $Z$ ) denominado “espectro de impedancias” (figura 20)



*Figura 20. Espectro de impedancias resultante de la prueba de impedancia.*

Para todos los análisis mostrados en este trabajo se utilizó una amplitud de 10 mV a un rango de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz.



## 2.4 Síntesis de Fosfatos.

Las síntesis aquí presentadas fueron realizadas mediante el método de precipitación, algunas de ellas con el uso de surfactantes.

Los polvos obtenidos de cada síntesis fueron lavados y filtrados mediante vacío para remover sales residuales, y después secados en una plancha a 40°C y enfriados a temperatura ambiente.

### 2.4.1 Fosfato de vanadio.

Se realizaron diferentes métodos de síntesis para encontrar un fosfato de vanadio que posea una buena respuesta electroquímica para poder ser utilizado como material en capacitores electroquímicos. En cada síntesis se cambió la temperatura, tiempo de reacción, surfactantes, agentes precipitantes, concentraciones, relaciones molares y en algunas pruebas, el procedimiento de la síntesis.

*Tabla 2.1. Propiedades de síntesis con el surfactante docecilsulfato sodio (SDS).*

<b>Muestra</b>	<b>% de SDS</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>T °C</b>	<b>Tiempo de reacción</b>	<b>Método de síntesis</b>
JS-6	5	1:1	1	70	30 min	Normal
JS-7	5	1:1	1	70	30 min	Invertido

Tabla 2.2. Propiedades de síntesis de experimentos serie "JV".

Muestra	T°C	MOLES (Vanadio)	V/PO <sub>4</sub>	T	H <sub>2</sub> O (mL)	DMAC (mL)	V <sup>III</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
JV-2	30	2X10 <sup>-3</sup>	1	60 min	20	20	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> V	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
JV-270	70	2x10 <sup>-3</sup>	1	60 min	20	20	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> V	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
JA-70	70	2x10 <sup>-3</sup>	1.2	24 hr	20	20	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> V	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

El método de síntesis del fosfato de vanadio que se muestra en la tabla 5 fue basado en el método reportado por Park et. al. [41] en el que utiliza ultrasonido para obtener fosfato de vanadio con tamaño de partículas micrométricas, del cual se variaron sus parámetros y tiempos de reacción.

La reacción obtenida podría ser descrita como a continuación:

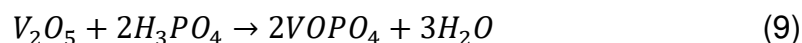


Tabla 2.3. Condiciones de síntesis de experimento VOPO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O

Muestra	T	V	PO <sub>4</sub>	Relacion Molar V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Relacion Molar V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H <sub>2</sub> O	Método de síntesis
VOPO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	45 min	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1/50	1/604	Ultrasonido 37 Hz-100%

### 2.4.2 Fosfato de Manganeso.

El método de síntesis del fosfato de manganeso fue basado en el método reportado por Boonchom et. al. [42] utilizando concentraciones y tiempos de reacción diferentes.

La reacción obtenida es descrita por Boonchom como la siguiente:

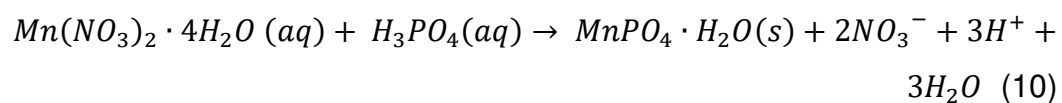


Tabla 2.4. Condiciones de síntesis de fosfato de manganeso.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Precursor $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (g)	Etanol 98% (mL)	Vol $\text{H}_3\text{PO}_4$ 85% (mL)
$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70	30	5	20	5

## 2.5 Preparación de nanofibras poliméricas.

A continuación se muestran las condiciones empleadas para la creación de nanofibras poliméricas de nailon.

Tabla 2.5. Condiciones de preparación de nanofibras poliméricas.

Material Nylon 6-6 (%)	Cantidad (mL)	Vel. Flujo (ml/hr)	Separación de punta a colector (cm)	Voltaje aplicado (kV)
10	2	1	10	15

Se utilizó una fuente de alto voltaje marca GAMMA HIGH VOLTAGE RESEARCH para generar los 15 kV necesarios (figura 21) y una bomba de jeringa que mantiene el flujo constante de solución polimérica de Nylon 6-6 (figura 22).



Figura 21. Fuente de alto voltaje marca GAMMA



Figura 22. Bomba de jeringas marca NEW ERA SYSTEMS INC.

La corriente positiva se conecta a la jeringa y la tierra se conecta al colector, de esa manera se crea la diferencia de potencial entre ambos permitiendo al polímero ser atraído al colector, la separación entre ellos es importante en el método de electrohilado.

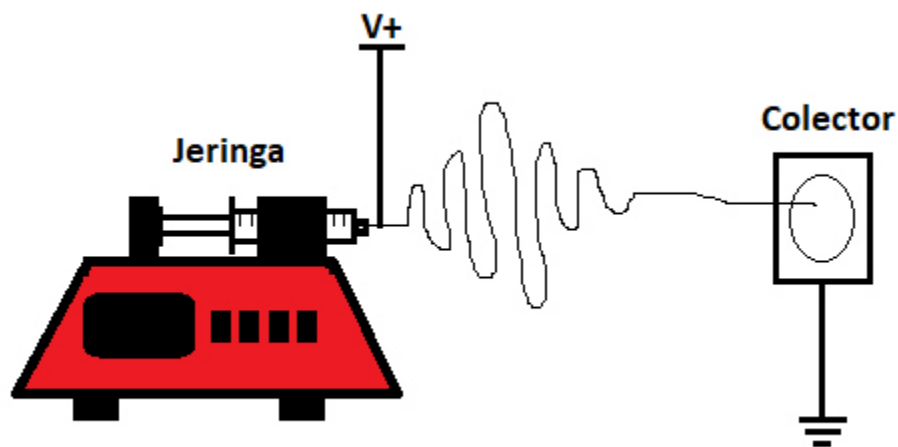


Figura 23. Conexión de punta de jeringa y colector.



*Figura 24. Películas hechas de nylon electrohilado.*

### **Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados.**

Algunas de las muestras se estudian mediante técnicas de caracterización (MEB, MET, DRX, FTIR, BET) para conocer sus propiedades físicas que ocasionan el comportamiento capacitivo.

Se presentan las diferentes ventanas electroquímicas obtenidas de diferentes electrolitos para cada muestra, así como su capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000 y 1500  $\text{mVs}^{-1}$ ), y se analizan los resultados para conocer si es un material con buenas características para un capacitor electroquímico.

#### **3.1 Electrodo de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

##### **3.1.1 Difracción de Rayos X (XRD).**

La tabla 6 contiene las condiciones de la síntesis para obtener el  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Se obtuvo un difractograma con picos bien definidos, esto indica que el material tiene una estructura cristalina, que coincide con la carta PDF #44-0071 del fosfato de manganeso hidratado ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), y posee una estructura cristalina monoclinica con un grupo espacial C2/c. De acuerdo

con el DRX este material no cuenta con alguna otra fase cristalina. La estructura reportada del  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  consiste en cadenas de octaedros de  $\text{MnO}_6$  unidas en sus vértices con grupos tetraédricos de  $\text{PO}_4^{3-}$ . La estructura cristalina contiene túneles en 1D paralelos al eje c y protones de moléculas de agua localizados dentro (puntos azules de la figura 26). El tamaño estimado de estos túneles es de  $5.7\text{\AA}$  (de protón a protón). [43, 44, 45] Estos túneles cuentan con el tamaño necesario para permitir la inserción de iones, como protones, iones de potasio o litio, lo cual probablemente pueda incrementar el almacenamiento de carga en capacitores electroquímicos, como en el caso de algunas estructuras cristalinas del  $\text{MnO}_2$  con túneles en 1D y 2D [46].

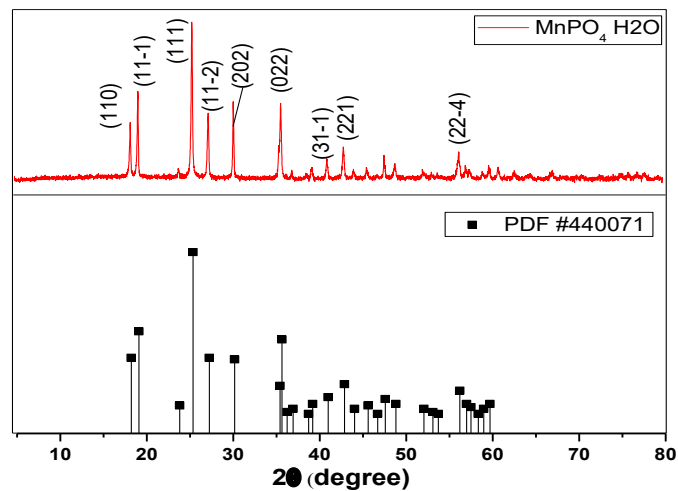
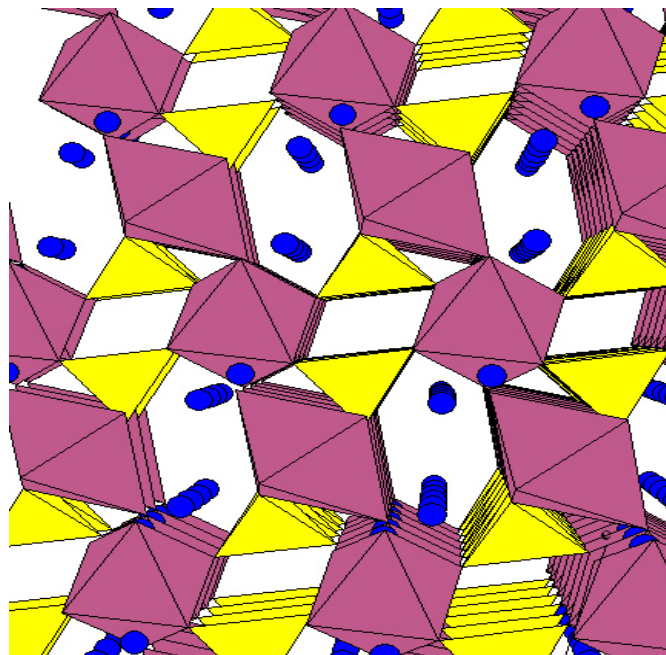


Figura 25. Difractograma de la muestra coincidente con carta PDF #440071 que corresponde a un  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

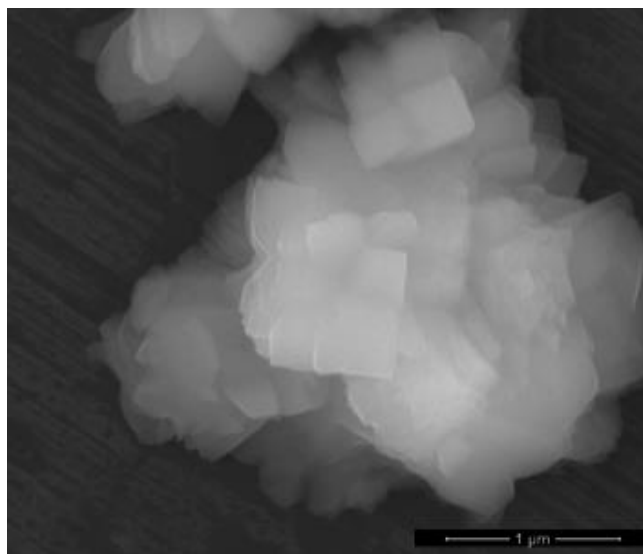


*Figura 26. Estructura cristalina de la muestra  $MnPO_4 \cdot H_2O$*

### **3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

La morfología de las partículas de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  sintetizadas consiste en placas con un espesor menor de 100 nm (Figura 27). El corto tiempo de reacción y la baja concentración del precursor  $Mn(NO_3)_2$  (tabla 6) permite la obtención de partículas con una morfología 2D con un espesor de alrededor de 50 nm y una morfología uniforme. Considerando las dimensiones de las nanoplacas (alrededor de 600 nm de diámetro y 50 nm de espesor) se puede calcular geoméricamente un área superficial de  $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .





*Figura 27. Micrografía de la muestra  $MnPO_4 \cdot H_2O$*

### **3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).**

A diferencia de la micrografía realizada por MEB (figura 27), las micrografías obtenidas mediante la micrografía TEM (figura 28) se logra apreciar que las partículas de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  tienen en su superficie poros con un diámetro en el rango de 2 a 50 nm. Lo cual podría ayudar a incrementar el área superficial de las partículas y obtener una mejor respuesta electroquímica.

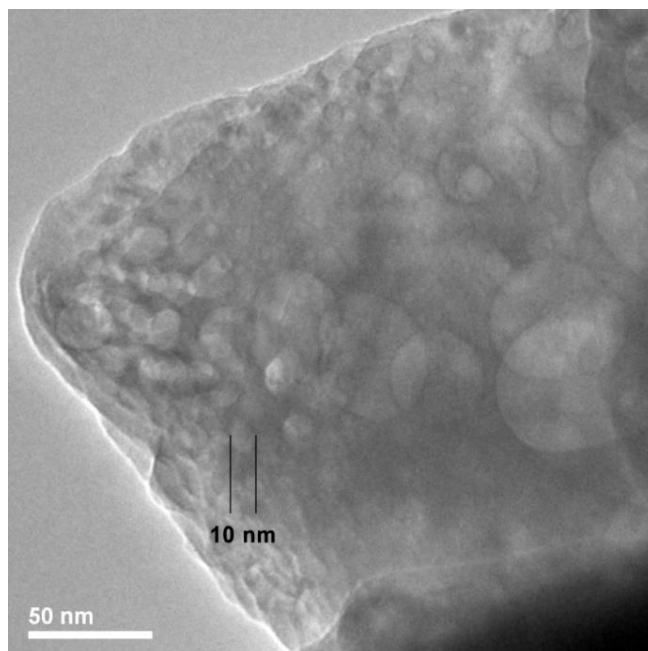


Figura 28. Imágenes de partículas de la muestra  $MnPO_4 \cdot H_2O$  obtenidas con MET

### 3.1.4 Análisis de Área Superficial (BET).

La figura 29 muestra las isotermas de adsorción –desorción en cuya histéresis esta evidenciada la presencia de nanoplacas mesoporosas, anteriormente observado en la microscopía electrónica de transmisión realizada (Figura 28). El área superficial estimada por el método BET es de  $15m^2g^{-1}$  de acuerdo con los cálculos previos del tamaño de las nanoplacas obtenidas por MEB. El recuadro muestra una distribución de tamaño de partícula por el método de adsorción física de gases Barret-Joyner-Halenda (BJH) con dos máximos localizados en el diámetro de poro de 2 nm y 11 nm como se pueden observar en las imágenes de MET. Se espera que estos mesoporos contribuyan al comportamiento del electrodo para que permitan el libre acceso de los iones del electrolito hacia los sitios activos internos. [47, 48]

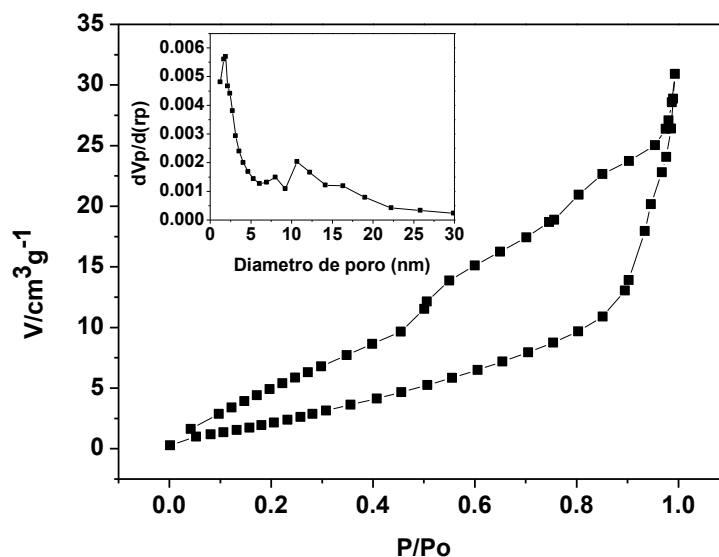


Figura 29. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de  $MnPO_4 \cdot H_2O$ . El recuadro muestra la distribución del diámetro de poro con dos máximos a 2 y 11 nm

### 3.1.5 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia FTIR mostrado en la figura 30 confirma tanto la formación de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como la presencia de diversos grupos funcionales que incluyen P-O-H, Mn-O-H, y Mn-O-P. La banda localizada a  $3098 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo P-OH y los hombros localizados a  $3283 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las interacciones de H-O-H a través de enlaces de hidrógeno [42, 49] La banda en  $2958 \text{ cm}^{-1}$  es asociada a MnO-H y  $\text{H}_3\text{O}^+$  [50]. La banda en  $1730 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo O=P-OH [51]. La banda a  $1641 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de la molécula  $\text{H}_2\text{O}$  y a la banda a  $1490 \text{ cm}^{-1}$  es asociada al doblamiento de PO-H [43, 45]. La banda para el  $\text{PO}_4^{3-}$  se divide en dos bandas localizadas a  $1052 \text{ cm}^{-1}$  y  $1020 \text{ cm}^{-1}$  [42, 44]. Adicionalmente, las bandas a  $878$  y  $547 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas a P-OH, y  $\text{PO}_4^{3-}$ . Finalmente, las bandas a  $671, 607$  y  $420 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas al doblamiento de Mn-O-H, P-O-Mn y Mn-OP [42, 44].

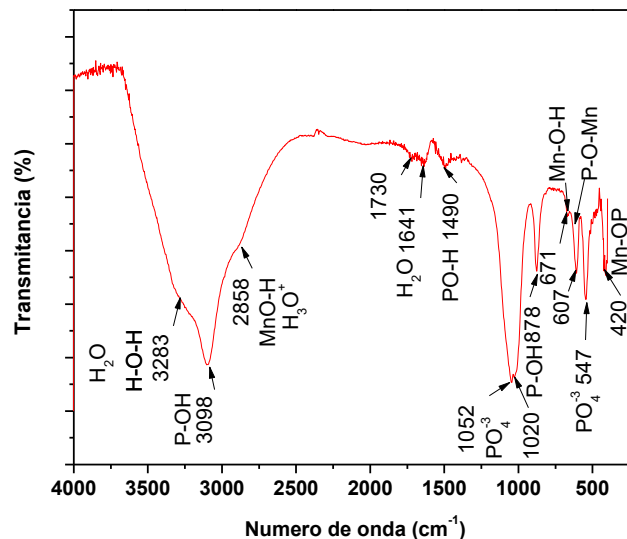


Figura 30. Espectroscopia FTIR de la muestra  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 3.1.6 Análisis Electroquímico.

El comportamiento electroquímico del como un material para electrodo de un capacitor electroquímico se estudió primeramente por voltamperometría cíclica. La figura 31 muestra las ventanas electroquímicas para la muestra en electrolitos con pH neutro, ácido y alcalino ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{KOH}$ ). La forma rectangular de los voltamperogramas indica el comportamiento capacitivo del material en los electrolitos probados con potenciales de 0.7, 0.6 y 0.6 V respectivamente. Vale mencionar que el comportamiento capacitivo prevalece a altas velocidades de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  indicando un proceso rápido de carga y descarga. Usualmente esta velocidad no es alcanzada por electrodos de  $\text{MnO}_2$  debido a su pobre conductividad iónica [3, 52].

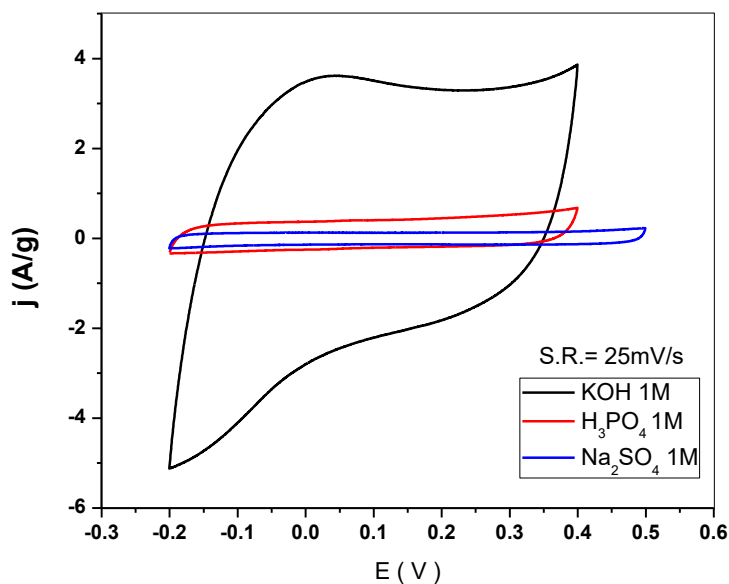


Figura 31. Ventanas electroquímicas para diferentes electrolitos a  $25 \text{ mVs}^{-1}$ .

Es notorio que en 1M  $\text{KOH}$  la corriente específica es más alta, ocasionando que la capacitancia específica sea alta,  $180 \text{ Fg}^{-1}$  respectivamente, como puede observarse en la figura 32 como una función de la velocidad de barrido para los tres electrolitos. Los bajos valores de capacitancia específica y formas de la ventana electroquímica en electrolitos neutro y ácido sugiere

que la contribución principal al mecanismo de almacenamiento es debido a la doble capa. Lo cual puede indicar que el pH y los iones del electrolito afectan dramáticamente el comportamiento de este material como en el caso para otros electrodos basados en metales de transición como el Ru, V, y Ti [5, 53-55].

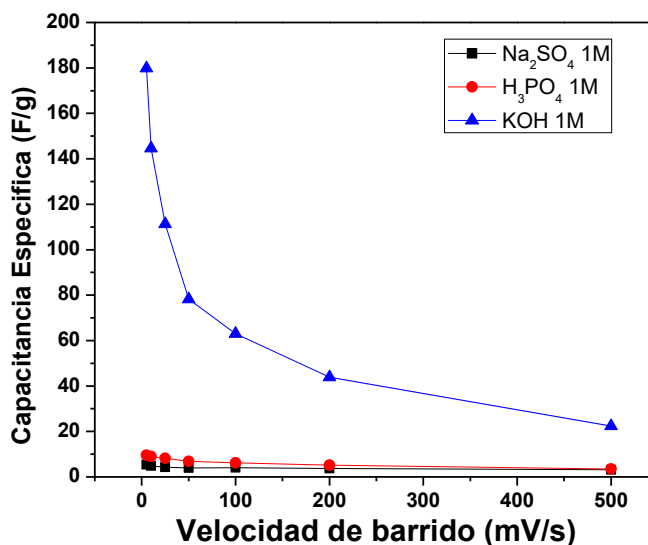
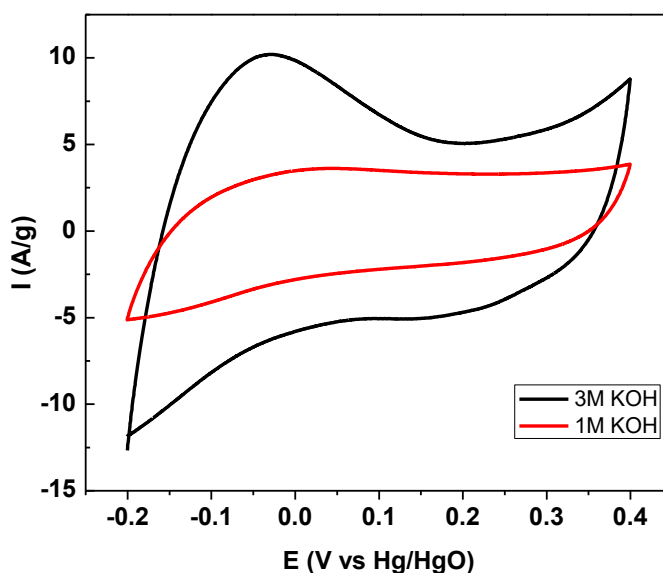


Figura 32. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos en función de la velocidad de barrido.

En orden de comprender el papel que toma el KOH en la capacitancia específica, se utilizaron las concentraciones 1 y 3 M de KOH y sus voltamperogramas correspondientes se muestran en la figura 33. La máxima respuesta de corriente y capacitancia específica  $210 \text{ Fg}^{-1}$ , fueron obtenidas con KOH 3M, posiblemente por el incremento de la concentración de iones que pueden alcanzar más sitios activos. La máxima capacitancia específica teórica es  $575 \text{ Cg}^{-1}$  (es decir,  $958 \text{ Fg}^{-1}$  para una ventana de potencial de 0.6V) considerando el proceso de un electrón para un proceso completo de reducción de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La capacitancia específica experimental obtenida representa solo el 22 % de la máxima capacitancia, esto coincide con

resultados reportados en otros óxidos de metales de transición como  $\text{MnO}_2$  [56]. Trabajos previos de diferentes fases cristalinas de fosfatos de manganeso reportaron bajas capacitancias específicas en el rango de 35, 41, 139  $\text{Fg}^{-1}$  en KOH 6M, 194  $\text{Fg}^{-1}$  en KOH 2M y 203  $\text{Fg}^{-1}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M [57-61].

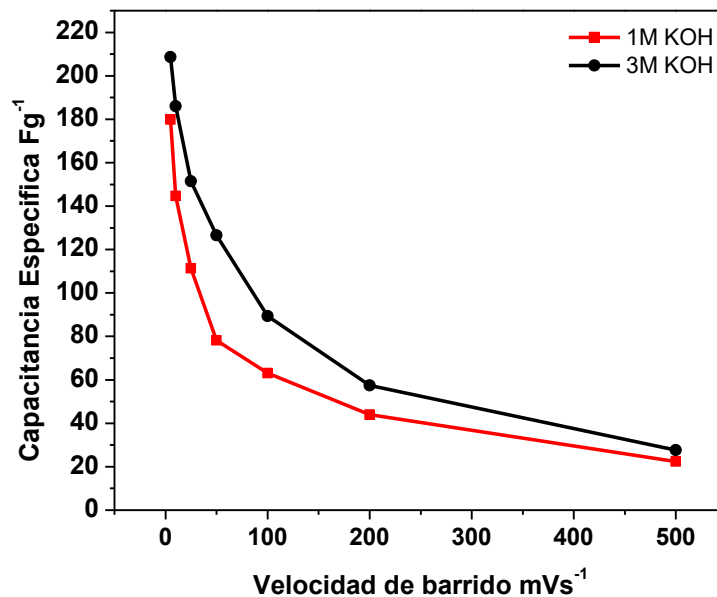


*Figura 33. Ventanas electroquímicas para KOH a diferentes concentraciones a  $25\text{mVs}^{-1}$ .*

El valor aquí reportado es considerablemente alto si se tiene en cuenta que el proceso de almacenamiento depende del área superficial del material que en este caso es  $15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Para comparar la capacitancia específica del  $\text{MnPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  con los valores reportados de otros materiales para electrodos con diferentes áreas específicas, estas tendrían que ser estimadas en  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ . En 3M KOH el valor es tan alto como  $1350\ \mu\text{Fcm}^{-2}$  debido a su alta capacitancia intrínseca.

La figura 34 muestra la capacitancia específica en función de la velocidad de barrido en KOH con dos diferentes concentraciones. En el caso de 1M KOH la baja concentración de iones del electrolito en la interface electrodo-electrolito resulta en bajos valores de capacitancia específica en

comparación al 3M KOH La capacitancia específica disminuye a altas velocidades de barrido en ambas concentraciones de 1M KOH y 3M KOH. De acuerdo con Trasatti et. al. [55] solo la capacitancia de la superficie exterior es medida a altas velocidades de barrido. Así, a altas velocidades los iones del electrolito y las concentraciones alcanzan prácticamente la misma cantidad de sitios activos superficiales dejando valores de capacitancia específica similar que difieren solo por el 20 %. Cuando la velocidad de barrido es menor a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  la capacitancia específica incrementa en ambas concentraciones, pero es mayor en 3M KOH. Esto puede estar relacionado a las reacciones redox superficiales que dependen también del pH del electrolito o a la inserción de iones en la estructura cristalina del  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ambos procesos incrementan su contribución al mecanismo de almacenamiento a bajas velocidades de barrido [19, 56, 62].



*Figura 34. Capacitancias específicas de KOH a diferentes concentraciones en función de la velocidad de barrido.*

Una capacitancia de  $50 \mu\text{Fcm}^{-2}$  puede ser relacionada solamente a un mecanismo de la doble capa eléctrica como lo demuestran estudios anteriores de metales [63, 64]. Así, para  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 3M KOH ( $1,350$

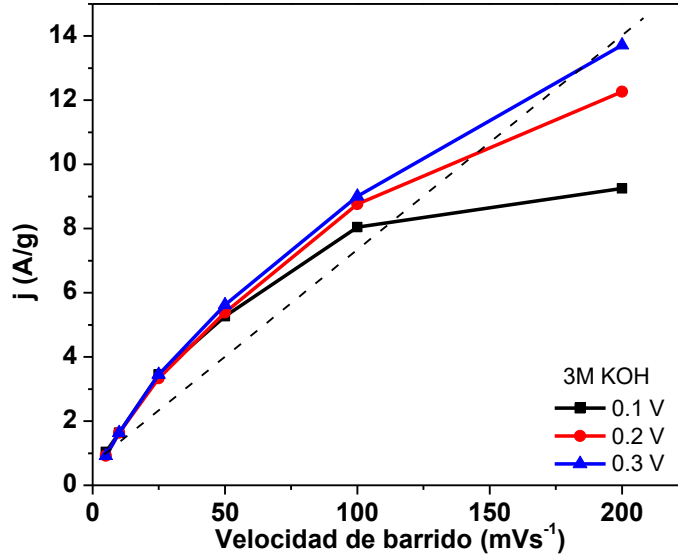
$\mu\text{Fcm}^{-2}$ ), toda la carga almacenada prácticamente se incrementa gracias a los procesos redox. De acuerdo con la ecuación 11 donde  $i$  es la densidad de corriente a un potencial,  $v$  es la velocidad de barrido y  $C$  es la capacitancia, una relación lineal es esperada para capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica [65]. La figura 35 muestra la densidad de corriente a tres diferentes potenciales (0.1, 0.2 y 0.3 V vs Hg/HgO) en función de la velocidad de barrido en electrolito 3M KOH con  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como material del electrodo. La curva está lejos de tener un comportamiento lineal. Esto confirma que en adición a la doble capa en el proceso de almacenamiento, otros mecanismos están involucrados, posiblemente la inserción de iones (corriente difusa) y reacciones redox superficiales, dejando un comportamiento tipo pseudocapacitivo como demuestra la figura 35.

$$i = avC \quad (11)$$

Para confirmar el origen de la corriente, la ecuación 12 fue usada, donde  $i$  es la densidad de corriente a un potencial fijo, y  $b$  es un parámetro ajustable con dos condiciones definidas. Cuando  $b = 1$  la corriente es proporcional a la velocidad de barrido, una respuesta capacitiva de doble capa en el caso de la ecuación 11 y  $b = 0.5$ , donde la corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, indicando una corriente que se origina de un proceso difusivo, en este caso debido a la inserción de iones en los túneles de la estructura cristalina. [65-67]. El parámetro  $b$  puede ser estimado de la pendiente de una gráfica de  $\log(i)$  vs  $\log(v)$ .

$$i = av^b \quad (12)$$





*Figura 35. Corrientes específicas para diferentes potenciales en función de distintas velocidades de barrido.*

En consecuencia, la curva negra de la figura 36 muestra los valores del parámetro  $b$  a siete diferentes potenciales (-0.10, 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.25 y 0.30 V vs Hg/HgO) usando el electrolito 3M KOH. Es obvio que en el rango de potenciales de -0.1 a 0.5 V (vs Hg/HgO) los valores del parámetro  $b$  están cercanos a 1, indicando que la respuesta de la corriente no está controlada por un proceso difusivo. Cuando el potencial alcanza un rango entre 0.10 a 0.20 V (vs Hg/HgO) el parámetro  $b$  disminuye a 0.6 y a 0.5 respectivamente indicando que la corriente surge de un proceso difusivo, en este caso por la inserción de iones en los túneles 1D del  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esto sugiere que en este rango de potencial la corriente difusiva es el mecanismo primario para el almacenamiento de carga. En el rango de potencial de 0.25 a 0.30 (vs Hg/HgO) el valor de  $b$  incrementa de nuevo cerca de 0.8 indicando que la corriente proviene principalmente de un mecanismo capacitivo. Sin embargo, en los rango de potencial entre -0.2 a 0.05 V y desde 0.25 a 0.40 V (vs Hg/HgO) donde los valores de  $b$  son cercanos a 1, el principal proceso de almacenamiento de carga es debido a las rápidas y reversibles reacciones redox ya que la alta carga almacenada superó la máxima capacitancia de la

doble capa como fue previamente discutido. Por consiguiente, el  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sintetizado se comporta como un pseudocapacitor, con reacciones redox sucesivas acopladas con la inserción de iones en la estructura cristalina en un rango de potencial de 0.10 a 0.20 V vs Hg/HgO (véase la curva negra en la figura 37).

La inserción de iones es posible en  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ya que las cadenas de octaedros de  $\text{MnO}_6$  conectados a tetraedros de  $\text{PO}_4$  forman una estructura con túnel en 1D [9, 26, 45] con suficiente espacio para la distribución de protones o iones hidroxilos como se discutió anteriormente. De acuerdo a la densidad teórica del  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $3.17 \text{ gcm}^{-3}$ ) [45], la carga almacenada ( $1350 \mu\text{Fcm}^{-2} \times 0.6\text{V} = 810 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) y considerando solamente un proceso de un electrón [5], el grosor activo estimado es de alrededor de 4.5 nm (o 2.3 nm para un proceso de dos electrones). Esto sugiere que la inserción de iones toma lugares más allá de la superficie, alrededor de seis celdas unitarias, en consecuencia la carga es almacenada no solo en la superficie del material, posiblemente en una forma similar a los materiales de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [47, 68]. Reportes anteriores de oxinitruros de vanadio sugieren que la inserción de iones es limitada a una celda unitaria para estos materiales [5]. Por lo tanto, el origen de la alta capacitancia del  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  está relacionada con el gran espesor activo del material.

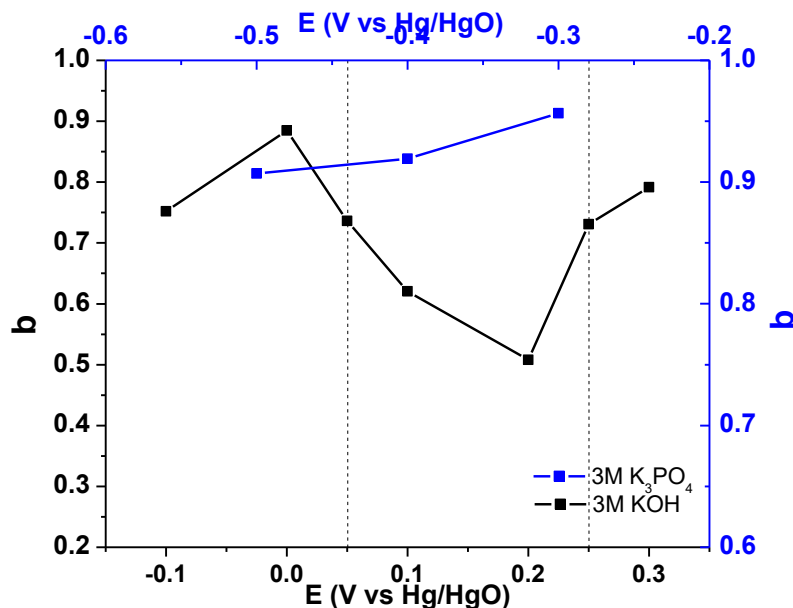


Figura 36. Valores de parámetro  $b$  del electrodo de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  para diferentes electrolitos.

Sin embargo, para establecer cuál de los dos iones,  $K^+$  o  $OH^-$  es responsable del proceso de almacenamiento de carga, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica en  $K_3PO_4$  ( $pH = 14$ ). La figura 37 muestra en azul una ventana electroquímica similar a las obtenidas de electrodos de carbono. El electrodo mantiene su comportamiento capacitivo incluso a impresionantes velocidades altas de  $Vs^{-1}$ , indicando que la conductividad del electrolito no es un problema para el mecanismo de almacenamiento de carga. La figura 38 describe la capacitancia específica en función de diferentes velocidades de barrido. Los bajos valores de la capacitancia específica ( $10 \text{ Fg}^{-1}$ ) indican que el mecanismo de almacenamiento de carga no es el mismo que en el electrolito KOH y la doble capa eléctrica parece ser la contribución principal para el almacenamiento de carga. De hecho, la capacitancia medida de  $67 \mu\text{Fcm}^{-2}$  está cerca del valor máximo de  $50 \mu\text{Fcm}^{-2}$  reportados para la capacitancia de la doble capa eléctrica [63, 64]. Ya que el catión  $K^+$  está presente en ambos

electrolitos KOH y  $K_3PO_4$ , parece ser que su influencia en la respuesta electroquímica no es significativa. Debido a esto, se puede llegar a la hipótesis que los aniones son los responsables por las diferencias observadas en la respuesta electroquímica en los electrolitos KOH y  $K_3PO_4$ . El tamaño del ion  $OH^-$  hidratado y no hidratado (3.00 y 1.76 Å respectivamente) son más pequeños que los iones  $PO_4^{3-}$  (3.39 y 2.3 Å respectivamente) [69]. Así, el tamaño más grande de los iones fosfato obstaculiza su entrada en la estructura cristalina y entonces la carga es almacenada en la superficie del electrodo, llevando a una menor capacitancia comparada con la del electrolito KOH, los aniones  $OH^-$  juegan un rol importante en el proceso de almacenamiento de carga. La figura 36 muestra en azul el parámetro  $b$  para el electrolito  $K_3PO_4$  para los potenciales -0.5, -0.4 y -0.3 V vs Hg/HgO. Los valores de  $b$  son cercanos a 1, lo cual confirma la ausencia de un proceso de inserción de iones en este electrolito.

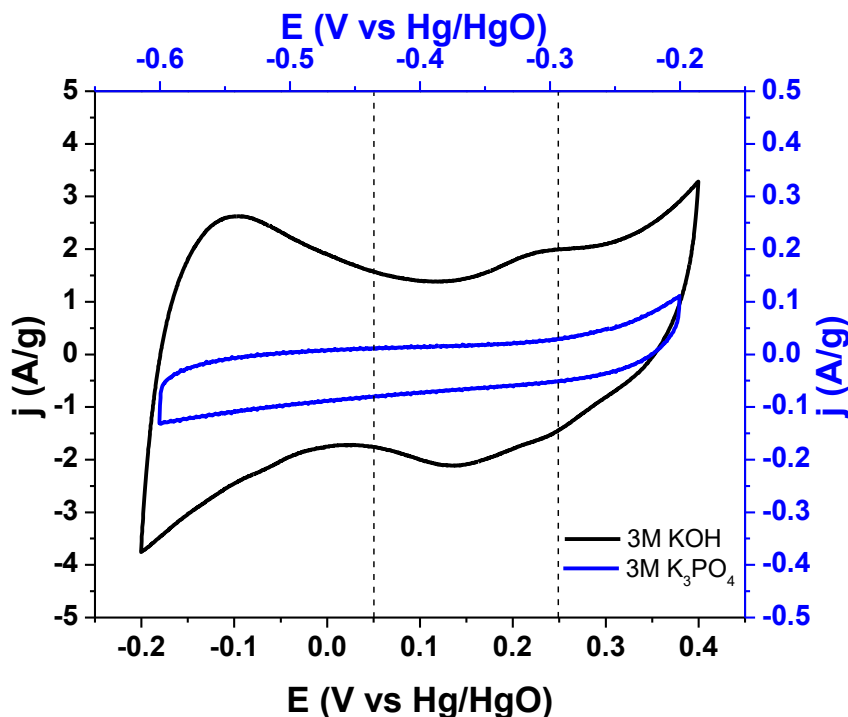
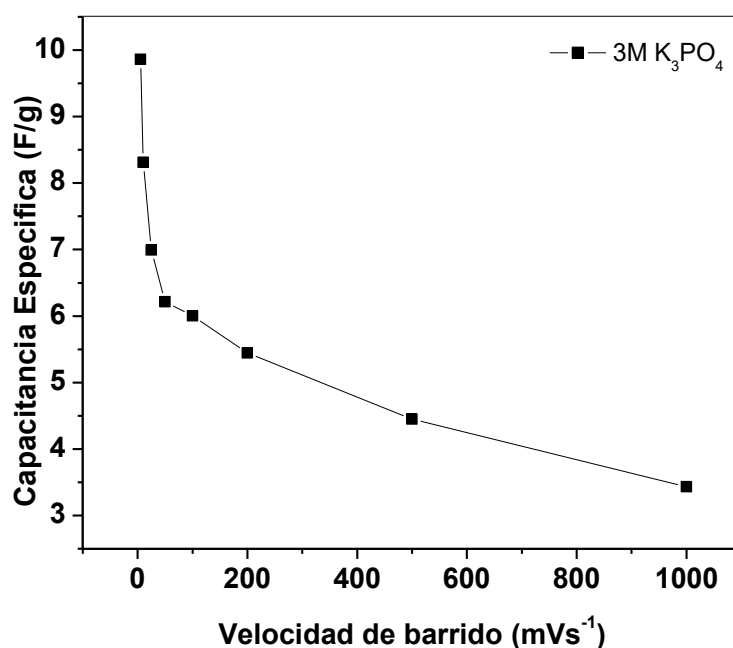


Figura 37. Voltamperograma cíclico a  $5mVs^{-1}$  para 3M KOH en negro y 3M  $K_3PO_4$  en azul

La figura 39, muestra las gráficas de Nyquist del electrodo de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en los electrolitos 1 y 3 M KOH y 3 M  $\text{K}_3\text{PO}_4$  en el rango de frecuencias de 10 mHz a 100 Hz en potencial de circuito abierto. El intercepto del lado izquierdo del semicírculo a altas frecuencias con el eje real corresponde a la resistencia en serie equivalente (RSE, la resistencia de la solución, la resistencia del material activo y los contactos eléctricos). Es claro que para los electrolitos de KOH a diferentes concentraciones el RSE es muy similar, como sea, no es el caso para el electrolito  $\text{K}_3\text{PO}_4$  que presenta el mayor RSE. El diámetro del semicírculo a altas frecuencias está relacionado a la resistencia de transferencia de carga del material activo y del intercepto con el eje real a la derecha del semicírculo corresponde a la suma de la resistencia de la transferencia de carga y el RSE [70, 71]. Esto quiere decir que el diámetro del semicírculo corresponde a la resistencia de la transferencia de carga. El semicírculo más grande representa el electrolito  $\text{K}_3\text{PO}_4$  lo cual indica una resistencia a la transferencia de carga más grande comparada a los valores obtenidos en los electrolitos de KOH (véase la gráfica insertada en la figura 39). Esta gran resistencia a la transferencia de carga también está relacionada con una baja capacitancia específica en el electrolito  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . La razón de esta gran resistencia a la transferencia puede estar asociada al mayor tamaño del anión lo cual hace difícil la intercalación del  $\text{PO}_4^{3-}$  en el electrodo de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , el cual en función limita drásticamente los procesos redox como fue anteriormente detallado. En el caso de la solución de 1M KOH el diámetro del semicírculo es menor que en  $\text{K}_3\text{PO}_4$  lo cual explica la diferencia en el comportamiento del electrodo en ambos electrolitos. No obstante, en el caso del 3M KOH la resistencia a la transferencia de carga es menor que en los casos anteriores (un menor diámetro del semicírculo). Esto lleva a una mejora en la capacitancia específica debido a la facilidad de que ocurran reacciones redox en el electrodo de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en este electrolito. En las frecuencias en el rango medio, la línea recta corresponde a la resistencia a la difusión relacionada a la inserción de los iones del electrolito en los mesoporos del material activo.

La impedancia de la parte imaginaria es menor en 3M KOH que en los otros electrolitos, esto indica una menor resistencia a la difusión. En la región de bajas frecuencias, el electrodo en los electrolitos 1 y 3M KOH exhiben valores de impedancia muy cercanos, (mayores en el caso de 1M KOH). Esto explica, porqué las capacitancias específicas son mayores en KOH comparado con el electrolito  $K_3PO_4$  el cual presenta mayor tamaño en los iones  $PO_4^{3-}$  como se discutió anteriormente.



*Figura 38. Capacitancia específica de la muestra  $MnPO_4 \cdot H_2O$  en 3M  $K_3PO_4$  en función de la velocidad de barrido.*

Las reacciones redox sucesivas son difíciles de asignar por voltamperometría cíclica. Sin embargo, la curva negra de la figura 37 muestra la voltamperometría cíclica del electrodo de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  a  $5 \text{ mVs}^{-1}$  en el electrolito 3M KOH. Un par de picos redox pueden ser observados a 0.23 V y 0.14 V (vs Hg/HgO) durante la carga y la descarga respectivamente. El pico de separación es lo suficientemente pequeño (120 mV) para considerar que corresponde a una reacción reversible. Este es el rango de potencial en el cual la inserción del ion  $OH^-$  puede ocurrir como se discutió anteriormente.

Un segundo par de picos redox pueden ser determinados a -0.10 V y -0.20 V (vs Hg/HgO) durante la carga y la descarga respectivamente. De nuevo, el pico de separación es pequeño (100 mV). Así, el mecanismo de almacenamiento de carga posiblemente involucra pares redox de dos electrones, Mn<sup>II</sup>/Mn<sup>III</sup> y Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>IV</sup> respectivamente, cada uno de estos relacionados a un proceso de un electrón. El posible mecanismo de reacción puede ser como el siguiente.



La ecuación 13 también ha sido anteriormente propuesta por Yan et. al. [50]. A este punto no es posible establecer si los cationes de Mn se oxidan de +II a +IV con dos estados de reacción sin ayuda de técnicas de espectroscopia in-situ u operando. El diagrama de Pourbaix para los óxidos de manganeso indican que los estados de oxidación estable en la ventana de potencial aplicado en pH=14, son solo +III a +IV [72]. Sin embargo, el efecto del enlace covalente de los grupos PO<sub>4</sub><sup>-</sup> a los átomos de Mn afectan el potencial de los diferentes pares redox [73, 74, 75], lo cual hace difícil la identificación de los cambios en estados de oxidación de los cationes de Mn. La evidencia mostrada anteriormente indica que el proceso de almacenamiento de carga de este material electrodo consiste en reacciones redox sucesivas junto con la inserción de aniones OH<sup>-</sup> en la estructura cristalina. Es válido resaltar que no hay reportes en la literatura sobre la inserción de aniones del electrolito en la estructura cristalina de fosfatos de metales de transición y que es la primera vez que esto es evidenciado. Adicionalmente, los grupos funcionales Mn-O-H, P-O-H y Mn-O-P pueden facilitar la inserción de los iones OH<sup>-</sup> en la estructura cristalina a través de puentes de hidrógeno. Esta unión de procesos de almacenamiento de carga resulta en una de las más altas capacitancias por área específica reportada para electrodos pseudocapacitivos.

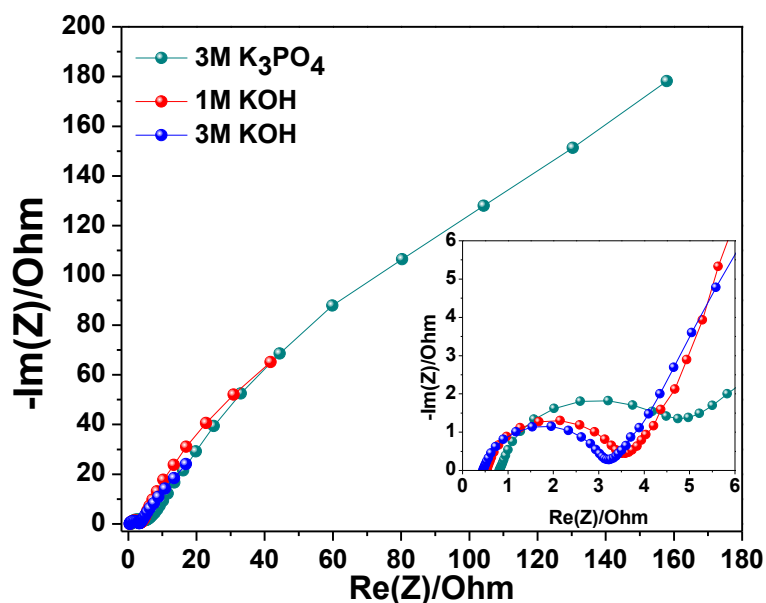


Figura 39. Espectroscopia de Impedancia electroquímica de la muestra  $MnPO_4 \cdot H_2O$  en diferentes electrolitos.

La figura 40 muestra voltamperogramas de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  en 3M KOH usando diferentes ventanas electroquímicas. Las tres graficas muestran una forma similar con una forma rectangular indicando un comportamiento capacitivo, con picos redox correspondientes a reacciones faradaicas adicionales. Las capacitancias específicas son mostradas en la figura 41. Cuando los rangos de potencial son desde -0.2 a 0.4 V o -0.3 a 0.5 V vs Hg/HgO las capacitancias específicas son  $210 \text{ Fg}^{-1}$  y  $210 \text{ Fg}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, cuando el rango de potencial alcanza potenciales más reductivos, por ejemplo desde -0.4 a 0.5 V vs Hg/HgO, la capacitancia específica incrementa hasta  $250 \text{ Fg}^{-1}$  respectivamente. Esto puede estar relacionado a un almacenamiento de carga faradaico adicional que toman lugar a potenciales bajos, no observado en ventanas de potencial más estrechas.



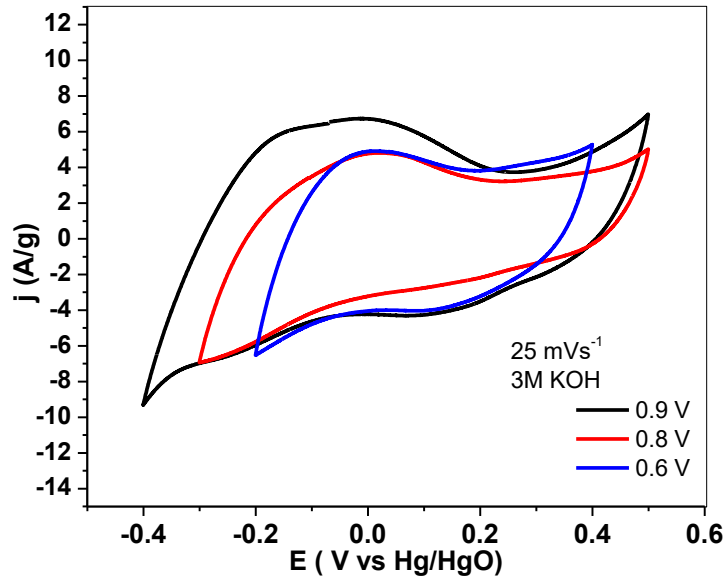


Figura 40. Voltamperometría cíclica en KOH 3M a 25 mVs<sup>-1</sup> de diferentes ventanas electroquímicas.

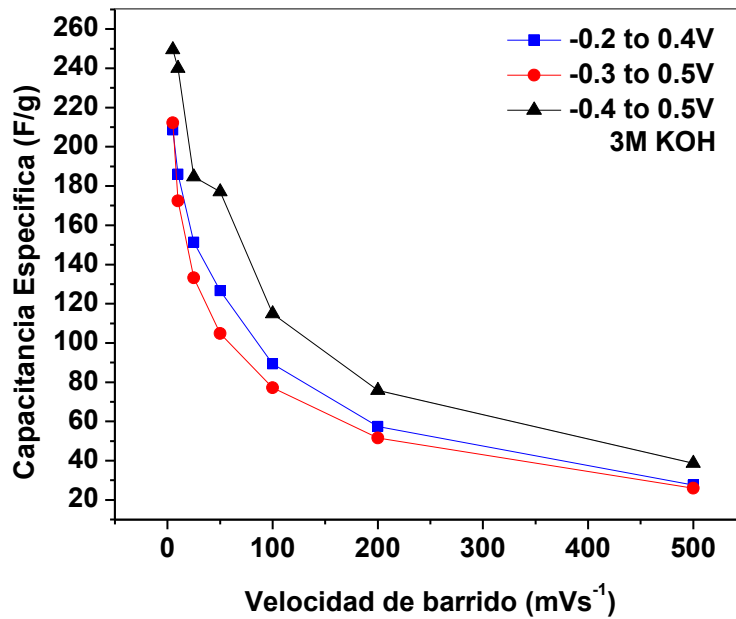


Figura 41. Capacitancia específica en KOH 3M de diferentes ventanas electroquímicas e función de la velocidad de barrido.

La estabilidad cíclica del  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en las tres ventanas electroquímicas es mostrada en la figura 42. Cuando la ventana de potencial es  $[-0.3 \text{ a } 0.5 \text{ V vs Hg/HgO}]$  o  $[-0.2 \text{ a } 0.4 \text{ V vs Hg/HgO}]$ , hay una disminución inicial de  $\approx 30\%$  en la capacitancia específica durante los primeros 500 ciclos, y después las capacitancias específicas se estabilizan para ambas ventanas. Cuando el rango de potencial alcanza potenciales más reductivos, por ejemplo desde  $-0.4 \text{ a } 0.5 \text{ V vs Hg/HgO}$ , un  $40\%$  de la capacitancia disminuye después de algunos cientos de ciclos, y  $5000$  ciclos después el  $45\%$  de la capacitancia se pierde, indicando un comportamiento inestable del  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en una ventana de potencial más amplia. El uso de potenciales reductivos inducen más contribuciones faradaicas al almacenamiento de carga pero también una rápida pérdida de capacitancia debido posiblemente a cambios estructurales del electrodo durante el ciclado.

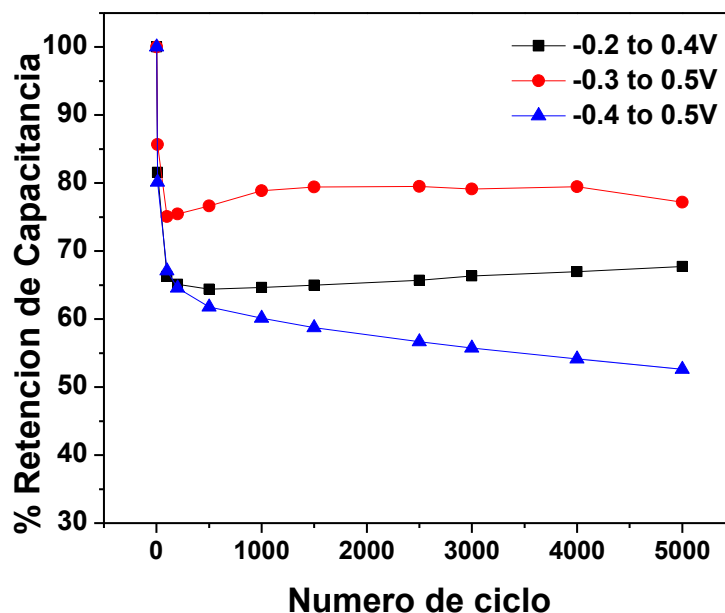


Figura 42. Capacitancia específica en función del número de ciclo en 3M KOH para diferentes ventanas.

Adicionalmente, se probó el electrodo de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en el electrolito 3M LiOH mediante voltamperometría cíclica (figura 43), en donde se observa un comportamiento capacitivo aún en velocidades altas ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ). La figura 44 muestra las diferentes capacitancias específicas obtenidas en función de la velocidad de barrido, siendo la más alta de 76 F/g a una velocidad de 5  $\text{mVs}^{-1}$ . Se obtuvo el parámetro b para los potenciales -0.6, -0.5, -0.4, -0.3, -0.2, -0.1, 0.0, 0.1 y 0.2 V vs Hg/HgO (inserto en la figura 44), para potenciales más negativos (-0.6 V vs Hg/HgO) el valor de b fue 1.0 lo cual indica un mecanismo de almacenamiento capacitivo, en cuanto el potencial es aumentado a valores más positivos el valor del parámetro b disminuye a 0.5 en el potencial 0.2 V vs Hg/HgO, esto sugiere que a potenciales positivos existe una difusión de iones del electrolito posiblemente dentro de los túneles 1D que el  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  posee en su estructura cristalina. Estos resultados indican que el material  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tiene respuesta pseudocapacitiva cuando se utiliza el electrolito LiOH.

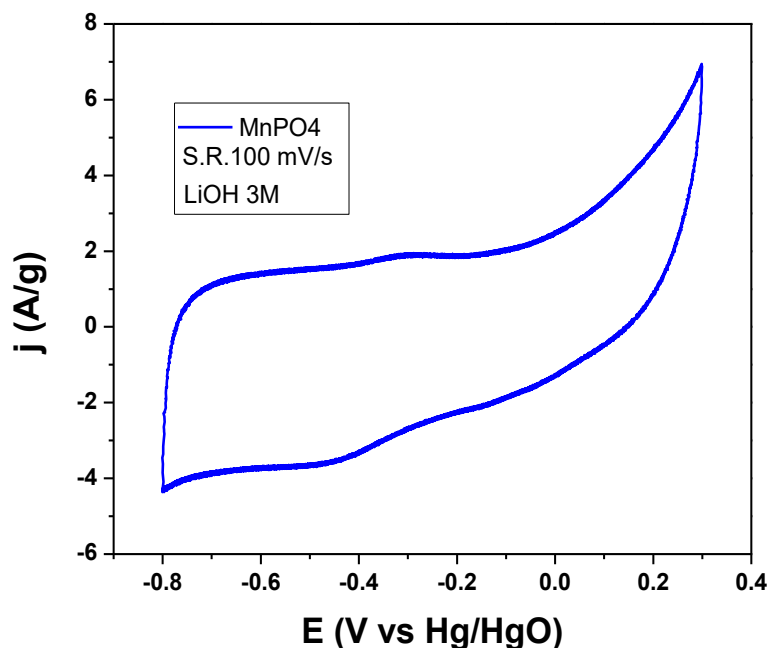


Figura 43. Voltamperometría cíclica del electrodo de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en electrolito 3M LiOH a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$

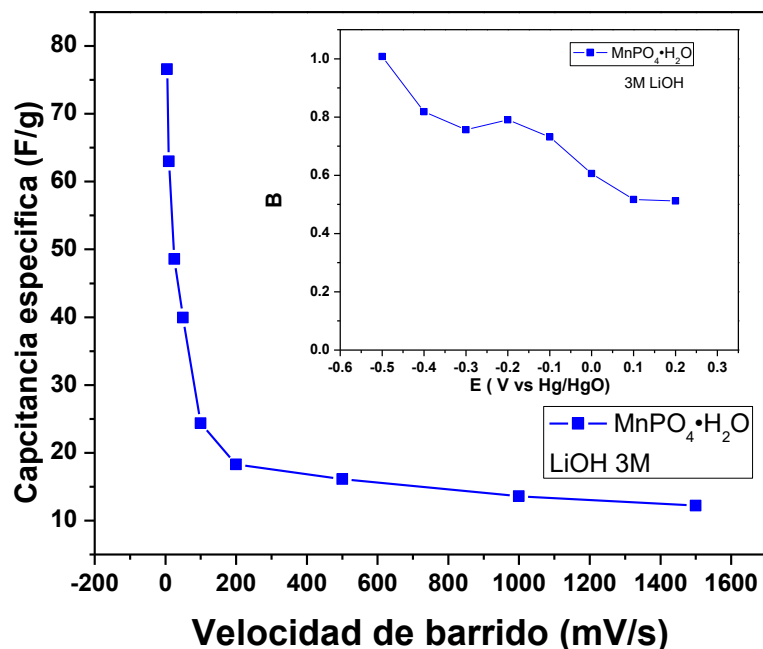


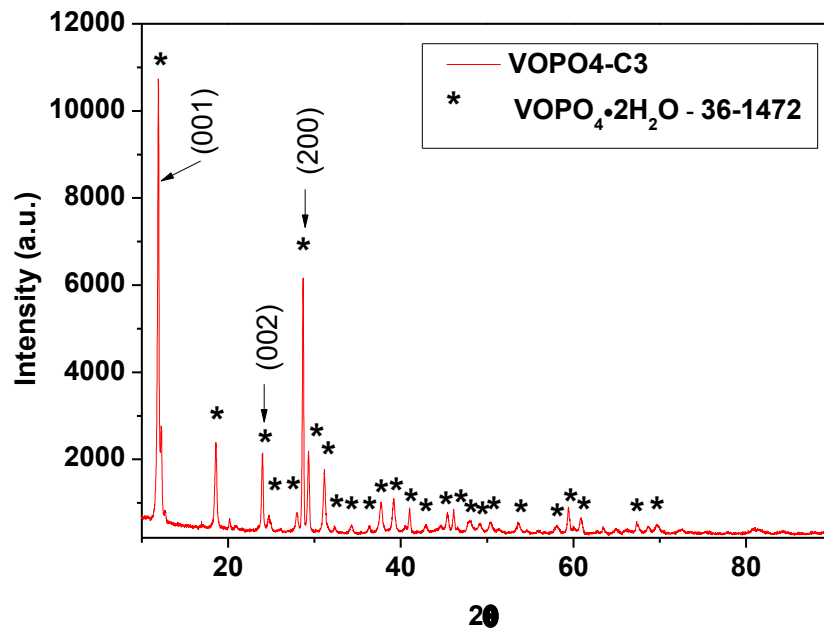
Figura 44. Capacitancia específica del electrodo de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  en función de la velocidad de barrido en electrolito 3M LiOH. El inserto muestra el valor del parámetro  $b$  en función del potencial.

## 3.2 Electrodo de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$

### 3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Las condiciones de la síntesis del fosfato de vanadio se encuentran en la tabla 5. En la figura 45 se observa el difractograma con picos bien definidos, lo cual indica que la estructura del material es cristalina, esta misma coincide con  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  (carta PDF #36-1472), con estructura tetragonal y grupo espacial  $P4/n$ . En el XRD no se observa alguna otra fase cristalina. Esta estructura ha sido reportada como láminas infinitas de octaedros  $VO_6$  distorsionados unidos por puentes de oxígeno a tetraedros del grupo  $PO_4$  con moléculas de agua que mantienen a las láminas unidas por puentes de hidrógeno (figura 46) [24, 25, 76]. Las láminas de  $VOPO_4$  poseen canales

de transporte de iones en 2D y vías de difusión de iones, las cuales habilitan una pseudocapacitancia alta por intercalación reversible de iones de Litio. [77] Este tipo de estructura lamelar podría permitir la inserción de iones como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  entre otros, y así probablemente incrementar el almacenamiento de carga como en otros materiales usados como electrodos de capacitores electroquímicos que contienen vanadio. [5, 13, 18-25, 27, 29]



.Figura 45. Difractograma de la muestra  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

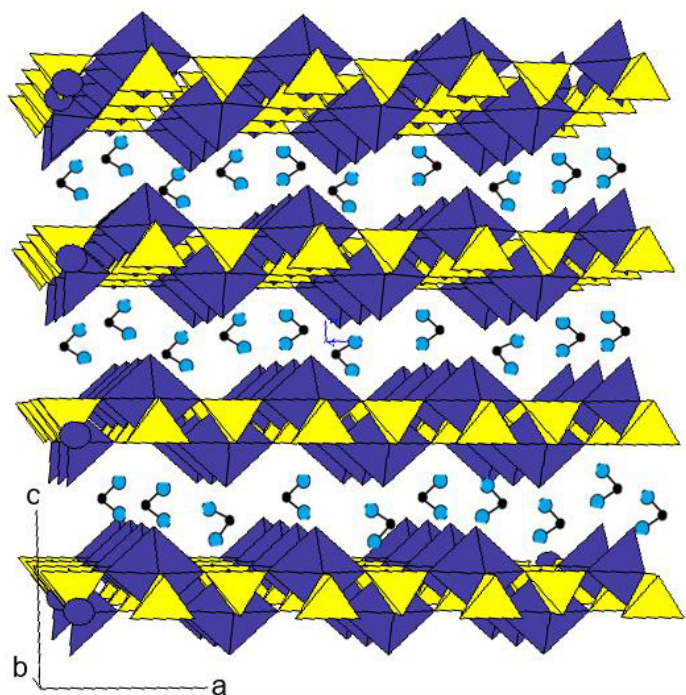


Figura 46. Estructura cristalina de la muestra  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las partículas de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sintetizadas tienen una morfología plana con espesores alrededor de 20 nm (Figura 47). Las condiciones de la tabla 5 permiten obtener partículas con morfología 2D.

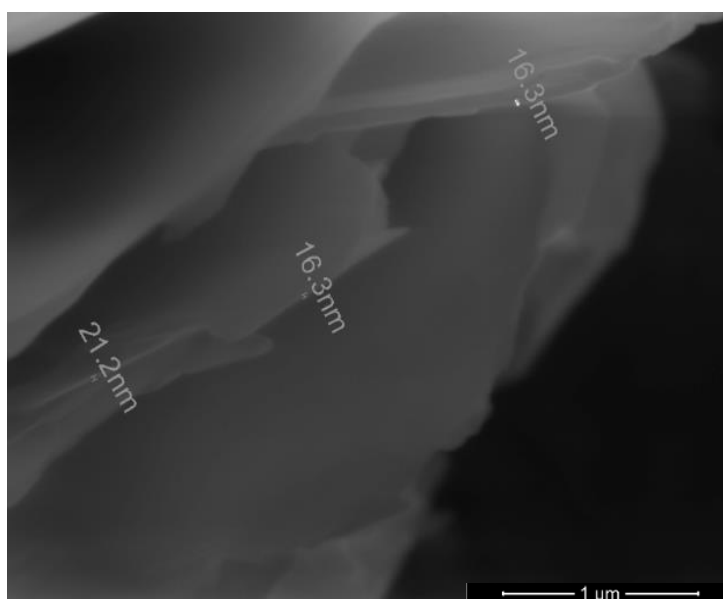
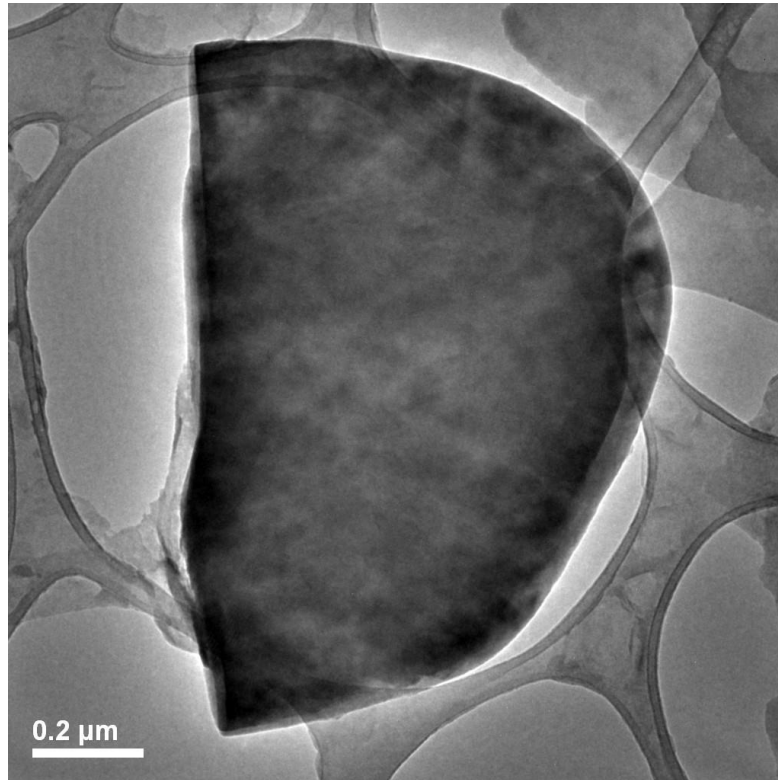


Figura 47. Micrografías de la muestra  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

En la micrografía electrónica de transmisión de la figura 48 se puede observar una morfología de nanoplacas sin mesoporos.



*Figura 48. Micrografías de partículas de la muestra  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tomadas con MET*

### 3.2.4 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

La figura 49 muestra el espectro de espectroscopia FTIR y confirma la formación de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , así como la presencia de diversos grupos funcionales que incluyen los estiramientos de V-O-P y P-O-H. Las bandas localizadas en  $914 \text{ cm}^{-1}$  y  $1038 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos del V=O [24, 78], las bandas situadas en  $947 \text{ cm}^{-1}$  y  $1088 \text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los estiramientos asimétricos del  $\text{PO}_4^{3-}$  y la banda en  $1164 \text{ cm}^{-1}$  es debido a el estiramiento antisimétrico del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  [78]. Adicionalmente las bandas en  $688 \text{ cm}^{-1}$  y  $920 \text{ cm}^{-1}$  son adscritas a las vibraciones del doblamiento del enlace V-O-P y a las vibraciones del estiramiento del enlace P-O respectivamente. [16] Posteriormente en la región de los estiramientos de

grupos hidroxilos se observan dos bandas en  $3564\text{ cm}^{-1}$  y  $3349\text{ cm}^{-1}$  que puede ser atribuidas a la moléculas de agua que se encuentra entre la estructura lamelar cristalina y a la molécula de agua enlazada al vanadio en la red opuesta al oxígeno del vanadilo ( $\text{VO}^{3+}$ ) [78]. Adicionalmente, en esta misma área, la banda de absorción que aparece en  $3098\text{ cm}^{-1}$  es típica de los fosfatos de hidrógeno y se atribuye al estiramiento del P-OH.

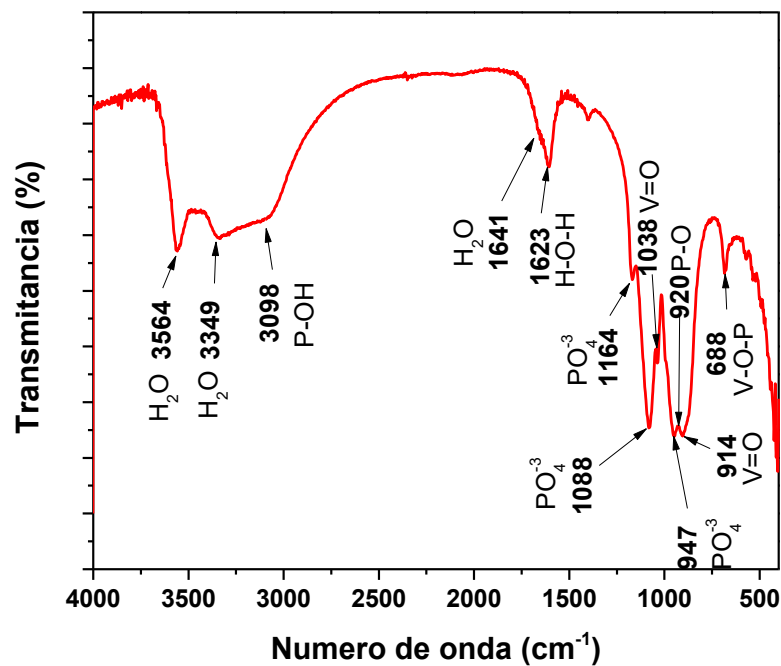


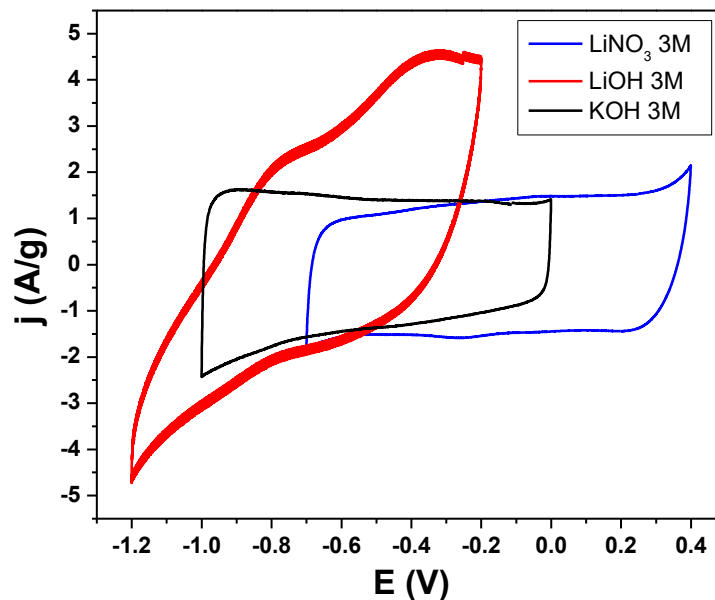
Figura 49. Espectroscopía FTIR de la muestra de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.5 Caracterización Electroquímica.

Las pruebas electroquímicas para  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se realizaron con tres electrolitos diferentes, los cuales tienen los aniones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{OH}^-$ , y los cationes  $\text{K}^+$  y  $\text{Li}^+$ . La figura 50 muestra las tres diferentes ventanas electroquímicas de los electrolitos probados. (3M KOH, 3M LiOH y 3M  $\text{LiNO}_3$ ). El electrodo tiene una ventana electroquímica típica de capacitor (rectangular) en electrolito 3M KOH y 3M  $\text{LiNO}_3$  con un potencial de 1.0 y 1.1 V respectivamente, la cual se mantiene a velocidades altas indicando un



proceso rápido de carga y descarga. Por otro lado, la ventana correspondiente al electrolito 3M LiOH claramente muestra un mayor tamaño respecto a los otros electrolitos (3M KOH y 3M LiNO<sub>3</sub>) con un ventana de potencial de 1.0 V, además, se observan dos picos redox en los potenciales -0.8 V y -0.4 V vs Hg/HgO. Hay que mencionar que normalmente se han utilizado diferentes morfologías de fosfatos de Vanadio para baterías de ion litio, las cuales tienen procesos de carga y descarga lentos. [20-25]



*Figura 50. Ventanas electroquímicas para diferentes electrolitos a 50mVs<sup>-1</sup>*

La figura 51 muestra las capacitancias específicas obtenidas con el electrodo de VOPO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O en los diferentes electrolitos probados. Las máximas capacitancias específicas de los electrolitos 3M KOH y 3M LiNO<sub>3</sub> fueron de 29 Fg<sup>-1</sup> y 29.5 Fg<sup>-1</sup> respectivamente, y de 75 Fg<sup>-1</sup> (ver línea roja en la figura 51) utilizando 3M LiOH. Claramente en 3M LiOH existe una mayor capacitancia específica comparado con los otros dos electrolitos, esto sugiere que los cationes toman importancia en el mecanismo de almacenamiento de carga del material. La capacitancia específica superior

en 3M LiOH respecto del 3M KOH se puede explicar debido al menor tamaño del ion  $\text{Li}^+$  ( $0.6 \text{ \AA}$ ) con respecto al de  $\text{K}^+$  ( $1.33 \text{ \AA}$ ), esto permite que pueda ocurrir un proceso de inserción con mayor facilidad que en el caso de 3M KOH. [69] La máxima capacidad específica teórica del material  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es de  $597 \text{ Cg}^{-1}$  para la inserción de un ion de  $\text{Li}^+$  [79] (es decir,  $597 \text{ Fg}^{-1}$  para una ventana de potencial de  $1.0 \text{ V}$ ) este valor es superior al obtenido de manera experimental ( $75 \text{ Fg}^{-1}$ ).

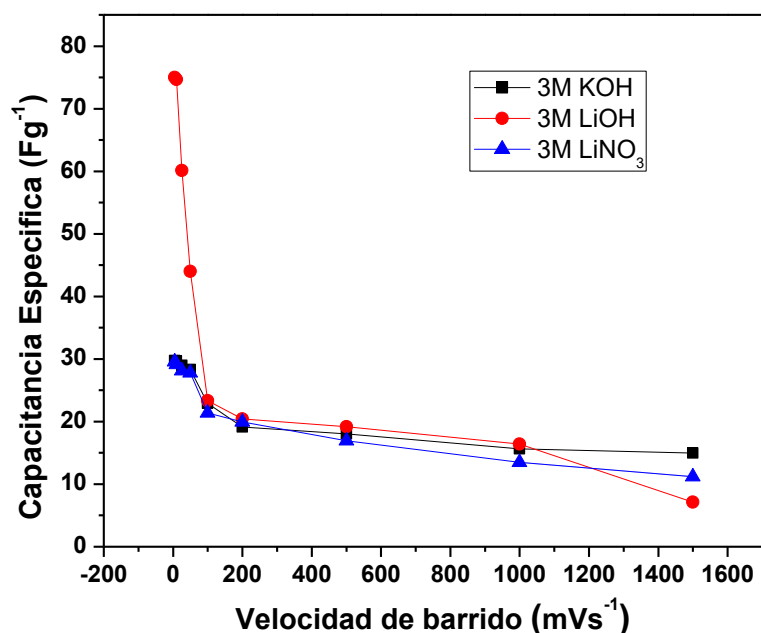


Figura 51. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos a diferentes velocidades de barrido.

Adicionalmente se probó el electrodo de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en un electrolito que contenga el catión  $\text{Li}^+$  y un diferente anión, para este caso se utilizó 3M  $\text{LiNO}_3$  el cual su ventana tuvo un comportamiento capacitivo (ventana azul en la figura 50), sin embargo, su máxima capacitancia específica fue igual de baja que en electrolito 3M KOH ( $29.5 \text{ Fg}^{-1}$  con un potencial de  $1.1 \text{ V}$ ), este resultado sugiere, que además del tamaño de los cationes, el pH del electrolito afecta directamente al mecanismo de almacenamiento de carga de

este material ( $\text{pH} = 14$  para  $3\text{M LiOH}$  y  $\text{pH} = 7$  para  $3\text{M LiNO}_3$ ), como en el caso del electrodo de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y de otros electrodos hechos de diferentes metales de transición. [5, 53-55] Observando el comportamiento de la capacitancia específica, es notable su disminución en cuanto aumenta la velocidad de barrido (figura 51) en los tres electrolitos utilizados. Esto es explicado por Trasatti et. al. [55] en su trabajo, y es debido a que solamente la capacitancia de la superficie exterior es medida a velocidades de barrido altas provocando que no todos los sitios activos sean alcanzados por los iones del electrolito. De los tres electrolitos probados, el  $3\text{M LiOH}$  fue el que obtuvo una mayor capacitancia específica, esto puede estar relacionado a las reacciones redox superficiales que dependen de la inserción de los iones en la estructura cristalina del  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o al  $\text{pH}$  del electrolito. Estos procesos suman su contribución al mecanismo de almacenamiento a bajas velocidades de barrido. [19, 56, 62]

La figura 52 muestra las densidades de corriente para diferentes velocidades de barrido en el electrolito  $3\text{M LiOH}$  del electrodo de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La curva obtenida no tiene un comportamiento lineal, por lo tanto, esto confirma que además de la doble capa eléctrica en el proceso de almacenamiento de energía, están involucrados otros mecanismos, como posiblemente la inserción de iones (corriente difusa) y reacciones redox superficiales, proporcionando un comportamiento tipo pseudocapacitivo.

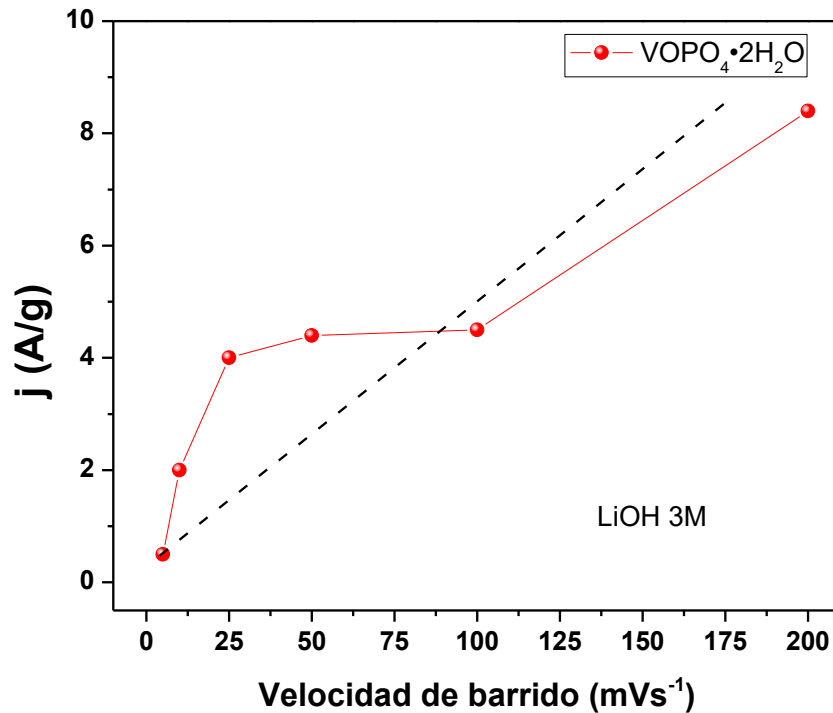


Figura 52. Corrientes específicas en función de distintas velocidades de barrido.

Para asegurar el origen de la corriente almacenada, fue usada la ecuación 12 como se hizo previamente para el material del experimento  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , como resultado se obtuvo la curva en color rojo de la figura 53, en donde se muestra el valor del parámetro  $b$  para nueve diferentes potenciales (-1.1, -1.0, -0.9, -0.8, -0.7, -0.6, -0.5, -0.4, y -0.3 V vs Hg/HgO) usando 3M LiOH como electrolito. El parámetro  $b$  es cercano al valor de 0.5 en los potenciales más negativos de la ventana (-1.1 a -0.8 V vs Hg/HgO), esto indica que para valores de potenciales más negativos ocurren procesos difusivos. En los rangos restantes de la ventana (-0.7 a -0.3 V vs Hg/HgO) los valores del parámetro  $b$  se incrementan, esto sugiere que a lo largo de la ventana electroquímica de este material, existe una corriente difusiva. Por lo tanto, el material  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se comporta como un pseudocapacitor, con reacciones redox sucesivas acopladas con la inserción de iones en la estructura cristalina a lo largo de la ventana electroquímica. La corriente

proviene de un proceso de difusión debido a la inserción de iones  $\text{Li}^+$  en la estructura cristalina del  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entre las láminas de octaedros  $\text{VO}_6$  distorsionados unidos por los vértices a los tetraedros del grupo  $\text{PO}_4$  (figura 46). [24, 25, 76]

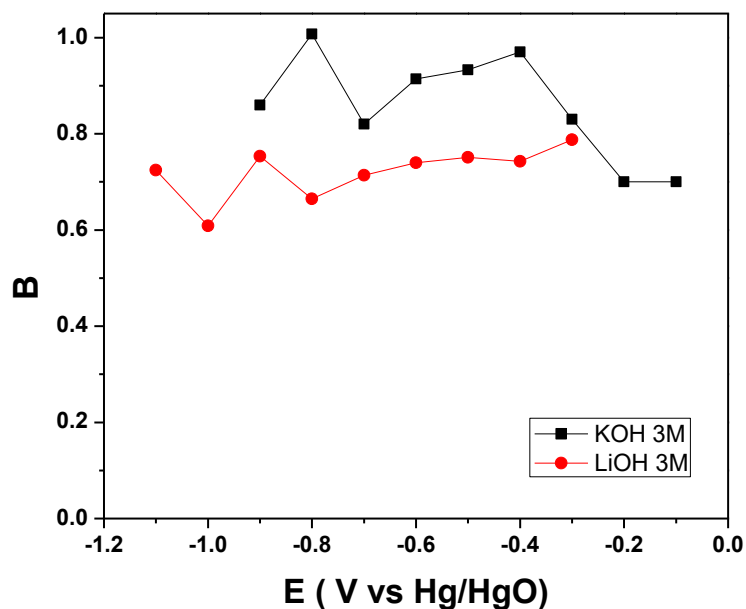


Figura 53. Valores de parámetro  $b$  de la muestra  $\text{VOPO}_4\text{-C3}$  con el electrolito  $\text{LiOH 3M}$  y  $\text{KOH 3M}$ .

Los gráficos de Nyquist para los diferentes electrolitos usados (3M  $\text{LiOH}$ , 3M  $\text{KOH}$  y 3M  $\text{LiNO}_3$ ) en el electrodo de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son mostradas en la figura 54 en el rango de frecuencias de 10 mHz a 100 Hz a potencial de circuito abierto. Para este caso el 3M  $\text{KOH}$  y 3M  $\text{LiOH}$  se presenta un RSE similar en ambos, a diferencia del 3M  $\text{LiNO}_3$  el cual tiene un RSE mayor. [70,71] El diámetro del semicírculo es directamente proporcional a la resistencia a la transferencia de carga. Claramente el semicírculo de mayor tamaño es el perteneciente al 3M  $\text{LiNO}_3$  lo cual es indicativo de una mayor resistencia a la transferencia de carga en comparación con los electrolitos

que poseen el anión  $\text{OH}^-$  (gráfica insertada en figura 54). Por lo tanto, la baja capacitancia del 3M  $\text{LiNO}_3$  está relacionada a la mayor resistencia a la transferencia de carga. Esta resistencia puede ser ocasionada por el mayor tamaño del anión  $\text{NO}_3^-$ , además del pH como se ha mencionado anteriormente, el cual complica la intercalación en el material activo del electrodo, y por ende, limita que ocurran los procesos redox.

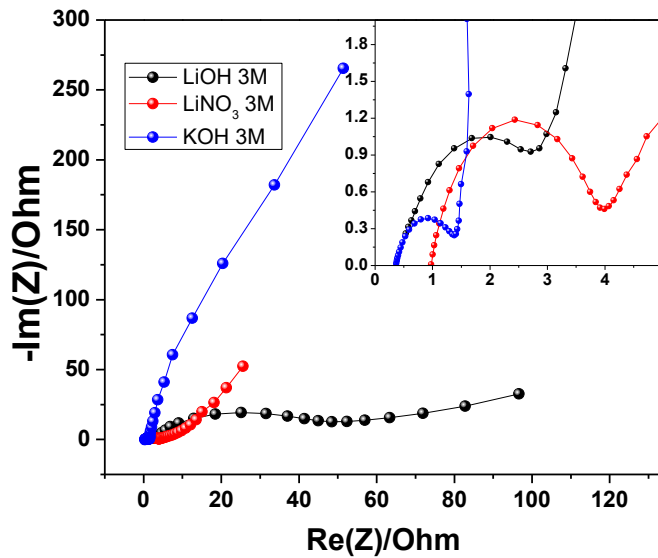


Figura 54. Espectroscopia de Impedancia electroquímica del electrodo de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en diferentes electrolitos.



La ecuación 15 es propuesta por Zhu et. al. [79] y describe el mecanismo de almacenamiento que ocurre durante la intercalación de los iones de  $\text{Li}^+$  en la estructura cristalina lamelar del  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En donde el principal mecanismo de almacenamiento es dado por un proceso redox  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ .

### **3.3 Capacitor Asimétrico MnPO<sub>4</sub>/VOPO<sub>4</sub>**

La principal característica de un capacitor electroquímico asimétrico es que cada uno de sus dos electrodos tiene un material activo de diferente composición. De esa manera, las ventanas electroquímicas de los electrodos se complementan para alcanzar una ventana de operación más grande que pueda sobrepasar la barrera de la electrólisis del agua ( $\approx 1.2$  V) en caso de ser utilizado un electrolito acuoso, y como explica la ecuación 6, una mayor energía específica.

En este capítulo se estudia el comportamiento que tiene un dispositivo asimétrico creado con VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (-1.2 V a 0.2 V vs Hg/HgO) como electrodo negativo y MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (-0.8 V a 0.3 V vs Hg/HgO) como electrodo positivo, con el fin de sumar las ventanas electroquímicas de ambos materiales, para crear un capacitor electroquímico asimétrico con una ventana de operación de 1.5 V.

#### **3.3.1 Caracterización Electroquímica.**

Se realizó una comparación de las ventanas de ambos materiales en el electrolito 3M LiOH a una velocidad de barrido de 100 mVs<sup>-1</sup> (figura 55). Las ventanas son complementarias, por lo que tienen continuidad en el potencial aplicado, de esa manera, la combinación de las ventanas de los electrodos suman un rango de 1.5 V.

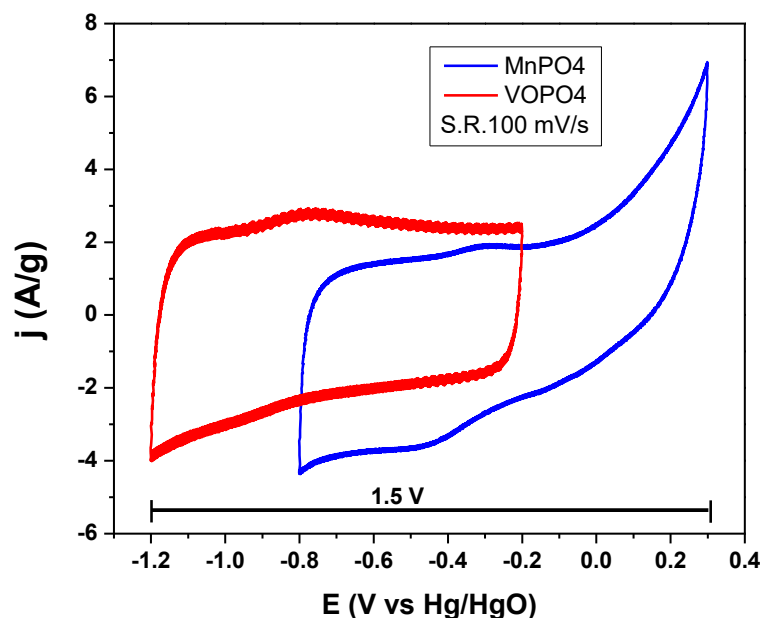


Figura 555. Ventanas electroquímicas de las muestras  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en rojo y  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en azul a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  en electrolito  $3\text{M LiOH}$ .

Es necesario mencionar que la división de voltaje es dependiente de la capacitancia del material activo en cada electrodo. [80] Por ello se debe realizar un balance de masas del material activo en cada electrodo utilizando la ecuación 14, donde  $Q_+$  es la carga almacenada en el electrodo positivo ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y  $Q_-$  es la carga almacenada en el electrodo negativo ( $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El balance de masas dio como resultado entre  $M_{\text{VOPO}_4}/M_{\text{MnPO}_4} = 1.1$

$$Q_+ = Q_- \quad (14)$$

Se utilizó la celda Swagelok para las pruebas de capacitores, se realizaron tres dispositivos diferentes utilizando  $3\text{M LiOH}$  como electrolito. Dos capacitores simétricos de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  respectivamente, y un capacitor asimétrico combinando un electrodo de cada material mencionado. La figura 56 muestra una ventana electroquímica más amplia del capacitor asimétrico en comparación con los capacitores simétricos. Esto confirma la



hipótesis de combinar ambos materiales ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en un solo dispositivo asimétrico incrementa la ventana de potencial a 1.5 V.

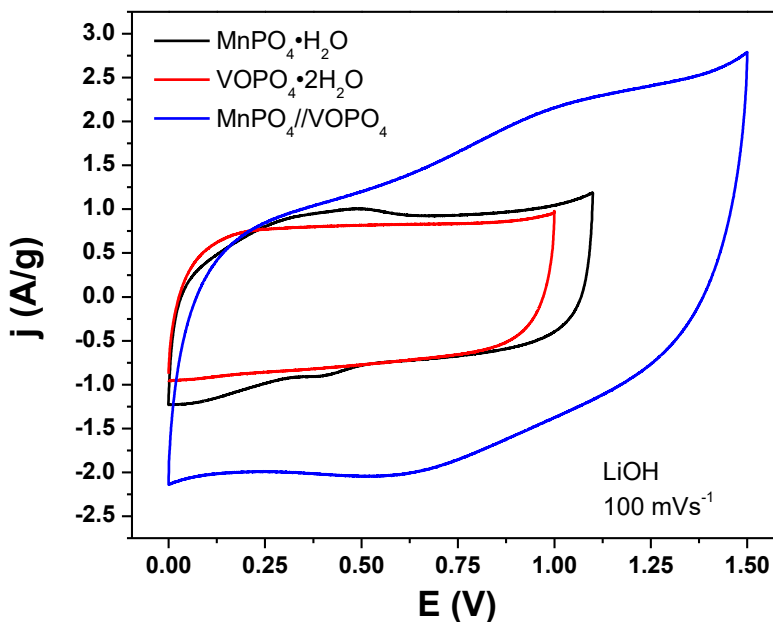


Figura 56. Ventanas electroquímicas de microsupercapacitores simétricos de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en negro,  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en rojo y el capacitor asimétrico  $\text{VOPO}_4 // \text{MnPO}_4$  en azul a una velocidad de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  en electrolito LiOH

La máxima capacitancia específica del capacitor asimétrico es  $48 \text{ Fg}^{-1}$ , mientras que la máxima capacitancia específica de los capacitores simétricos fue de  $17.5 \text{ Fg}^{-1}$  y  $30.7 \text{ Fg}^{-1}$  para el  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  respectivamente (figura 57).

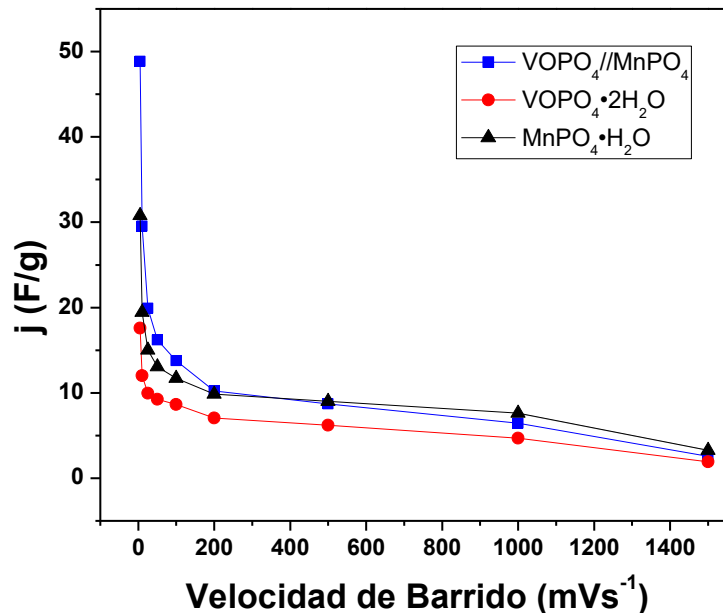
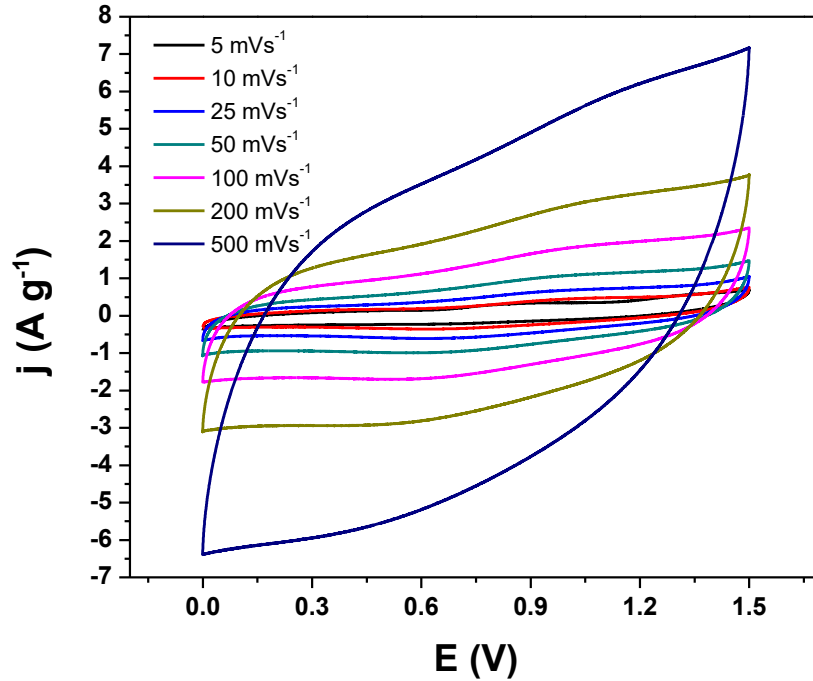


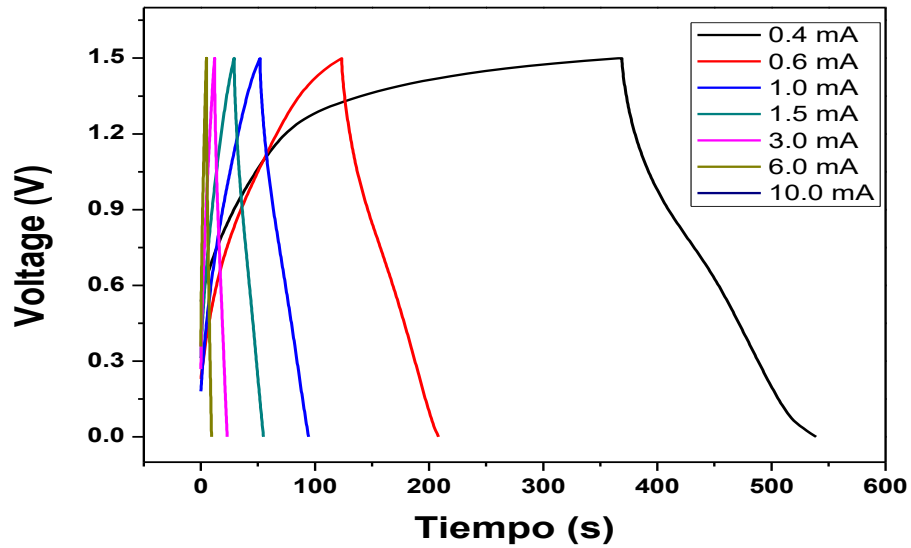
Figura 57. Capacitancia específica de capacitor simétricos de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  en negro,  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  en rojo y el capacitor asimétrico  $VOPO_4 // MnPO_4$  en azul en función de la velocidad de barrido.

Los diferentes voltamperogramas obtenidos del capacitor asimétrico de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O // MnPO_4 \cdot H_2O$  a diferentes velocidades de barrido son mostrados en la figura 58. Las ventanas mantienen su forma rectangular con algunos amplios picos redox a velocidades de 5, 10, 25, 50, 100, y 200  $mVs^{-1}$ , mientras que para velocidades más altas la ventana electroquímica se polariza (se inclina la ventana) como se puede observar a la velocidad de barrido de 500  $mVs^{-1}$ .



*Figura 58. Voltamperogramas del capacitor asimétrico de VOPO<sub>4</sub>//MnPO<sub>4</sub> a diferentes velocidades de barrido.*

Las curvas de carga y descarga del capacitor asimétrico a diferentes corrientes son mostradas en la figura 59, las curvas a bajas corrientes como son 0.4, 0.6, y 1.0 mA tienen forma de aleta de tiburón indicando una respuesta de corriente-voltaje (I-V) lenta, y a intensidades de corriente mayores a 1.5 mA, las curvas toman una forma más simétrica en la carga y descarga, esto sugiere una rápida respuesta I-V.



*Figura 59. Curvas de carga y descarga del capacitor asimétrico a diferentes corrientes.*

La figura 60 muestra el porcentaje de retención de la capacitancia en función del número de ciclos para los tres dispositivos construidos. En la curva azul se observa una pérdida de más del 15% de capacitancia del capacitor asimétrico durante los primeros 1000 ciclos, y después de 5000 ciclos la pérdida es de más del 20%. Por otro lado, una pérdida de alrededor del 10% de la capacitancia en el dispositivo simétrico de  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y de más del 20% en el supercapacitor de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  después de 5000 ciclos. La rápida pérdida de capacitancia en el supercapacitor asimétrico sugiere que este es directamente afectado por la pérdida de capacitancia de los materiales activos en sus electrodos.

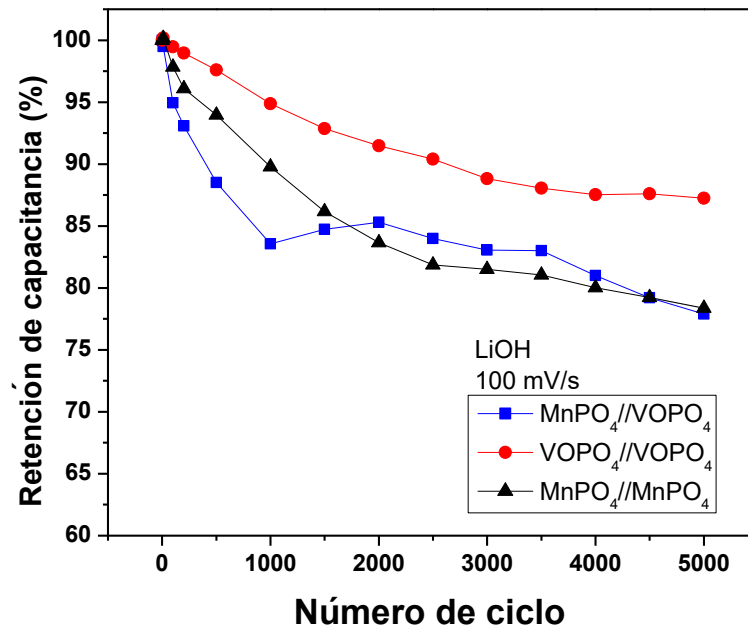


Figura 60. Retención de capacitancia para los capacitores simétricos de  $MnPO_4 \cdot H_2O$  en negro,  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  en rojo y para el capacitor asimétrico  $VOPO_4 // MnPO_4$  en azul en función del número de ciclos.

Posteriormente, la potencia específica y la energía específica fueron obtenidas de las curvas de carga y descarga de los supercapacitores simétricos y el supercapacitor asimétrico usando las ecuaciones (1) y (2). La gráfica de Ragone de la figura 61 compara la energía específica vs potencia específica del capacitor electroquímico asimétrico  $VOPO_4 // MnPO_4$  ( $2.03 \text{ Whkg}^{-1}$  y  $7.3 \text{ kWkg}^{-1}$  respectivamente) con supercapacitores asimétricos reportados, el cual iguala en potencia específica a los de  $MnO_2 // \text{Grafeno} // \text{Grafeno}$  y  $RuO_2 // \text{IL-CMG} // \text{IL-CMG}$ . [81, 82, 83]

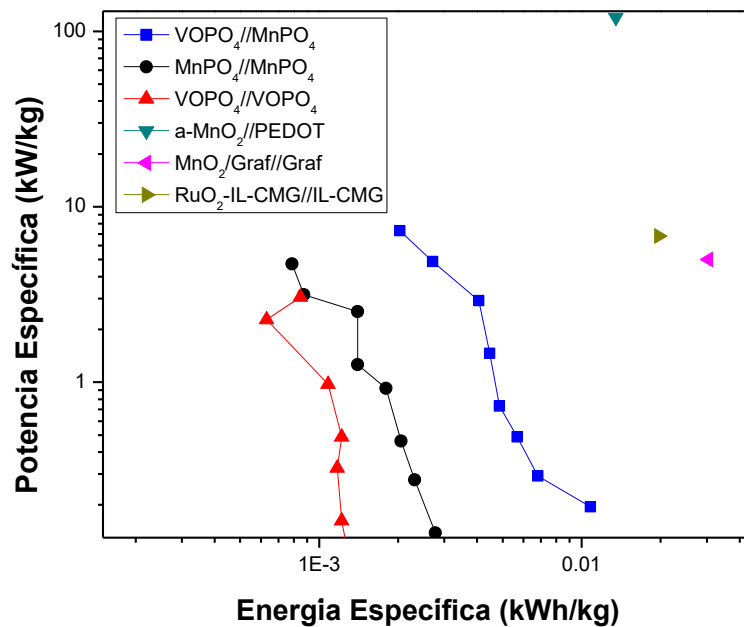


Figura 56. Gráfica de Ragone de capacitores simétricos y asimétricos.

Se realizaron impresiones de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre nanofibras poliméricas fabricadas mediante el electrohilado de Nylon 6-6 y cubiertas con una tinta de nanotubos de carbono (figura 62), con los dos electrodos se construyó un capacitor asimétrico en configuración sándwich con ambos electrodos separados por un filtro de fibra de vidrio impregnada con LiOH (figura 63).

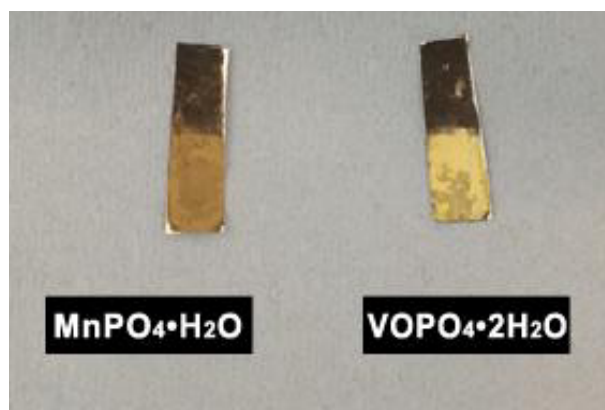
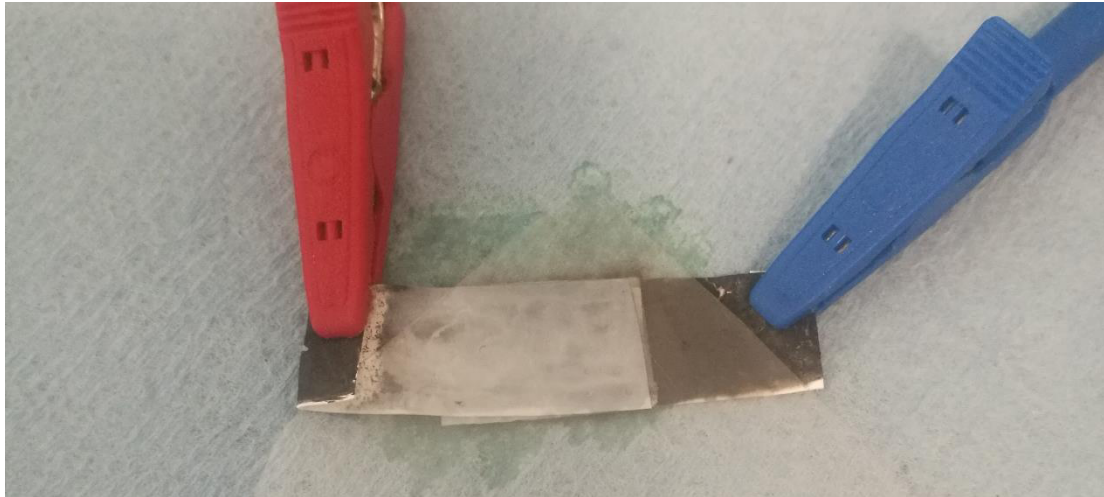


Figura 62. Nanofibras poliméricas recubiertas de nanotubos de carbono con impresiones de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



*Figura 63. Microsupercapacitor asimétrico impreso  $\text{VOPO}_4/\text{MnPO}_4$*

Es clara la poca densidad de corriente en las ventanas electroquímicas de la figura 64, lo que provoca baja capacitancia específica en el dispositivo (figura 65). Estos valores indican una mala conductividad en las fibras de nylon con nanotubos de carbono. Futuros trabajos pueden ser centrados en la conductividad de los sustratos flexibles para evitar una pérdida de densidad de corriente, y a su vez, una baja capacitancia específica.

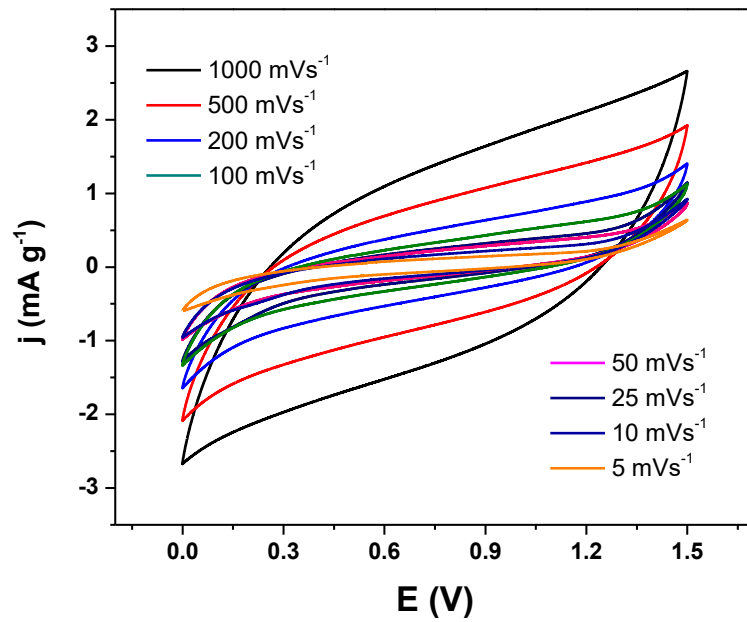


Figura 64. Ventanas electroquímicas del supercapacitor asimétrico impreso  $\text{VOPO}_4/\text{MnPO}_4$  a diferentes velocidades de barrido



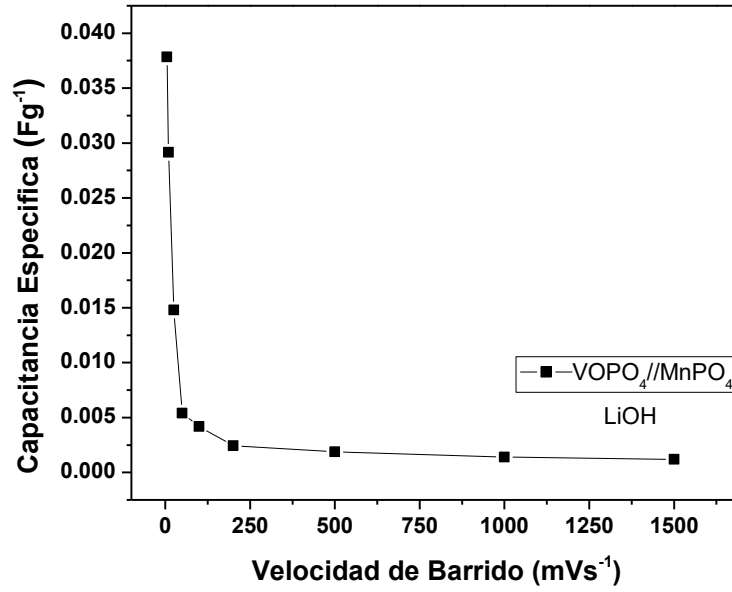


Figura 57. Capacitancia específica del microsupercapacitor asimétrico impreso VOPO<sub>4</sub>/MnPO<sub>4</sub> en función de la velocidad de barrido.

## Capítulo 4. Conclusiones.

### 4.1. Conclusiones.

Se obtuvo  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como material de electrodo para ser utilizado en un capacitor electroquímico asimétrico. Se alcanzó una alta capacitancia específica de  $210 \text{ Fg}^{-1}$  en  $3\text{M KOH}$  con una ventana de potencial de entre  $[-0.3 \text{ a } 0.5 \text{ V vs Hg/HgO}]$  o  $[-0.2 \text{ a } 0.4 \text{ V vs Hg/HgO}]$ . Y una capacitancia específica de  $76 \text{ Fg}^{-1}$   $[-0.8 \text{ a } 0.3 \text{ V vs Hg/HgO}]$  usando  $3\text{M LiOH}$  como electrolito. Estas capacitancias pueden ser incrementadas extendiendo la ventana de operación a potenciales más negativos a expensas de la estabilidad del ciclado del electrodo. El mecanismo de almacenamiento consiste en reacciones redox superficiales reversibles posiblemente de  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  o  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$  esto confiere al electrodo de un comportamiento pseudocapacitivo, con contribuciones faradaicas. Estas reacciones faradaicas pueden ser asignadas a la inserción de los aniones  $\text{OH}^-$  en la estructura cristalina. El espesor electroactivo se ha estimado y para un proceso de un electrón es de  $4.5 \text{ nm}$  (cerca de seis celdas unitarias), para un proceso de dos electrones es de  $2.3 \text{ nm}$  (cerca de tres celdas unitarias). Esta es la primera vez que es evidenciada la inserción de aniones en túneles 1D para fosfatos de manganeso como materiales de electrodos para CEs.

Fue sintetizado  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para ser evaluado como material activo en un electrodo de un capacitor electroquímico asimétrico. Se llegó a una máxima capacitancia específica de  $75 \text{ Fg}^{-1}$  en  $3\text{M LiOH}$  con una ventana electroquímica de  $[-1.2 \text{ a } -0.2 \text{ V vs Hg/HgO}]$ . El principal mecanismo de almacenamiento se describe como reacciones redox superficiales posiblemente de  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ , dando al electrodo un comportamiento de pseudocapacitor, con contribuciones faradaicas asignadas a la inserción de cationes  $\text{Li}^+$  a la estructura lamelar cristalina.

La combinación de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como electrodo positivo y  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como electrodo negativo en un capacitor electroquímico asimétrico que utiliza  $\text{LiOH}$  como electrolito, complementa ambas ventanas electroquímicas ( $-0.8 \text{ a}$

0.3 V vs Hg/HgO y -1.2 a -0.2 V vs Hg/HgO respectivamente) resultando en un voltaje de operación de 1.5 V y una capacitancia específica de  $48 \text{ Fg}^{-1}$ . El capacitor electroquímico asimétrico alcanzó una energía específica de  $2.03 \text{ Whkg}^{-1}$  y una potencia específica de  $7.3 \text{ kWkg}^{-1}$  en una configuración tipo sándwich dentro de la celda Swagelok. Se hicieron electrodos impresos de ambos materiales sobre nanofibras de nylon cubiertas con tinta de nanotubos y material electroactivo ( $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y se fabricó un capacitor electroquímico asimétrico usando ambos electrodos separados por un filtro de fibra de vidrio humedecido con LiOH en configuración sándwich. La densidad de corriente en este dispositivo fue demasiado baja ocasionando una baja capacitancia específica. Tales resultados sugieren una baja conductividad por parte de los sustratos de nylon cubiertos con tinta de nanotubos de carbono, afectando de esa manera directamente al desempeño del dispositivo.

## 4.2 Anexos.

En esta sección se presentan experimentos realizados con el uso de surfactantes para obtener fosfatos de Vanadio con una alta área superficial. Y la publicación “ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as Electrode Material for Electrochemical Capacitors” basada en los resultados mostrados en el capítulo 3 sección 3.1 Electrodo de  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### 4.2.1 Experimento JS-6.

Las propiedades de síntesis mostradas en la tabla 3 de la muestra JS-6 permite la obtención de un material con un grado bajo de cristalinidad, el difractograma de la figura 66, muestra tres picos principales que concuerdan con las principales señales de la carta JCPDS-46-0127 que corresponde a un fosfato de vanadio. Las partículas de este polvo color azul celeste, tienen una morfología esférica con un diámetro menor a 100 nm (figura 67).

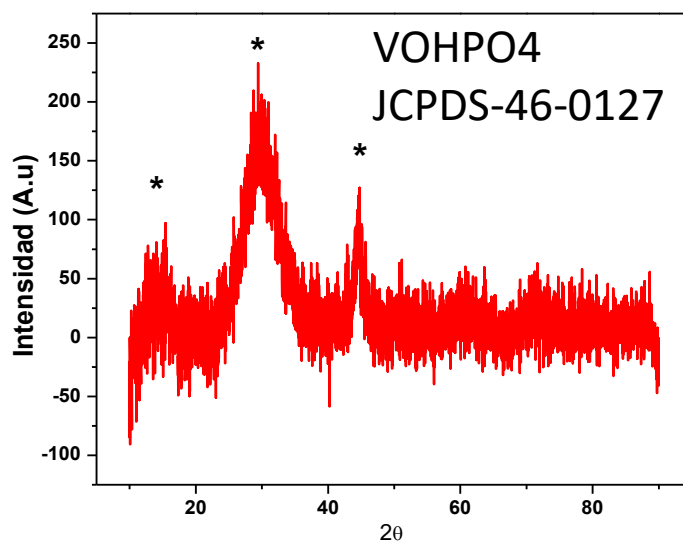
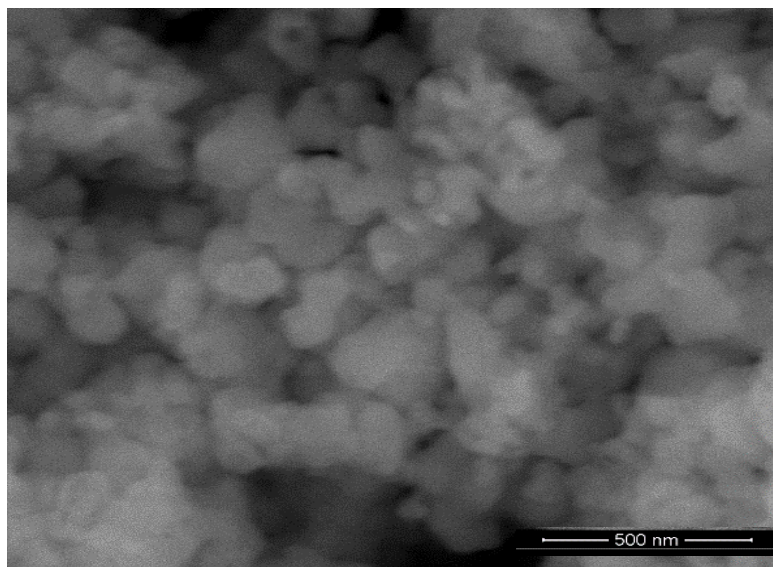
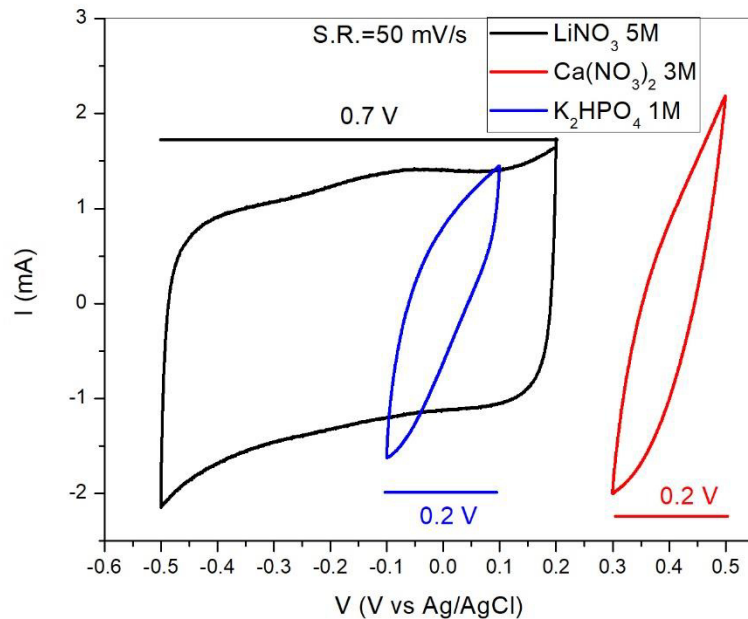


Figura 66. Difractograma de la muestra JS-6



*Figura 67. Micrografías de la muestra JS-6*

Las ventanas electroquímicas mostradas en la figura 68 corresponden a tres diferentes electrolitos (5M  $\text{LiNO}_3$ , 3M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , y 1M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ) los cuales muestran ventanas electroquímicas de diferentes tamaños 0.7 , 0.2 y 0.2V respectivamente. De las cuales solo la ventana que corresponde a 5M  $\text{LiNO}_3$  es la que tiene una forma rectangular, es decir, con este electrolito el material JS-6 adquiere las propiedades de un capacitor electroquímico. Debido a ello y como se esperaba, las densidades de corriente en 3M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , y 1M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  son bajas comparado con las obtenidas en el capítulo 3 de este trabajo.



*Figura 68. Ventanas electroquímicas de diferentes electrolitos a 50 mVs<sup>-1</sup>*

Aunque la muestra JS-6 probada en 5M LiNO<sub>3</sub> muestra una ventana electroquímica de capacitor como se observa en la figura 68, posee una baja capacitancia específica (figura 69), lo cual se le puede relacionar con la poca cristalinidad del material, al ser un material amorfo, puede no tener los túneles en cualquier dimensión en su estructura como se muestran en la figura 5, por lo cual, los iones del electrolito no pueden insertarse y llegar a los sitios activos del material.

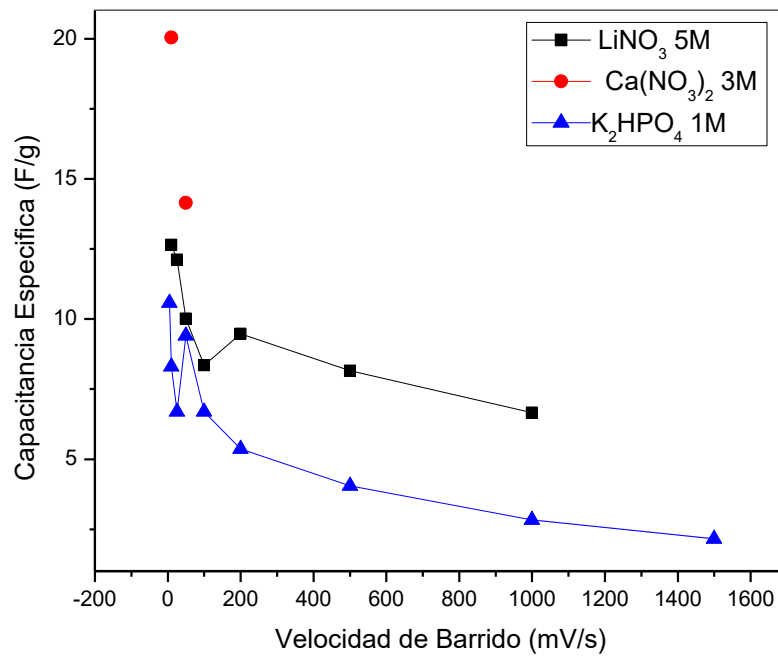


Figura 69. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos en función de la velocidad de barrido.

#### 4.2.2 Experimento JS-7.

Los parámetros de síntesis del material JS-7 se encuentran en la tabla 3, los cuales son iguales a los del experimento JS-6 (mostrado en la misma tabla), solo la única diferencia es el método de síntesis (primero el precursor  $\text{VOSO}_4$  y después el agente precipitante  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  para el experimento JS-6), para el JS-7 primero se agrega el agente precipitante y después el precursor.

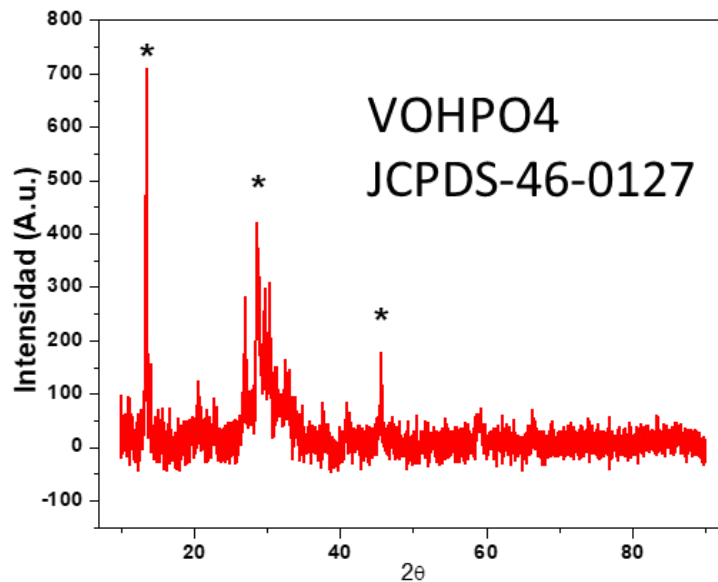


Figura 70. Difractograma de la muestra JS-7.

Los resultados de la prueba de DRX para el polvo color azul celeste resultante del experimento JS-7 se muestra en el patrón de difracción de la figura 70, el cual en comparación al de la muestra JS-6 (figura 66) se observa una disminución en el ancho de los principales picos, por lo cual se le adjudica a un grado de cristalinidad mayor a este material.



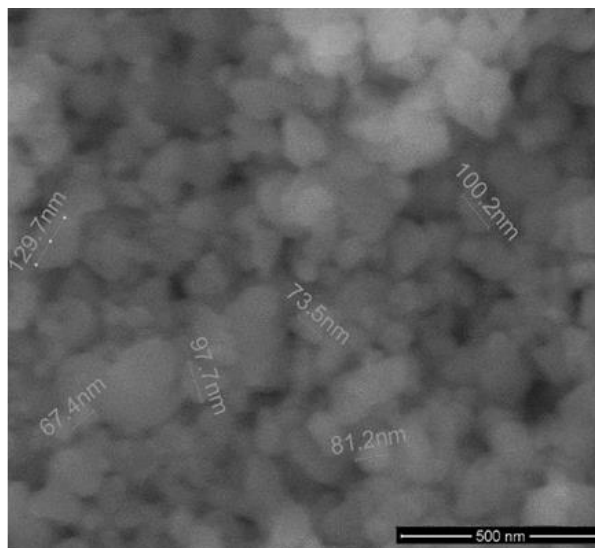


Figura 71. Micrografías de la muestra JS-7

Con el fin de observar el comportamiento electroquímico de este material, se realizaron más pruebas con una variedad más grande de electrolitos (figura 72) en los cuales, todos muestran una ventana con forma rectangular como la de un capacitor, con un ancho de ventana de 0.7V o menor, con la excepción de 1M  $H_3PO_4$ , que tiene una ventana de 1.0V. A pesar de que todas mantienen una forma rectangular, las densidades de corriente son bajas, y debido a eso, según la ecuación 6, la capacitancia específica también es baja comparada a otros fosfatos de vanadio [20-25], como puede apreciarse en la figura 73, las capacitancias para los diferentes electrolitos no rebasan los 20 F/g.

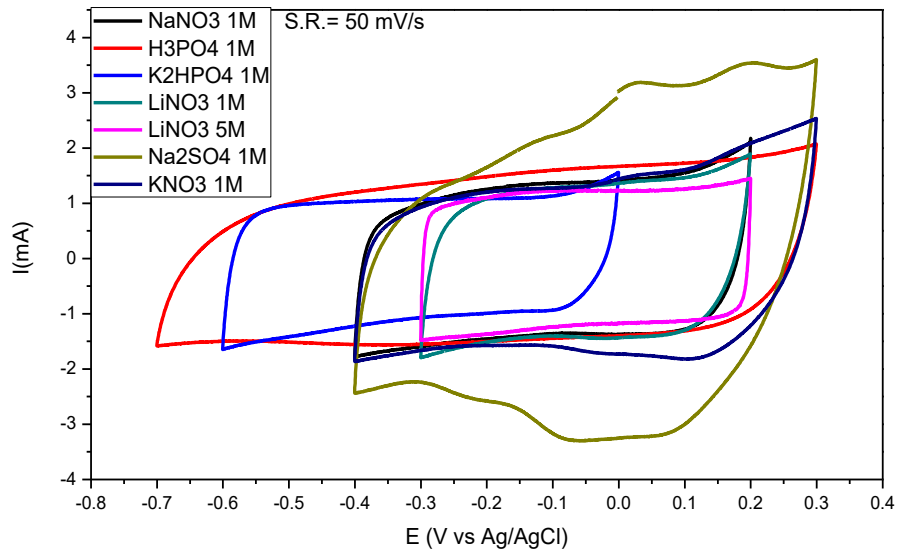


Figura 72. Ventanas electroquímicas de diferentes electrolitos a  $50 \text{ mVs}^{-1}$

La baja capacitancia del material JS-7, se le atribuye a su baja cristalinidad, al ser un material amorfo, sus arreglos cristalográficos no poseen los túneles necesarios (figura 5) para que los iones del electrolito puedan insertarse dentro del material.

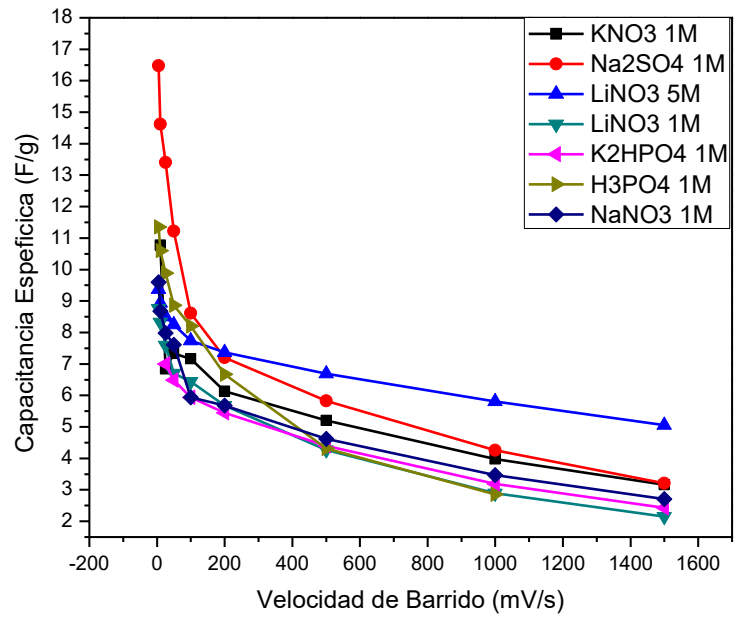


Figura 73. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos en función de la velocidad de barrido.

### 4.2.3 Experimento JV-2.

Las condiciones de síntesis de esta muestra se encuentran en la tabla 4, en donde se utilizó dimetilacetamida (DMAC), el cual es un disolvente orgánico polar, con motivo de obtener una solución de acetilacetato de vanadio ( $C_{15}H_{21}O_6V$ ) sin oxidar el ion  $V^{3+}$

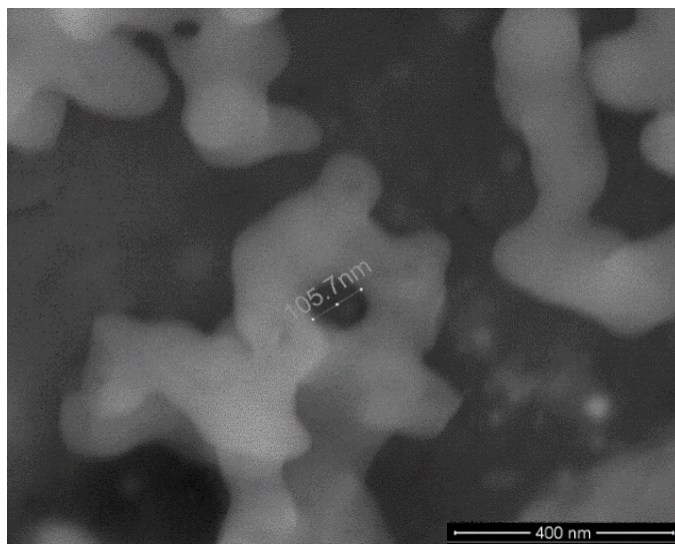


Figura 74. Micrografías de la muestra JV-2

Se obtuvo una morfología de alrededor de 100nm de diámetro en sus partículas, se hizo presente la formación de pequeños orificios con diámetro cercano a los 100nm (Figura 74) formados por la aglomeración de partículas.

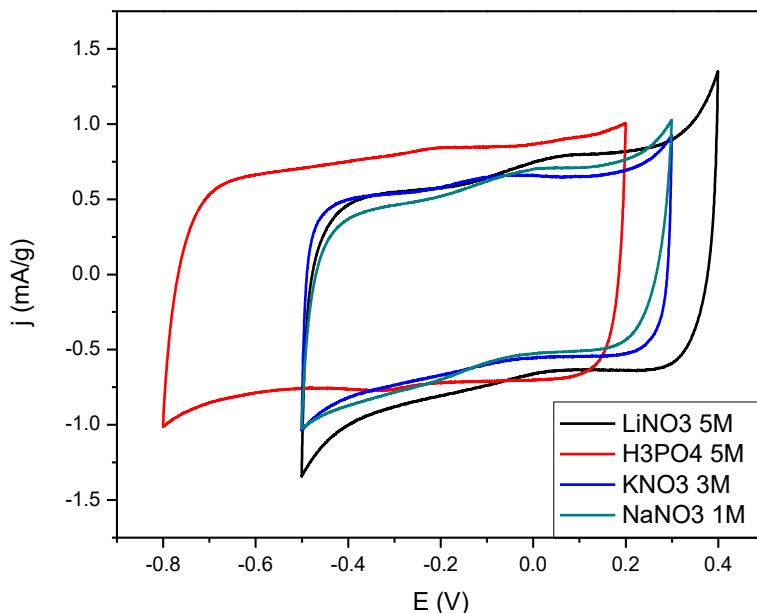


Figura 75. Ventanas electroquímicas de para diferentes electrolitos a  $50 \text{ mVs}^{-1}$

1

La figura 75 Muestra las diferentes ventanas electroquímicas que se obtuvieron al probar el material JV-2 en diferentes electrolitos. Las ventanas obtenidas de los electrolitos con nitrato ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{LiNO}_3$ ) tienen una forma casi rectangular y muy similar, pero su corriente específica  $j$  no es muy grande, lo cual es razón para que este material no sea utilizado en un capacitor electroquímico. Al igual de la corriente específica  $j$ , la poca capacitancia específica del polvo JV-2 mostrada en la figura 76 es motivo para que este material no sea utilizado en un dispositivo de almacenamiento de energía.

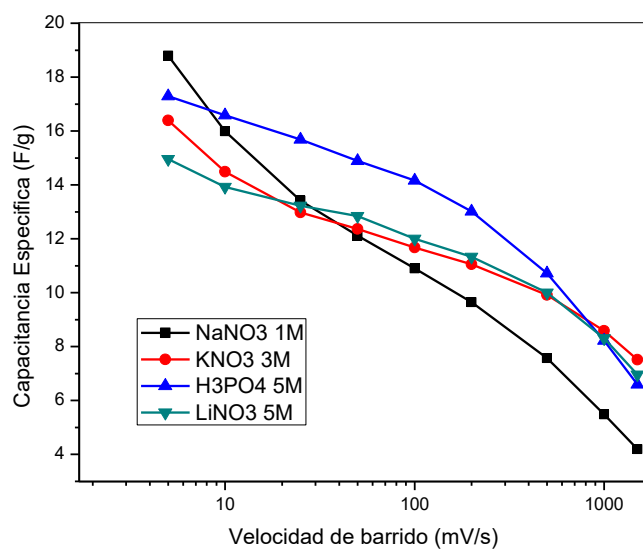


Figura 76. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos en función de la velocidad de barrido.

#### 4.2.4 Experimento JV-270.

Las condiciones para esta síntesis se muestran en la tabla 4, las cuales son las mismas que las de la muestra JV-2 pero a una temperatura más alta (70 °C). Como se puede observar en las micrografías de la figura 77, en este experimento se obtuvo un tamaño de partícula menor que en la síntesis JV-2 (figura 74). Esta reducción del tamaño de partícula es atribuida al cambio en la temperatura realizado en esta síntesis.

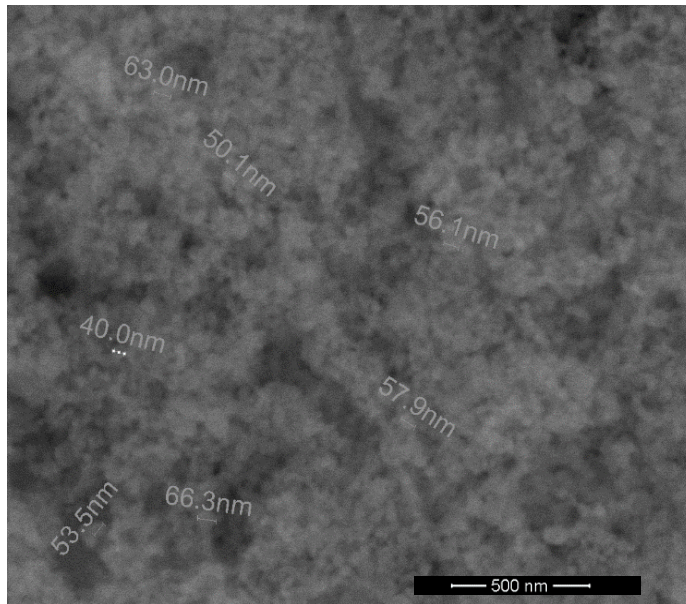


Figura 77. Micrografía de la muestra JV-270

El difractograma de la figura 78 muestra que el polvo obtenido de la síntesis JV-270 tiene una estructura poco cristalina, por lo cual, sus planos cristalográficos no pueden ser analizados.

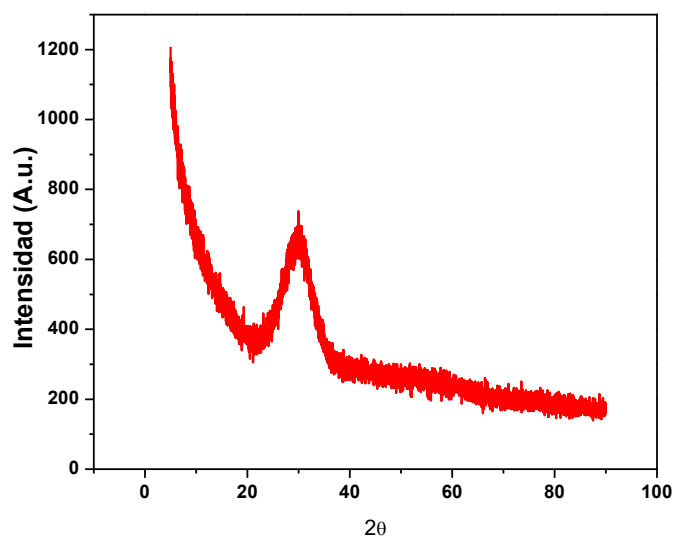


Figura 78. Difractograma de la muestra JV-270

Las ventanas electroquímicas mostradas en la figura 79, presentan un comportamiento capacitivo en los electrolitos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5M y  $\text{LiNO}_3$  1M, en los cuales, la capacitancia específica es baja (figura 80). Estos valores bajos son atribuidos a la baja cristalinidad que el material presentó en el difractograma de DRX en la figura 78.



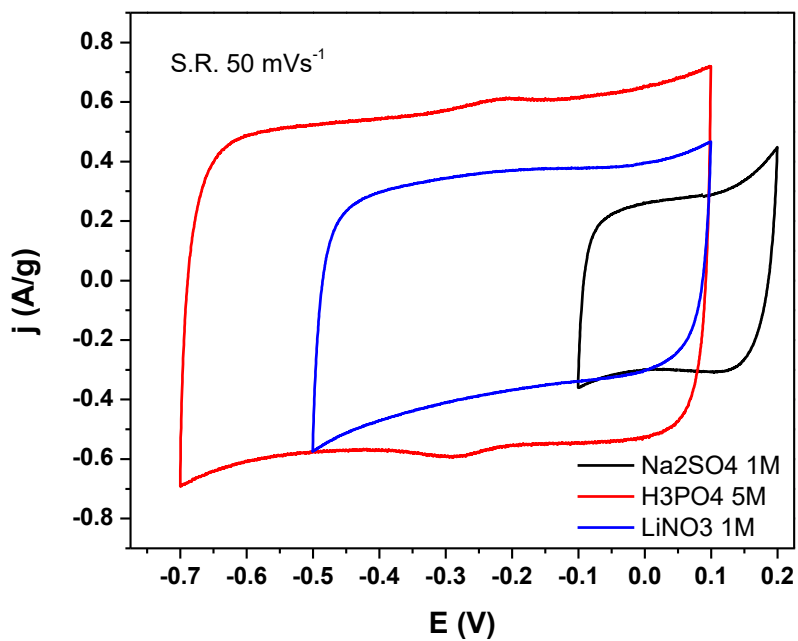


Figura 79. Ventanas electroquímicas para diferentes electrolitos a 50 mVs<sup>-1</sup>

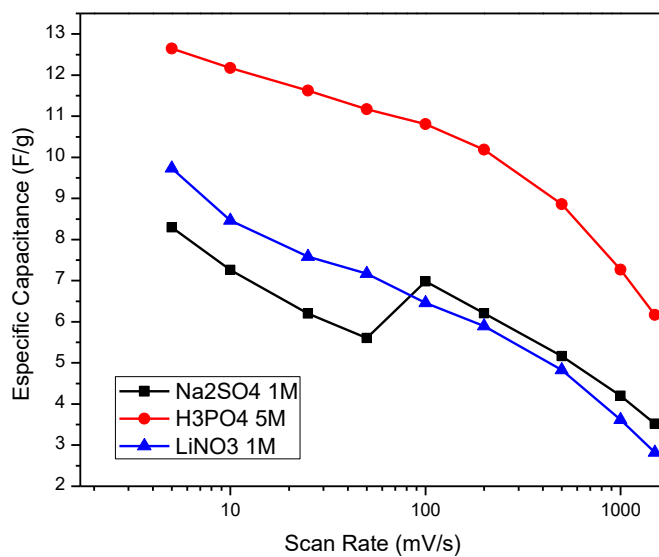


Figura 80. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos en función de la velocidad de barrido.

#### 4.2.5 Experimento JA-70.

Las condiciones para esta síntesis son mostradas en la tabla 4, en este experimento se agregó persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ), que es comúnmente usado como oxidante en química orgánica, con el fin de de lograr un estado de oxidación más elevado en el producto resultante. Mediante esta síntesis con una duración de 24h, se obtuvo un polvo color gris el cual sus partículas tienen la morfología que se muestra en la figura 81, y un tamaño de partícula que ronda entre 100-150 nm.

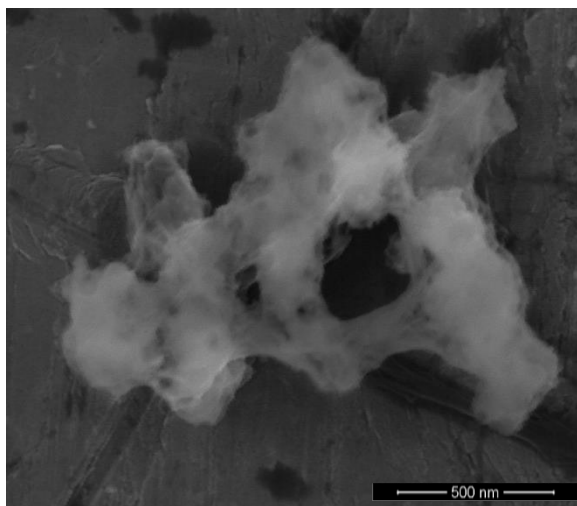


Figura 81. Micrografías de la muestra JA-70.

El análisis DRX (figura 82) revela que se trata de un material mayormente amorfo, por lo tanto no pueden ser analizados sus planos cristalográficos para saber que material se obtuvo.

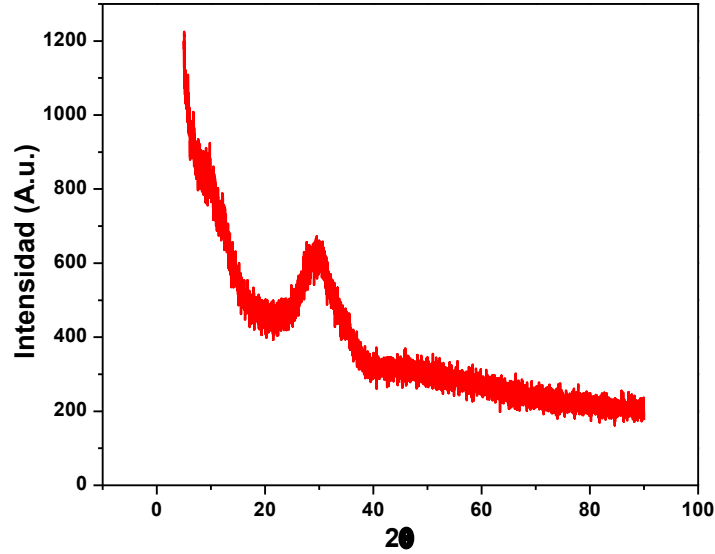


Figura 82. Difractograma de la muestra JA-70.

Las ventanas electroquímicas mostradas en la figura 83, corresponden a tres diferentes electrolitos en los que el material JA-70 fue probado (KOH 3M,  $K_2HPO_4$  1M y  $H_3PO_4$  1M), en los cuales se obtuvo un comportamiento capacitivo bajo en diferentes velocidades de barrido. Debido a su baja cristalinidad y su bajo desempeño en el almacenamiento de energía mostrado en la figura 84, este material no es viable para ser utilizado en un capacitor electroquímico.

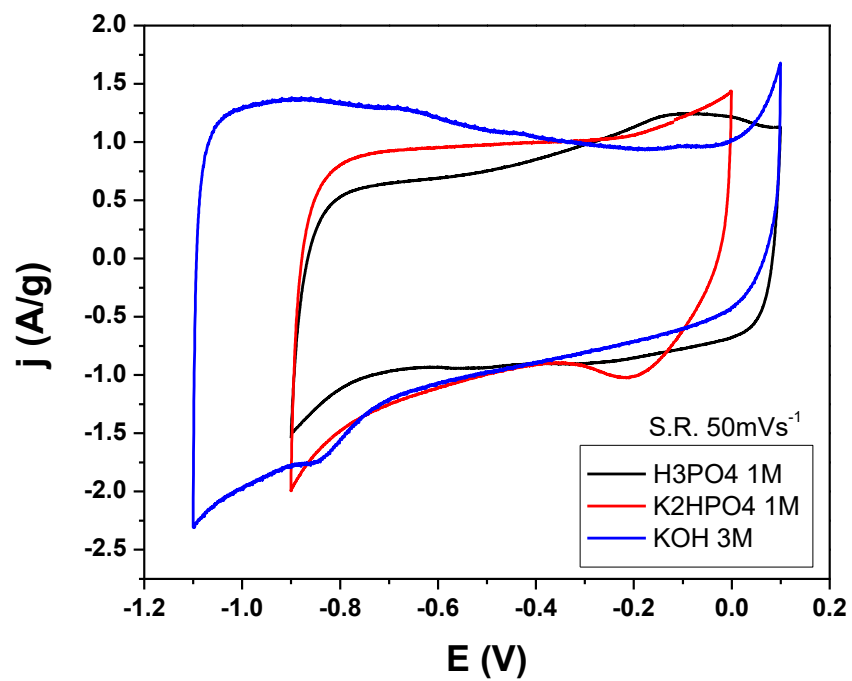


Figura 83. Ventanas electroquímicas para diferentes electrolitos a 50mVs<sup>-1</sup>.

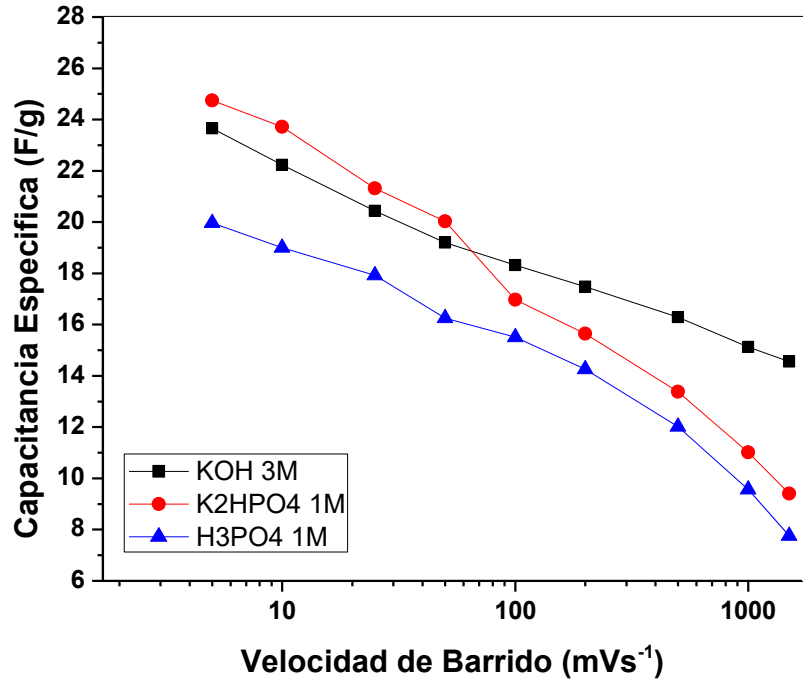


Figura 84. Capacitancias específicas de diferentes electrolitos en función de la velocidad de barrido.

## 4.2.6 Publicación

Journal of The Electrochemical Society, 165 (10) A2349-A2356 (2018)  
0013-4651/2018/165(10)/A2349/8/\$37.00 © The Electrochemical Society

A2349



### MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O as Electrode Material for Electrochemical Capacitors

Jorge Alexis Zuñiga Martínez,<sup>1,2</sup> Raúl Lucio Porto,<sup>1,2,z</sup> Iván Eleazar Moreno Cortez,<sup>1,2</sup> Thierry Brousse,<sup>3,\*</sup> Josué Amilcar Aguilar Martínez,<sup>1,2</sup> and Luis Alberto López Pavón<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, San Nicolás de los Garza, 66455 Nuevo León, México

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Apodaca, 66600 Nuevo León, México

<sup>3</sup>Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 44322 Nantes Cedex 3, France

The preparation of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O and its study as electrode material for electrochemical capacitors is reported. The charge storage mechanism is pseudocapacitive and involves insertion of hydroxyl ions into the 1D tunnels of the crystalline structure of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, that together with the diverse functional groups of this manganese phosphate allows the successive surface redox reactions. The active thickness is around 4.5 nm for one electron process. The coupled charge stored process leads to a high areal capacitance of 1350 μFcm<sup>-2</sup>. The specific capacitance is 210 Fg<sup>-1</sup> in 3M KOH with a potential window of 0.6V and can increase up to 250 Fg<sup>-1</sup> with a potential window of 0.9V. MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O-based electrodes show only a slight drop of 7% in specific capacitance in a symmetric cell configuration during the first 5000 cycles.

© 2018 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.1281810jes]

Manuscript submitted May 18, 2018; revised manuscript received July 16, 2018. Published August 1, 2018.

Energy storage devices are essential tools to bring portability to modern electronic equipment and electric vehicles. Batteries are the most common energy storage devices used around the world. However, the charge-discharge rate and cycling instability due to the redox reactions are their main drawbacks.<sup>1-4</sup> Electrochemical capacitors (ECs) have been proposed to satisfy the increasing energy demand for both portable electronic devices and electric vehicles due to a higher cycling stability and power density than batteries and current efforts show that microsupercapacitors have also higher energy density than microbatteries.<sup>4-6</sup> ECs are energy store devices that consist of two electrodes separated by an electrolyte. The energy is physically stored in the electrical double layer by charge separation at the electrode-electrolyte interface (electrical double layer capacitors, EDLC) or can be stored by fast and reversible surface redox reactions occurring at the electrode-electrolyte interface (pseudocapacitive behavior).<sup>1,2,5,7</sup> Carbon and its polymorphs are used as electrode materials in EDLC<sup>1,2,8</sup> and transition metal oxides and nitrides are used as electrode materials for pseudocapacitors due to their different oxidation states that allow surface redox reactions that results in more energy stored than EDLC.<sup>1,2,9,10-12</sup> MnO<sub>2</sub> is one of the most studied metal oxide for electrochemical capacitors demonstrating pseudocapacitive behavior due to its excellent properties that arise from its diverse crystalline structures, porous structures, acidity, ion-exchange and several oxidation states of Mn.<sup>1,2,12</sup>

In order to increase the power (rate of charge-discharge) and energy density of ECs, an intense effort have been conducted around the world searching for new electrode materials that include transition metal oxides, metal nitrides, perovskites, redox polymers, composites, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) and hybrid materials.<sup>13,12-16</sup> The transition metal phosphates is a new family of electrode materials that has not been widely studied for ECs. For instance, the reported specific capacitances of Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> are 41, 139 and 194 Fg<sup>-1</sup> in KOH electrolyte and 205 Fg<sup>-1</sup> in neutral Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>17-19</sup> The crystalline phase of NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub>, MnPO<sub>4</sub> have been also reported as potential electrode materials for electrochemical capacitors with a specific capacitance of 35 and 168 Fg<sup>-1</sup>.<sup>20,21</sup> Other metal phosphates have been reported like CoHPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, and Co<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as electrode materials for ECs. Additionally, Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) · 8H<sub>2</sub>O, NaNiPO<sub>4</sub> · NH<sub>4</sub>NiPO<sub>4</sub> and BiPO<sub>4</sub> were also reported.<sup>22-29</sup> However, the later compounds do not behave as electrochemical capacitors since their electrochemical signature differs from a linear dependence of charge within the applied voltage. They exhibit a Faradaic behavior with an electrochemical signature that

corresponds to a battery type electrodes.<sup>7,30</sup> Benziger et al.<sup>31</sup> recognized that the metal phosphates possess a rich surface chemistry with diverse functional groups like Brønsted (-MOH, -POH) and Lewis (M<sup>2+</sup>, M<sup>3+</sup>, M<sup>4+</sup>, M<sup>5+</sup>) acids, several redox pairs with one electron transfer (M<sup>3+/M<sup>2+</sup></sup>, M<sup>4+/M<sup>3+</sup></sup>) or two electron transfer (M<sup>5+/M<sup>3+</sup></sup>, M<sup>4+/M<sup>2+</sup></sup>), covalently bound oxygen to different species (M-O-M, M-O-P) and different terminal oxygen (P=O, M<sup>3+</sup>=O, M<sup>4+</sup>=O).<sup>32-34</sup> Additionally, the inductive effect caused by the group PO<sub>4</sub> over the M-O bonds affects the electrochemical behavior, the chemical and thermal stability compared to the metal oxides counterpart.<sup>34-36</sup> Furthermore, some metal phosphates also have moderate ionic and electric conductivities, which are desirable for ECs.<sup>32,34</sup> Finally, the diversity of crystalline structures and chemical composition that each metal phosphate possess, increase their opportunity as an electrode material for electrochemical capacitors due to their unique properties.

However, the mechanism of charge storage of these metal phosphates has not been established, and several of these reports deals with electrodes that behave as battery type electrodes<sup>37</sup> instead of an electrochemical capacitor like behavior described in the literature.<sup>30</sup> In this work, we report the synthesis of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O under mild conditions. The electrochemical behavior was evaluated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and cronopotentiometry, in acid, neutral and alkaline electrolytes. A mechanism of charge storage is also proposed.

#### Materials and Methods

**Synthesis of manganese phosphates.**—The synthesis of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O is based on the synthesis performed by Boonchom et al.<sup>38</sup> but the concentrations of the reactants and reaction times were varied as follows. 0.5 g of Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich 97%) was dissolved in 20 ml of ethanol (CTR Scientific). Then, 5 ml of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%, CTR Scientific) was added to the above solution resulting in a pink colored solution. The temperature of the reaction was increased to 70°C and kept it for 30 minutes. Finally, the brown green powder was recovered by filtration and washed several times with water and acetone. The precipitate was dried at 40°C for 10 minutes and then cooled to room temperature.

**Material characterization.**—Room temperature X-ray diffraction pattern (XRD) was collected with an Empyrean Panalytical diffractometer with CuK<sub>α</sub> radiation (λ = 1.5406 Å) operated at 45 kV and 40 mA. The scans were performed in the 2θ range from 5 to 90° with a step scan of 0.02° and 1s per step in a continuous mode. The morphology of the nanostructures was analyzed by scanning electron

\*Electrochemical Society Member.  
\*E-mail: raul.luciopt@uanl.edu.mx

microscopy (SEM) using a Field Emission Gun, FEI Nova NanoSEM. FTIR analysis was performed on a Thermo Scientific model Nicolet 6700 spectrophotometer. Pellets were prepared with KBr in a ratio of 1:50 (sample:KBr). The spectrum was collected with a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$  and 32 scans. The BET surface area was obtained from an Autosorb II.

**Electrochemical characterization.**—The manganese phosphates electrodes were prepared from a mixture of active material, carbon black, and PTFE (Sigma-Aldrich) in a 70:20:10 weight ratio respectively. Then, the electrode components were mixed with ethanol. The obtained paste was cold rolled into  $100\ \mu\text{m}$  thick films and pressed in a stainless steel grid at 1 GPa with a mass loading of  $7\ \text{mg cm}^{-2}$ . A three-electrode cell was used with a platinum grid as a counter-electrode and an appropriate reference electrode was used, depending on the pH of the electrolyte (Ag/AgCl, Hg/HgO or Hg/HgSO<sub>4</sub>). The acid electrolyte was 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The neutral electrolyte was 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the alkaline electrolytes were 1, 3 M KOH and 3 M K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. All the electrolytes were provided by Sigma-Aldrich. For the symmetric device a swagelok type cell was used with a fiber glass (Sigma-Aldrich) separator wetted with KOH electrolyte. The electrochemical measurements were performed in SP-150 potentiostat-galvanostat (Biologic Instruments). The electrochemical behavior of the electrode material was studied by cyclic voltammetry, chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For the EIS tests, an amplitude of 10 mV was used with a frequency range from 10 mHz to 100 kHz.

The specific capacitance  $C$  (F/g) was obtained from Equation 1. Where  $Q$  is the charge in C, obtained from integrating the area of the cyclic voltammogram,  $\Delta V$  is the electrochemical window in V and  $m$  is the mass of active material in grams.

$$C\ (\text{F/g}) = Q/\Delta Vm \quad [1]$$

The specific energy and power was obtained from cronopotentiometry experiments (constant current) with Equations 2 and 3 respectively. Where  $E$  is the specific energy in  $\text{Wh kg}^{-1}$ ,  $I$  is the current in A and  $V$  is the applied voltage in volts.  $P$  is the specific power in  $\text{W kg}^{-1}$ ,  $t$  is the discharge time in s and  $m$  is the mass of active material in kg.

$$E = 1/2ItV/m \quad [2]$$

$$P = E/tm \quad [3]$$

## Results and Discussion

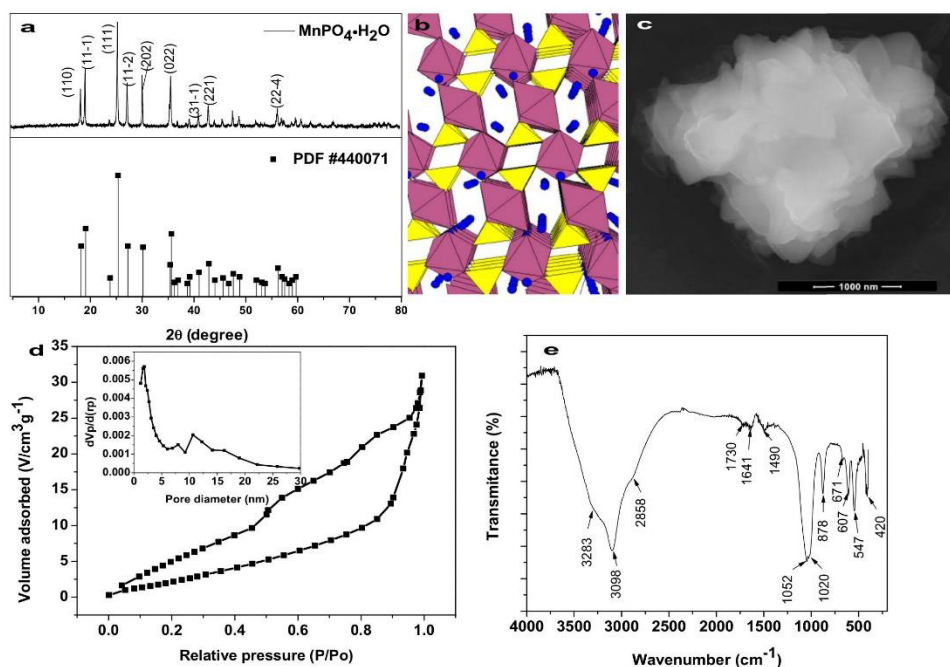
**Material synthesis and characterization.**—The XRD pattern of manganese phosphate is shown in Figure 1a. The peaks are well defined indicating a crystalline structure that can be indexed to MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (PDF card 44-0071) that exhibits a monoclinic crystal structure with a space group C2/c. According to this XRD pattern there is no evidence of other crystalline phase. The reported structure of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O consists of chains of corner-sharing of MnO<sub>6</sub> octahedra groups connected by PO<sub>4</sub> tetrahedra groups. The crystal structure contains 1D channels running parallel to the c axis with protons of water molecules located inside (see Figure 1b). The estimated size of the channels is 5.7 Å (from proton to proton).<sup>32,33,39</sup> The size of these channels is larger enough to allow the insertion of ions, like protons or potassium ions, that may increase the charge stored in electrochemical capacitors, as in the case of some crystalline structures of MnO<sub>2</sub> with 1D and 2D channels.<sup>40</sup>

The morphology of the MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O particles consists in plates with a thickness below 100 nm (see Figure 1c). The short reaction time (30 min) and a lower concentration of the manganese precursor (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) used in this work than in the reported by Boonchom<sup>38</sup> allows obtaining nanoparticles with a thickness around 50 nm and with a uniform 2D morphology. Considering the dimension of the nanoplates (around 600 nm equivalent diameter and 50 nm of thickness) leads to

a calculated geometric surface area of  $15\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ . Figure 1d shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms in which a hysteresis is evidenced indicating the presence of mesopores on the nanoplates. The BET surface area estimated is  $15\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$  in agreement with the previous calculation from the size of nanoplates obtained by SEM. The inset shows the pore size distribution obtained by the BJH method with two maximum located with a pore diameter of 2 nm and 11 nm. These mesopores are expected to contribute to the performance of the electrode behavior since they allow a free path to the ions of the electrolyte into the inner active sites.<sup>41,42</sup>

The FTIR spectrum shown in Figure 1e confirms both the formation of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O and the diversity of functional groups that include P-O-H, Mn-O-H, and Mn-O-P. The band located at  $3098\ \text{cm}^{-1}$  corresponds to the stretching of P-OH group and the shoulders located at  $3283\ \text{cm}^{-1}$  corresponds to H-O-H interacting through hydrogen bonds.<sup>21,38</sup> The band at  $2958\ \text{cm}^{-1}$  is associated to Mn-O-H and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.<sup>20</sup> The band at  $1730\ \text{cm}^{-1}$  corresponds to O=P-OH group.<sup>41</sup> The band at  $1641\ \text{cm}^{-1}$  corresponds to stretching of H<sub>2</sub>O and the band at  $1490\ \text{cm}^{-1}$  is associated to PO-H bending mode.<sup>33,38</sup> The PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> band splits into two bands located at  $1052$  and  $1020\ \text{cm}^{-1}$ .<sup>33,38</sup> Additionally, the bands at  $878$  and  $547\ \text{cm}^{-1}$  are assigned to P-OH, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Finally, the bands at  $671$ ,  $607$  and  $420\ \text{cm}^{-1}$  are assigned to Mn-O-H bending, to P-O-Mn and to Mn-OP respectively.<sup>33,38</sup>

**Electrochemical characterization.**—The electrochemical behavior of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O as an electrode material for ECs is first studied by cyclic voltammetry. Figure 2a shows the electrochemical window of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O in neutral, acid and alkaline electrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH). The symmetrical CVs signature (rectangular shape) of the electrodes indicates a capacitive behavior in all the electrolytes tested with potential ranges of 0.7, 0.6 and 0.6V respectively. It is worth to mention that the capacitive behavior remains at the high scan rate of  $100\ \text{mVs}^{-1}$  indicating a fast charge-discharge process. This scan rate is not usually reached by MnO<sub>2</sub> electrodes due to their poor electronic conductivity.<sup>1,2</sup> It is obvious that in KOH 1M the current density is higher indicating that the specific capacitance is higher ( $180\ \text{Fg}^{-1}$ ) as it is depicted in Figure 2b as a function of the scan rate for the three electrolytes. The low specific capacitance values and CV shapes in neutral and acid electrolytes suggest that the main contribution to the charge storage mechanism is due to the double layer. The above results indicate that the electrolyte pH and ions dramatically affects the performance of this electrode material as in the case of other transition metal based electrodes.<sup>9,44-46</sup> In order to understand the role of KOH on the specific capacitance, 1 and 3 M KOH electrolyte concentration were also used and the corresponding voltammograms are shown in Figure 2c. The maximum current response and specific capacitance  $210\ \text{Fg}^{-1}$ , were obtained with 3M KOH, possibly by the increment of ions concentration that can reach more active sites. The theoretical maximum specific capacity is  $575\ \text{Cg}^{-1}$  (i.e.  $958\ \text{Fg}^{-1}$  for a 0.6V potential window) considering one electron process for a full reduction process of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O. The experimental specific capacitance obtained represents only the 22 percent of the maximum capacitance, this is in agreement with previous results in other transition metal oxides.<sup>38</sup> Previous works of different crystalline phases of manganese phosphates report lower specific capacitances in the range of 35, 41,  $139\ \text{Fg}^{-1}$  in 6M KOH,  $194\ \text{Fg}^{-1}$  in 2M KOH and  $203\ \text{Fg}^{-1}$  in 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>17-21</sup> The reported value in this work is quite high considering that the charge storage process depends on surface area of the active material and the specific surface area in this case is just  $15\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ . To compare the specific capacitance of MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O with the reported values of other electrode materials with different specific surface areas, the areal capacitances has to be estimated (in  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ ). In 3M KOH the value is as high as  $1350\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ . This is an impressive specific capacitance compared to standard double layer capacitance measured for carbon based electrodes in EDLCs (around  $10\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ ). For instance, the specific capacitance of transition metal nitrides and oxynitrides are in the range of 50 to  $300\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ .<sup>9</sup> The range for MnO<sub>2</sub> is from 110 to  $123\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ .<sup>40</sup> In the case of RuO<sub>2</sub> it can be as high as  $390\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ .<sup>47</sup> For manganese phosphate Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> the



**Figure 1.** (a) XRD pattern of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and (b) the crystalline structure showing the 1D tunnels parallel to the  $c$  axis, (c) SEM image of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  showing 2D plates nanostructure with a thickness around 50 nm, (d)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The inset shows the pore diameter distribution with two maximums at 2 and 11 nm and (e) FTIR spectrum of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

value is only  $140 \mu\text{Fcm}^{-2}$ .<sup>17</sup> Thus, this electrode material has reached one of the highest areal capacitance reported in the literature. These data also show that the metal phosphates have the potential to be the next generation of electrode materials for electrochemical capacitors due to their intrinsic high capacitance. Figure 2d shows the specific capacitance as a function of scan rate in KOH with two different concentrations. In the case of 1M KOH there is a starvation of electrolyte ions in the electrode-electrolyte interface leading to lower values of specific capacitance compared to the 3M KOH electrolyte. The specific capacitance decreases at high scan in both concentrations of 1M KOH and 3M KOH. According to Trassatti et al.,<sup>48</sup> only the surface (outer) capacitance is measured at high scan rates. Thus, at high scan rates the electrolyte ions of both concentrations reach practically the same amount of surface active sites leading to similar specific capacitance values that differs only by 20 percent. When the scan rate is lower than  $50 \text{ mVs}^{-1}$  the specific capacitance increases in both concentrations, but is higher in 3M KOH. This could be related to the surface redox reactions that depends also on electrolyte pH or by the insertion of ions into the crystalline structure of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Both process increase their contribution to the charge storage mechanism at lower scan rates.<sup>4,10,40</sup>

A capacitance of  $50 \mu\text{Fcm}^{-2}$  can be related to pure double layer since it is in the range of those reported for metals.<sup>49,50</sup> Thus, for  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 3M KOH ( $1,350 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ), all the stored charge practically arises from a redox process. According to Equation 4, where  $i$  is the current density at a fixed potential,  $v$  the scan rate and  $C$  the capacitance, a linear relationship is expected for electrochemical double layer capacitors.<sup>51</sup> Figure 3a shows the current density at a

fixed potential (0.1, 0.2 and 0.3 V vs Hg/HgO) as a function of the scan rate in 3M KOH electrolyte for  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrode material. The curve is far from a linear behavior. This confirms that in addition to double layer charge storage process, other mechanisms are involved, possibly the insertion of ions (diffusional current) and surface redox reactions, leading to a pseudocapacitive like behavior as depicted from Fig. 3a.

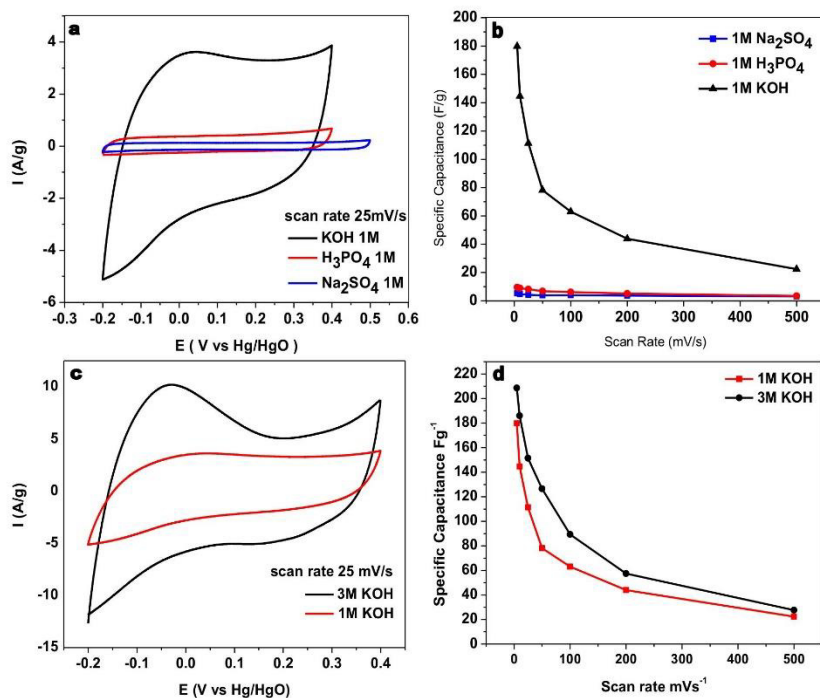
$$i = avC \quad [4]$$

In order to confirm the origin of the current, Equation 5 was used where  $i$  is the current density at a fixed potential, and  $b$  an adjustable parameter with two well defined conditions, namely  $b = 1$  that leads to a current proportional to the scan rate, a capacitive double layer response like in the case of Equation 4 and  $b = 0.5$ , where the current is proportional to the square root of the scan rate, indicating a diffusion-controlled current that arise from a redox insertion process.<sup>51-53</sup> The  $b$  parameter can be estimated from the slope of  $\log(i)$  vs  $\log(v)$  plot.

$$i = av^b \quad [5]$$

Accordingly, Figure 3b (black curve) shows the values of the parameter  $b$  at seven different potentials ( $-0.10, 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.25$  and  $0.30$  V vs Hg/HgO) in 3M KOH electrolyte. It is obvious that in a potential range of  $-0.1$  to  $0.5$  V (vs Hg/HgO) the values of the  $b$  parameter are close to 1 indicating that the current response is not controlled by a diffusional process. When the potential reaches the range between  $0.10$  to  $0.20$  V (vs Hg/HgO) the  $b$  parameter decreases to  $0.6$  and to  $0.5$  respectively, indicating that the current arise from a



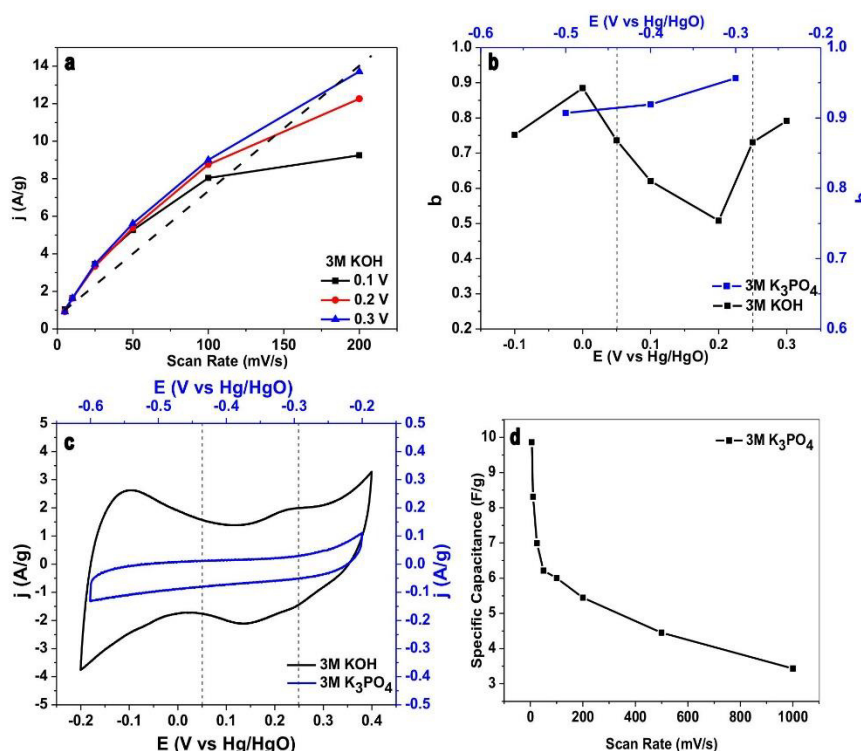


**Figure 2.** (a) Cyclic voltammety of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in acid, neutral and alkaline electrolytes at the scan rate of 25 mVs<sup>-1</sup>, (b) Specific capacitances (Fg<sup>-1</sup>) of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in acid, neutral and alkaline electrolytes as a function of scan rates, (c) Cyclic voltammety of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in KOH electrolyte with different concentrations at the scan rate of 25 mVs<sup>-1</sup>, (d) Specific capacitances (Fg<sup>-1</sup>) of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in KOH electrolyte with different concentrations as a function of scan rates.

diffusional process, in this case from the insertion of ions into the crystalline structure. This suggests that in this potential range diffusion-controlled current is the primary mechanism for charge storage. At a potential range of 0.25 to 0.30 (vs Hg/HgO) the  $b$  value increase again around to 0.8 indicating that the current mainly comes from a capacitive mechanism. However, in the potential ranges between -0.2 to 0.05 V and from 0.25 to 0.40 V (vs Hg/HgO) where  $b$  values are close to 1, the main charge stored process is due to fast and reversible surface redox reactions since the high stored charge overcome the maximum double layer capacitance as it was previously discussed. Hence, the MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O behave as a pseudocapacitor, with successive surface redox reactions coupled with the insertion of ions into the crystalline structure in the potential range of 0.10 to 0.20 V vs Hg/HgO (see Figure 3c black curve). The insertion of ions it is possible in MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O since the chains of the MnO<sub>6</sub> octahedra connected to PO<sub>4</sub> tetrahedra form a 1D tunnel structure<sup>32,33,39</sup> with enough room to allocate protons or hydroxyl ions as discussed earlier. According to the theoretical density of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (3.17 gcm<sup>-3</sup>),<sup>39</sup> the stored charge (1350 μFcm<sup>-2</sup> X 0.6V = 810 μCcm<sup>-2</sup>) and considering only a one electron process,<sup>9</sup> the estimated active thickness is around 4.5 nm (or 2.3 nm for a two electron process). This suggests that the insertion of ions take places beyond the surface, around six units cells, thus charge is stored in the bulk material, possibly in a similar way that in RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O materials.<sup>41,54</sup> Previous reports on vanadium oxynitrides suggest that the insertion of ions is limited to one unit cell for those

materials.<sup>9</sup> Thus, the origin of high capacitance of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O is related to the large active thickness of the electrode material.

However, to establish which ion between K<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> is responsible of the charge storage process, cyclic voltammety experiments were performed in 3M K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH = 14). Figure 3c shows (blue curve) the electrochemical signature of the Cvs, which is similar to those obtained with carbon electrodes. The electrode keeps its capacitive behavior even at impressively high scan rates up to 1 Vs<sup>-1</sup>, indicating that the electrolyte conductivity is not an issue for the charge storage mechanism. Figure 3d depicts the specific capacitance as a function of different scan rates. The low values of specific capacitance (10 Fg<sup>-1</sup>) indicates that the charge storage process is not the same than in KOH electrolyte and the electric double layer seems to be the main contribution to the charge storage. Indeed, the measured capacitance of 67 μFcm<sup>-2</sup> is close to the maximum value of 50 μFcm<sup>-2</sup> reported for double layer capacitance.<sup>49,50</sup> Since K<sup>+</sup> cations are present in KOH and K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes, it seems that their influence on the electrochemical response is not significant. Thus, it can be hypothesize that the anions are responsible for the differences observed in the electrochemical signature in KOH and K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes. The bare and hydrated ion size of the OH<sup>-</sup> (1.76 Å and 3.00 Å respectively) are smaller than PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions (2.13 Å and 3.39 Å respectively).<sup>55</sup> Thus, the larger size of phosphate ions hinders their entrance into the crystalline structure and then the charge is stored at the electrode surface, leading to a lower capacitance compared to KOH electrolyte, OH<sup>-</sup> anions play



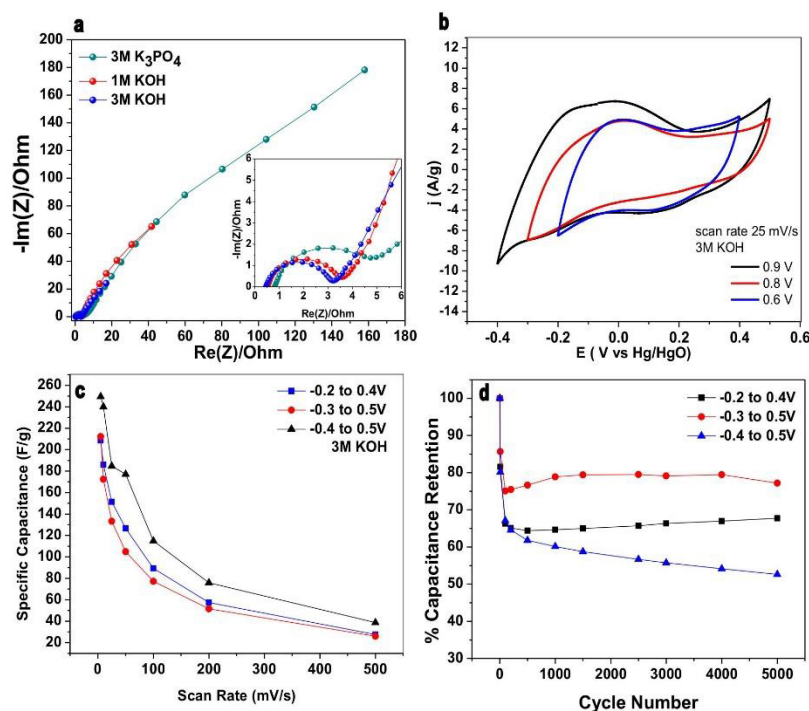
**Figure 3.** (a) The density current at a fixed different potential as a function of the scan rate, (b) Calculated  $b$  values for the  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrodes in different electrolytes, (c) Cyclic voltammogram at  $5 \text{ mVs}^{-1}$  of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 3M KOH (black curve) and  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (blue curve), and (d) Specific capacitances of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 3M  $\text{K}_3\text{PO}_4$  as a function of scan rates.

the main role in the charge storage process. Figure 3b (blue curve) shows the  $b$  parameter for  $\text{K}_3\text{PO}_4$  electrolyte at  $-0.5$ ,  $-0.4$  and  $-0.3$  V vs Hg/HgO. The  $b$  values range is close to 1, which confirms the absence of an ion insertion process in this electrolyte.

Figure 4a, shows the Nyquist plots of the  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrode in 1 and 3 M KOH and 3M  $\text{K}_3\text{PO}_4$  electrolytes in the frequency range from 10 mHz to 100 Hz at open circuit potential. The intercept at the left hand side of the semicircle at high frequencies with the real axis corresponds to the ESR, the equivalent series resistance (the solution resistance, the resistance of the active material and electrical contacts). It is clear that for KOH electrolytes with different concentrations the ESR are very similar, however, it is not the case for  $\text{K}_3\text{PO}_4$  that presents the highest ESR. The diameter of the semicircle at high frequencies is related to the charge transfer resistance of the active material and the intercept with the real axis at the right hand side of the semicircle corresponds to the sum of the charge transfer resistance and the ESR.<sup>36,37</sup> This means that the diameter of the semicircle corresponds to the charge transfer resistance. The largest semi-circle is depicted in  $\text{K}_3\text{PO}_4$  electrolyte which indicates a larger charge transfer resistance compared to the values obtained in KOH electrolytes (see inset in Figure 4a). This larger charge transfer resistance is also coupled with a lower specific capacitance in  $\text{K}_3\text{PO}_4$  electrolyte. The reason of this high transfer resistance could be asso-

ciated to a larger anion size which makes difficult  $\text{PO}_4^{3-}$  intercalation in  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrode, which in turn drastically limits redox processes as it was previously detailed. In the case of 1M KOH solution the semicircle diameter is smaller than in  $\text{K}_3\text{PO}_4$  which explains the different electrode behavior in both electrolytes. Nevertheless, in the case of 3M KOH the charge transfer resistance is lower than in the previous cases (a lower diameter of semicircle). This leads to an enhanced specific capacitance due to easier redox reactions occurring at the  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrode in this electrolyte. In the middle range frequencies the straight line corresponds to the diffusion resistance related to insertion of electrolyte ions into the mesopores of the active material. The impedance of the imaginary part is lower in 3M KOH than in the other electrolytes, thus indicating a lower diffusion resistance. In the low frequencies region, the electrode in 1 and 3M KOH electrolytes exhibits very close impedance values, (higher in the case of 1M KOH). This explains, why the specific capacitances are higher in KOH compared to  $\text{K}_3\text{PO}_4$  electrolyte that presents a larger size of  $\text{PO}_4^{3-}$  ions as discussed earlier.

The successive surface redox reactions are difficult to assign from cyclic voltammetry. However, in Figure 3c (black curve) the cyclic voltammetry of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrode at  $5 \text{ mVs}^{-1}$  in 3M KOH electrolyte is shown. A pair of broad redox peaks can be depicted at 0.23 V and 0.14 V (vs Hg/HgO) during charging and discharging



**Figure 4.** (a) Electrochemical impedance spectroscopy of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in different electrolytes, (b) Cyclic voltammetry of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O with different electrochemical windows in 3M KOH, (c) Specific capacitances of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O as a function of scan rates in different electrochemical windows, (d) The specific capacitance as a function of cycle number in three different electrochemical window in 3M KOH.

respectively. The peak separation is small enough (120 mV) to consider that they correspond to a reversible reaction. This is the potential range in which the insertion of OH<sup>-</sup> can take place as discussed before. A second pair of broad redox peaks can also be determined at -0.10 V and -0.20 V (vs Hg/HgO) during charging and discharging respectively. Again, the peak separation is quite small (100 mV). Thus, the charge storage mechanism possibly involve two redox couples, Mn<sup>II</sup>/Mn<sup>III</sup> and Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>IV</sup> respectively, each of them related to a one electron process. The possible reactions mechanism could be as follows.

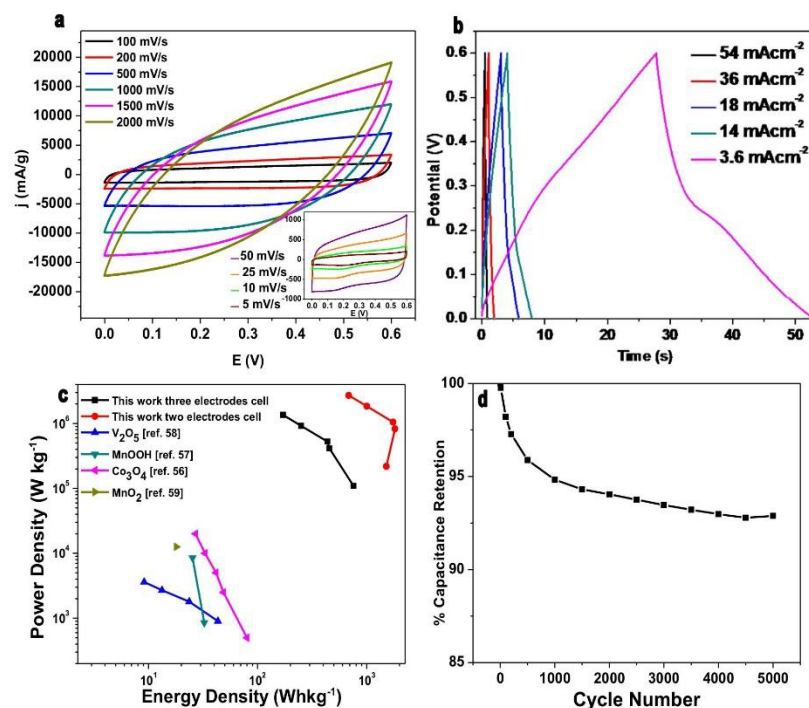


Equation 6 has also been previously proposed by Yan et al.<sup>21</sup> At this point it is not possible to establish if Mn cations oxidize from +II to +IV with a two stage reaction without the help of in-situ or operando spectroscopy techniques. Pourbaix diagram of manganese oxides indicates that the stable oxidation states in the applied potential window at pH = 14, are only +III to +IV.<sup>58</sup> Nevertheless, the effect of covalent bounded PO<sub>4</sub><sup>-</sup> groups to Mn atoms affects the potential of the different redox pairs,<sup>34-36</sup> which makes difficult to identify the changes of oxidation states of Mn cations. The evidences described above indicates that the charge storage processes of this electrode ma-

terial consists on successive surface redox reactions coupled with the insertion of OH<sup>-</sup> anions into the crystalline structure. It is worth highlighting that this is the first time that the insertion of the electrolyte anions into the crystalline structure of transition metal phosphates is evidenced. Additionally, the functional groups Mn-O-H, P-O-H and Mn-O-P may facilitate the insertion of OH<sup>-</sup> ions into the crystalline structure through hydrogen bonding. These coupled charge storage processes result in one of the highest areal capacitance reported for pseudocapacitive electrodes. Further, studies are carried out in our laboratory in order to understand the charge storage mechanism occurring at MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O electrodes.

Figure 4b shows voltammograms of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 3M KOH using different electrochemical windows. The three plots show a similar rectangular signature indicating a pseudocapacitive behavior, together with broad redox peaks corresponding to additional faradaic reactions. The specific capacitances are shown in Figure 4c. When the potential ranges are from -0.2 to 0.4 V or -0.3 to 0.5 vs Hg/HgO the specific capacitance is 210 Fg<sup>-1</sup> for both electrochemical windows. However, when the potential range is moved toward more reductive potentials, i.e. from -0.4 to 0.5 V vs Hg/HgO, the specific capacitance increase up to 250 Fg<sup>-1</sup> respectively. This could be related to the additional faradaic charge that takes place at low potentials, not observed in narrower potential windows.

The cycling stability of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in the three electrochemical windows is shown in Figure 4d. When the potential windows are



**Figure 5.** (a) Cyclic voltammetry at different scan rates of the symmetric device ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \parallel \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) with a separator wetted in KOH electrolyte, (b) Chronopotentiometry of the symmetric device ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \parallel \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) at different constant current densities, (c) Ragone plot of the symmetric device ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \parallel \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), (d) The specific capacitance as a function of cycle number of the symmetric device ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \parallel \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

[-0.3 to 0.5 V vs Hg/HgO] or [-0.2 to 0.4 V vs Hg/HgO], there is an initial  $\approx 30\%$  fade in the specific capacitance during the first 500 cycles, and then the specific capacitances stabilize for both potential windows. When the potential range is moved toward more reductive potentials, i.e. from -0.4 to 0.5 V vs Hg/HgO, a 40% fade in capacitance is observed after only few hundred cycles and after 5000 cycles 45% percent of the capacitance is lost, indicating an unstable behavior of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in a too large potential window. The use of more reductive potential induces more faradaic contribution to charge storage but also faster capacity fade due to structural changes of a larger amount of electrode material upon cycling.

The cyclic voltammograms in a symmetric device consisting of two identical  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrodes, separated by a glass fiber wetted with a 5M KOH solution are shown in Figure 5a. The rectangular shape remains even at high scan rates of  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ . The charge and discharge experiments at constant current densities (54, 36, 18, 14 and  $3.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ) are shown in Figure 5b. The linear dependence of the voltage with time, indicates the capacitive-like behavior of the device. The performance of the symmetric devices are reported in the Ragone plot of Figure 5c. The data of the specific power versus specific energy are obtained with the use of equations 2 and 3 respectively from constant current charge-discharge tests. The power and energy densities depicted for a device based upon two  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrodes is higher than the reported values of MnOOH and  $\text{MnO}_2$  as symmetric devices with a capacitive like behavior and  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  symmetric devices with faradaic like behavior.<sup>59-62</sup> The cycling sta-

bility of this device is evidenced in Figure 5d. After 5000 cycles, only 7% of the specific capacitance is lost thus witnessing a good cycling ability.

### Conclusions

$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was prepared and evaluated as electrode material for an electrochemical capacitor. A high specific capacitance is reached in 3M KOH,  $210 \text{ Fg}^{-1}$  within the potential window between [-0.3 to 0.5 V vs Hg/HgO] or [-0.2 to 0.4 V vs Hg/HgO]. This capacitance can be further increased by extending to more negative potentials but at the expense of the cycling stability of the electrode. The charge storage mechanism consists on reversible surface redox reactions possibly from  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  or  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$  that confer to the electrode a pseudo-capacitive behavior, with some faradaic contribution. These faradaic reactions can be assigned to the insertion of  $\text{OH}^-$  anions into the crystalline structure. An electroactive thickness of 2.3 nm for a two electron process (around three units cells) can be calculated. This is the first time that the insertion of anions in 1D tunnels is evidenced for manganese phosphates as electrode materials for ECs. The symmetric device based on two symmetrical  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrodes shows good performance, but the narrow potential window of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  limits its use in real life applications. However,  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrode can be implemented in asymmetric devices as a positive electrode. Current efforts are under way in our laboratory to further understand the charge

storage mechanism of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  electrode in KOH electrolyte and for the design of such asymmetric devices.

#### Acknowledgments

This research was supported by CONCACYT-Mexico, project number 255535. The authors also acknowledge to the CONACYT Research Network of Energy Storage.

#### ORCID

Raúl Lucio Porto  <https://orcid.org/0000-0002-6894-9066>  
Thierry Brousse  <https://orcid.org/0000-0002-1715-0377>

#### References

1. Y. Wang, Y. Song, and Y. Xia, *Chemical Society Reviews*, **45**, 5925 (2016).
2. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Materials*, **7**, 845 (2008).
3. J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin, and O. Crosnier, *MRS Bulletin*, **36**, 513 (2011).
4. R. Lucio-Porto, S. Bouhitiyya, and J. F. Pierson, *Electrochimica Acta*, **141**, 203 (2014).
5. M. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M. Zhao, N. Sphigal, M. D. Levi, J. Halim, P. Taberna, M. Barsoum, P. Simon, and Y. Gogotsi, *J Nature Energy*, **2**, 17105 (2017).
6. E. Eustache, R. Fappier, R. Lucio-Porto, S. Bouhitiyya, J. Pierson, and T. Brousse, *Electrochemistry Communications*, **28**, 104 (2013).
7. B. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic, New York (1999).
8. C. Hsieh, S. Hsu, L. Lin, and H. Teng, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 12367 (2011).
9. R. Lucio-Porto, R. Fappier, J. Ducros, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Chenu, B. Chavillon, F. Tessier, F. Cheviré, and T. Brousse, *Electrochimica Acta*, **82**, 257 (2012).
10. D. Choi, G. Blomgren, P. Kumta, and *Advanced Materials*, **18**, 1178 (2006).
11. T. Liu, *Journal of The Electrochemical Society*, **145**, 1882 (1998).
12. V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, *Energy & Environmental Science*, **7**, 1597 (2014).
13. X. Lang, H. Mo, X. Hu, and H. Tian, *Dalton Trans.*, **46**, 13720 (2017).
14. H. Wang, Y. Liang, T. Mirfakhrai, Z. Chen, H. S. Casalongue, and H. Dai, *Nano Research*, **4**, 729 (2011).
15. B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16098, (2017).
16. M. Fu, W. Chen, X. Zhu, and Q. Liu, *Journal of Power Sources*, **396**, 41, (2018).
17. X. Ma, W. Zhang, L. Kong, Y. Luo, and L. Kang, *RSC Advances*, **6**, 40077 (2016).
18. A. Mirghini, M. Madiot, T. Maskhwa, K. Oyedotun, A. Bello, and N. Manyala, *Journal of Colloid and Interface Science*, **494**, 325 (2017).
19. C. Yang, L. Dong, Z. Chen, and H. Lu, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 18884 (2014).
20. P. Huan, Y. Zhenzhen, W. Weiqiang, W. Yuanyuan, L. Xuexue, L. Juan, C. Jing, Z. Jiangshan, and Z. Honghe, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 12340, (2012).
21. B. Yan, D. Bin, F. Ren, Z. Xiong, K. Zhang, C. Wang, and Y. Du, *Catalysts*, **6**, 198 (2016).
22. H. Pang, S. Wang, W. Shao, S. Zhao, B. Yan, X. Li, S. Li, J. Chena, and W. Dua, *Nanoscale*, **5**, 5752 (2013).
23. H. Li, H. Yu, J. Zhai, L. Sun, H. Yang, and S. Xie, *Materials Letters*, **152**, 25 (2015).
24. J. Li, M. Liu, L. Kong, M. Shi, W. Han, and L. Kang, *Materials Letters*, **161**, 404 (2015).
25. Y. Tang, Z. Liu, W. Guo, T. Chen, Y. Qiao, S. Mu, Y. Zhao, and F. Gao, *Electrochimica Acta*, **190**, 118 (2016).
26. M. Minkshi, D. Mitchell, R. Jones, F. Alenazy, T. Watcharatharapong, S. Chakraborty, and R. Ahujaf, *Nanoscale*, **8**, 11291, (2016).
27. K. Raju and K. I. Ozoemena, *Scientific reports*, **5**, 17629, (2015).
28. V. Nithya, R. Kalai Selvan, and L. Vasylechko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **86**, 11 (2015).
29. S. Vadivel, M. Kumaravela D. Maruthamania, B. Paul B. Saravanakumar, S. S. Dhar, K. Saravanakumar, and V. Muthuraj, *Journal of Taibah University for Science*, **11**, 661 (2017).
30. T. Brousse, D. Belanger, and J. Long, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A5185 (2015).
31. J. Benziger, V. Gullants, and S. Sundaresan, *Catalysis Today*, **33**, 49 (1997).
32. V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 12188 (2011).
33. W. Massa, O. Yakubovich, and O. Dimitrova, *Solid State Sciences*, **7**, 950 (2005).
34. M. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Zavalij, and N. Chernova, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 3362 (2005).
35. C. Allen, Q. Jia, C. Chinnasamy, S. Mukerjee, and K. Abraham, *Journal of The Electrochemical Society*, **158**, A1250 (2011).
36. C. Wu, X. Lu, L. Peng, K. Xu, X. Peng, J. Huang, G. Yu, and Yi Xie, *Nature Communications*, **4**, 2431 (2013).
37. M. Liu, J. Li, W. Han, and L. Kang, *Journal of Energy Chemistry*, **25**, 601 (2016).
38. B. Boonchom, S. Youngme, S. Maensiri, and C. Danvirutai, *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, 78 (2008).
39. T. Wilzke, R. Wegner, T. Doering, H. Pöllmann, and W. Schuckmann, *American Mineralogist*, **85**, 847 (2000).
40. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugasa, L. Athouÿla, O. Crosnier, and D. Bélanger, *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, A2171 (2006).
41. S. Prabaharan, R. Vimala, and Z. Zainal, *Journal of Power Sources*, **161**, 730 (2006).
42. W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami, and Y. Takasu, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 7330 (2005).
43. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle, and D. Bryce, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley and Sons, New York (1998).
44. C. Xu, C. Wei, B. Li, F. Kang, and Z. Guan, *Journal of Power Sources*, **196**, 7854 (2011).
45. P. Pande, P. Rasmussen, and L. Thompson, *Journal of Power Sources*, **207**, 212 (2012).
46. M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, *Chemistry of Materials*, **14**, 3946 (2002).
47. M. Jeong, K. Zhuo, S. Cherevko, W. Kim, and C. Chung, *Journal of Power Sources*, **244**, 806 (2013).
48. S. Ardzzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, **35**, 263 (1990).
49. S. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **123**, 121 (1981).
50. Y. Zhang, Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, and L. Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 4889 (2009).
51. H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, and S. Lindquist, *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 7717 (1997).
52. J. Wang, J. Polleux, J. Lim, and B. Dunn, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 14925 (2007).
53. T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, and S. Tolbert, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 1802 (2009).
54. O. Barbieri, M. Hahn, A. Foelske, and R. Kötz, *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, A2049 (2006).
55. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhangd, and J. Zhangd, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7484 (2015).
56. X. Liu, R. Zhang, L. Zhan, D. Long, and L. Ling, *New Carbon Materials*, **22**, 153 (2007).
57. X. Zhou, H. Chen, D. Shu, C. He, and J. Nan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **70**, 495 (2009).
58. M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex., (1974).
59. Q. Liao, N. Li, S. Jin, G. Yang, and C. Wang, *ACS Nano*, **9**, 5310 (2015).
60. Y. Zhang, Z. Hu, Y. An, B. Guo, N. An, Y. Liang, and H. Wu, *Journal of Power Sources*, **311**, 121 (2016).
61. B. Pandit, D. Dubal, and B. Sankapal, *Electrochimica Acta*, **242**, 382 (2017).
62. L. Peng, X. Peng, B. Liu, C. Wu, Y. Xie, and G. Yu, *Nano Letters*, **13**, 2151 (2013).

### 4.3 Referencias Bibliográficas.

- [1] U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2016, vol. 0484(2016), no. May.
- [2] H. Ibrahim, A. Ilinca, and J. Perron, "Energy storage systems- Characteristics and comparisons," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 5, pp. 1221–1250, 2008.
- [3] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.
- [4] Y. Zhang et al., "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4889–4899, 2009.
- [5] R. L. Porto et al., "Titanium and vanadium oxynitride powders as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 82, pp. 257–262, 2012.
- [6] J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin, and O. Crosnier, "Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes," *MRS Bull.*, vol. 36, no. 7, pp. 513–522, 2011.
- [7] D. A. Scherson and A. Palencsár, "Batteries and Electrochemical Capacitors," 1827.
- [8] W. Zhang et al., "Asymmetric electrochemical capacitors with high energy and power density based on graphene/CoAl-LDH and activated carbon electrodes," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 7, pp. 2483–2490, 2013
- [9] V. Pralong, V. Caignaert, and B. Raveau, "Transition metal hydrogenophosphates: a potential source of new protonic and lithium conductors," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 33, p. 12188, 2011
- [10] P. Borah and A. Datta, "Exfoliated VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O dispersed on alumina as a novel catalyst for the selective oxidation of cyclohexane", 2018.
- [11] A. Borenstien, M. Noked, S. Okashy and D. Aurbach, "Composite Carbon Nano-Tubes (CNT)/Activated Carbon Electrodes for Non-

- Aqueous Super Capacitors Using Organic Electrolyte Solutions", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 8, pp. A1282-A1285, 2013.
- [12] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen and Y. Chen, "Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 30, pp. 13103-13107, 2009.
- [13] G. Wang, X. Lu, Y. Ling, T. Zhai, and H. Wang, "Supporting Information LiCl / PVA Gel Electrolyte Stabilizes Vanadium Oxide Nanowire Electrodes for Pseudocapacitors," vol. 510275, no. 11, pp. 1–5, 2012.
- [14] R. Warren, F. Sammoura, F. Tounsi, M. Sanghadasa and L. Lin, "Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in supercapacitor applications", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 30, pp. 15568-15575, 2015.
- [15] M. Li, G. Sun, P. Yin, C. Ruan and K. Ai, "Controlling the Formation of Rodlike V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocrystals on Reduced Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 11462-11470, 2013.
- [16] N. Chen, J. Zhou, Q. Kang, H. Ji, G. Zhu, Y. Zhang, S. Chen, J. Chen, X. Feng and W. Hou, "Amorphous vanadyl phosphate/graphene composites for high performance supercapacitor electrode", 2018. .
- [17] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse and D. Aurbach, "Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 25, pp. 12653-12672, 2017.
- [18] Z. S. Wu, W. Ren, D. W. Wang, F. Li, B. Liu, and H. M. Cheng, "High-energy MnO<sub>2</sub> nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5835–5842, 2010.

- [19] R. Lucio-Porto et al., "VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 141, pp. 203–211, 2014
- [20] C. Ling, R. Zhang, and F. Mizuno, "Phase stability and its impact on the electrochemical performance of VOPO 4 and LiVOPO 4," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 31, pp. 12330–12339, 2014
- [21] Z. Chen et al., "A  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>/ $\epsilon$ -VOPO<sub>4</sub> composite Li-ion battery cathode," *Electrochem. commun.*, vol. 46, pp. 67–70, 2014.
- [22] Y. Zhang, X. J. Zhang, Q. Tang, D. H. Wu, and Z. Zhou, "Core-shell VPO<sub>4</sub>/C anode materials for Li ion batteries: Computational investigation and sol-gel synthesis," *J. Alloys Compd.*, vol. 522, pp. 167–171, 2012.
- [23] Z. Chen et al., "Electrochemical Behavior of Nanostructured  $\epsilon$ -VOPO<sub>4</sub> over Two Redox Plateaus," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. A1777–A1780, 2013.
- [24] J. W. Lim, S.; Vaughey, J.T.; Harrison, W.T.A.; Dussack, L.L.; Jacobson, A.J.; Johnson, "Redox transformations of simple vanadium phosphates: the synthesis of  $\epsilon$ -VOPO<sub>4</sub>," *Solid State Ionics*, vol. 84, no. 3–4, pp. 219–226, 1996.
- [25] B. M. Azmi, T. Ishihara, H. Nishiguchi, and Y. Takita, "Cathodic performance of VOPO<sub>4</sub> with various crystal phases for Li ion rechargeable battery," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 2, pp. 165–170, 2002.
- [26] W. Massa, O. V. Yakubovich, and O. V. Dimitrova, "A novel modification of manganese orthophosphate Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>," *Solid State Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 950–956, 2005.
- [27] J. B. Benziger, V. Gulians, and S. Sundaresan, "New precursors to vanadium phosphorus oxide catalysts," *Catal. Today*, vol. 33, no. 1–3, pp. 49–56, 1997.
- [28] C. Yang, L. Dong, Z. Chen, and H. Lu, "High-performance all-solid-state supercapacitor based on the assembly of graphene and



- manganese(II) phosphate nanosheets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 33, pp. 18884–18891, 2014.
- [29] C. J. Allen, Q. Jia, C. N. Chinnasamy, S. Mukerjee, and K. M. Abraham, "Synthesis, Structure and Electrochemistry of Lithium Vanadium Phosphate Cathode Materials," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 12, pp. 1250–1259, 2011.
- [30] M. F. El-Kady and R. B. Kaner, "Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1475, 2013.
- [31] Z. P. Yin, Y. A. Huang, N. B. Bu, X. M. Wang, and Y. L. Xiong, "Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 55, no. 30, pp. 3383–3407, 2010.
- [32] E. Eustache, R. Frappier, R. L. Porto, S. Bouhitiyya, J. F. Pierson, and T. Brousse, "Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 28, pp. 104–106, 2013.
- [33] Z.-X. Low, Y. T. Chua, B. M. Ray, D. Mattia, I. S. Metcalfe, and D. A. Patterson, "Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques," *J. Memb. Sci.*, vol. 523, pp. 596–613, 2017.
- [34] Li D, Xia YN. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials* 2004;16:1151–1170.
- [35] Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2003;63:2223–2253.
- [36] Huang, Y. Zhang, M. Kotaki and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 15, pp. 2223-2253, 2003.

- [37] A. Abbasi, M. Nasef, M. Takeshi and R. Faridi-Majidi, "Electrospinning of nylon-6,6 solutions into nanofibers: Rheology and morphology relationships", *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 32, no. 6, pp. 793-804, 2014.
- [38] A. Chauhan, "Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology", *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, vol. 5, no. 6, 2014.
- [39] Shalini Charurvedi<sup>1</sup> and Pragnesh N Dave<sup>1</sup> "Microscopy In Nanotechnology" *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* (A. Méndez-Vilas, Ed.) 2012.
- [40] Skoog, D. A., Holler, J. H., Nieman, T. A. "Principios de Análisis Instrumental", 5a Edición. McGraw Hill. Madrid, España. 2001.
- [41] N. Park, "Sonochemical synthesis of the high energy density cathode material  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Electrochemistry Communications*, vol. 3, no. 10, pp. 553-556, 2001.
- [42] B. Boonchom, S. Youngme, S. Maensiri and C. Danvirutai, "Nanocrystalline serra-brancaite ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) prepared by a simple precipitation route at low temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 454, no. 1-2, pp. 78-82, 2008.
- [43] V. Pralong, V. Caignaert and B. Raveau, "Transition metal hydrogenophosphates: a potential source of new protonic and lithium conductors", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 33, p. 12188, 2011.
- [44] W. Massa, O. Yakubovich and O. Dimitrova, "A novel modification of manganese orthophosphate  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ", *Solid State Sciences*, vol. 7, no. 8, pp. 950-956, 2005.
- [45] Witzke, R. Wegner, T. Doering, H. Pöllmann and W. Schuckmann, "Serra-brancaite,  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from the Alto Serra Branca pegmatite, Pedra Lavrada, Paraíba, Brazil", *American Mineralogist*, vol. 85, no. 5-6, pp. 847-849, 2000.

- [46] T. Brousse, D. Bélanger and J. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 5, pp. A5185-A5189, 2015.
- [47] S. Prabaharan, R. Vimala and Z. Zainal, "Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 730-736, 2006.
- [48] W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami and Y. Takasu, "Proton and Electron Conductivity in Hydrous Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 15, pp. 7330-7338, 2005.
- [49] B. Yan, D. Bin, F. Ren, Z. Xiong, K. Zhang, C. Wang and Y. Du, "Facile Synthesis of  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Nanowire/Graphene Oxide Composite Material and Its Application as Electrode Material for High Performance Supercapacitors", *Catalysts*, vol. 6, no. 12, p. 198, 2016.
- [50] P. Huan, Y. Zhenzhen, W. Weiqiang, W. Yuanyuan, L. Xuexue, L. Juan, C. Jing, Z. Jiangshan, Z. Honghe, "Template-free Controlled Fabrication of  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Micro-Nanostructures and Study of Their Electrochemical Properties", *International Journal of Electrochemical Science*. 7. 12340. (2012)
- [51] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle and D. Bryce, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley and Sons, New York (1998)
- [52] Y. Wang, Y. Song and Y. Xia, "Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications", *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 21, pp. 5925-5950, 2016.
- [53] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, "Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide", *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 9, pp. 3946-3952, 2002.
- [54] M. Jeong, K. Zhuo, S. Cherevko, W. Kim and C. Chung, "Facile preparation of three-dimensional porous hydrous ruthenium oxide

- electrode for supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 244, pp. 806-811, 2013.
- [55] S. Ardizzone, G. Fregonara and S. Trasatti, "'Inner" and "outer" active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 1, pp. 263-267, 1990.
- [56] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, "Crystalline MnO<sub>2</sub> as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 12, p. A2171, 2006.
- [57] X. Ma, W. Zhang, L. Kong, Y. Luo and L. Kang, "Electrochemical performance in alkaline and neutral electrolytes of a manganese phosphate material possessing a broad potential window", *RSC Advances*, vol. 6, no. 46, pp. 40077-40085, 2016.
- [58] A. Mirghni, M. Madito, T. Masikhwa, K. Oyedotun, A. Bello and N. Manyala, "Hydrothermal synthesis of manganese phosphate/graphene foam composite for electrochemical supercapacitor applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 494, pp. 325-337, 2017.
- [59] C. Yang, L. Dong, Z. Chen and H. Lu, "High-Performance All-Solid-State Supercapacitor Based on the Assembly of Graphene and Manganese(II) Phosphate Nanosheets", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 33, pp. 18884-18891, 2014.
- [60] P. Huan, Y. Zhenzhen, W. Weiqiang, W. Yuanyuan, L. Xuexue, L. Juan, C. Jing, Z. Jiangshan, Z. Honghe, "Template-free Controlled Fabrication of NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O and Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Micro-Nanostructures and Study of Their Electrochemical Properties" *International Journal of Electrochemical Science*. 7. 12340. (2012)
- [61] B. Yan, D. Bin, F. Ren, Z. Xiong, K. Zhang, C. Wang and Y. Du, "Facile Synthesis of MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O Nanowire/Graphene Oxide Composite Material and Its Application as Electrode Material for High Performance Supercapacitors", *Catalysts*, vol. 6, no. 12, p. 198, 2016.

- [62] D. Choi, G. Blomgren and P. Kumta, "Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors", *Advanced Materials*, 18, 1178 (2006).
- [63] S. Trasatti, "Effect of the nature of the metal on the dielectric properties of polar liquids at the interface with electrodes. A phenomenological approach", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 123, no. 1, pp. 121-139, 1981.
- [64] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li and L. Zhang, "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4889-4899, 2009.
- [65] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt and S. Lindquist, "Li<sup>+</sup> Ion Insertion in TiO<sub>2</sub>(Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 39, pp. 7717-7722, 1997.
- [66] J. Wang, J. Polleux, J. Lim and B. Dunn, "Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO<sub>2</sub>(Anatase) Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 40, pp. 14925-14931, 2007.
- [67] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn and S. Tolbert, "Templated Nanocrystal-Based Porous TiO<sub>2</sub> Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 5, pp. 1802-1809, 2009.
- [68] O. Barbieri, M. Hahn, A. Foelske and R. Kötz, "Effect of Electronic Resistance and Water Content on the Performance of RuO<sub>2</sub> for Supercapacitors", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 11, p. A2049, 2006.
- [69] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical

- supercapacitors", *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21, pp. 7484-7539, 2015.
- [70] X. LIU, R. ZHANG, L. ZHAN, D. LONG, W. QIAO, J. YANG and L. LING, "Impedance of carbon aerogel/activated carbon composites as electrodes of electrochemical capacitors in aprotic electrolyte", *New Carbon Materials*, vol. 22, no. 2, pp. 153-158, 2007.
- [71] X. Zhou, H. Chen, D. Shu, C. He and J. Nan, "Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, no. 2, pp. 495-500, 2009.
- [72] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex., (1974).
- [73] M. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Zavalij and N. Chernova, "Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 33, p. 3362, 2005.
- [74] C. Allen, Q. Jia, C. Chinnasamy, S. Mukerjee and K. Abraham, "Synthesis, Structure and Electrochemistry of Lithium Vanadium Phosphate Cathode Materials" *Journal of The Electrochemical Society*, 158, A1250 (2011).
- [75] C. Wu, X. Lu, L. Peng, K. Xu, X. Peng, J. Huang, G. Yu and Yi Xie, "Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors", *Nature Communications*, 4, 2431 (2013).
- [76] H. Tietze, "The crystal and molecular structure of oxovanadium(V) orthophosphate dihydrate,  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Australian Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 10, p. 2035, 1981.
- [77] L. Peng, Y. Zhu, X. Peng, Z. Fang, W. Chu, Y. Wang, Y. Xie, Y. Li, J. Cha and G. Yu, "Effective Interlayer Engineering of Two-Dimensional

- VOPO4 Nanosheets via Controlled Organic Intercalation for Improving Alkali Ion Storage", *Nano Letters*, vol. 17, no. 10, pp. 6273-6279, 2017.
- [78] Borah and A. Datta, "Exfoliated VOPO4·2H2O dispersed on alumina as a novel catalyst for the selective oxidation of cyclohexane", 2018.
- [79] Y. Zhu, L. Peng, D. Chen and G. Yu, "Intercalation Pseudocapacitance in Ultrathin VOPO4 Nanosheets: Toward High-Rate Alkali-Ion-Based Electrochemical Energy Storage", *Nano Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 742-747, 2015.
- [80] P. C. Chen, G. Shen, Y. Shi, H. Chen and C. Zhou, *ACS Nano*, 2010, 4, 4403–4411.
- [81] Z. Wu, W. Ren, D. Wang, F. Li, B. Liu and H. Cheng, "High-Energy MnO2 Nanowire/Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors", *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5835-5842, 2010.
- [82] B. Choi, S. Chang, H. Kang, C. Park, H. Kim, W. Hong, S. Lee and Y. Huh, "High performance of a solid-state flexible asymmetric supercapacitor based on graphene films", *Nanoscale*, vol. 4, no. 16, p. 4983, 2012.
- [83] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak and F. Béguin, "High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte", *Applied Physics A*, vol. 82, no. 4, pp. 567-573, 2005.