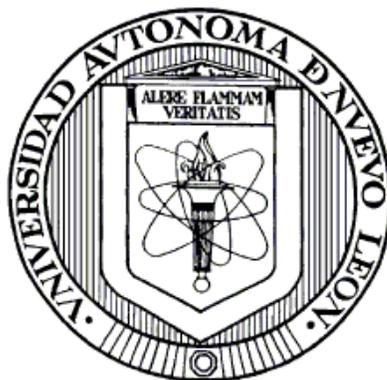


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Síntesis y Caracterización de Estructuras Mesoporosas tipo M-OMS-2 para su
uso Potencial en Capacitores Electroquímicos

Por

CLAUDIA RAMÍREZ CASTRO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Química de los Materiales

Diciembre 2008

Síntesis y Caracterización de Estructuras Mesoporosas tipo M-OMS-2 para su
uso Potencial en Capacitores Electroquímicos

Aprobación de la tesis:

Asesor de la tesis

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Claudia Ramírez Castro

Fecha de Graduación: Diciembre 2008

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS
MESOPOROSAS TIPO M-OMS-2 PARA SU USO POTENCIAL
EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

Número de páginas: 90

**Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Química de los
Materiales.**

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo se preparó por medio de una libre de solvente a baja temperatura el MnO_2 para estudiar su uso potencial como material de electrodo en capacitores electroquímicos. El material se sometió a extracción del ion potasio y posteriormente la inserción de cobalto y níquel para generar tres compuestos más. La caracterización se llevó a cabo por difracción de rayos X, análisis textural, análisis termogravimétrico y térmico diferencial y espectroscopía de absorción atómica. El comportamiento electroquímico se evaluó por voltamperometría cíclica para determinar la ventana electroquímica y la capacitancia de los materiales; el comportamiento capacitivo se confirmó por ciclos de carga y descarga a corriente, además, se estudió su respuesta a través del ciclado.

Contribuciones y Conclusiones: La difracción de rayos X confirma la estructura cristalina de MnO_2 , el criptomelano en fase tetragonal. La extracción e inserción de los iones en la estructura del MnO_2 evidencia una reacción topotáctica. Los cuatro materiales son estructuras mesoporosas y en todos los casos presentan un comportamiento capacitivo. Los materiales H-OMS-2, Co-OMS-2 y Ni-OMS-2 poseen capacitancias menores al K-OMS-2. La velocidad de barrido en el Co-OMS-2 presentando su comportamiento capacitivo alcanza hasta 10 mV/s. No se observó una relación entre el área superficial y la capacitancia. Al llevar a cabo el ciclado del K-OMS-2, 500 ciclos, su capacitancia permanece constante, mientras que, las muestras con un tratamiento posterior sufren una disminución leve en los valores de capacitancia durante los primeros ciclos para después permanecer casi constantes. La caída óhmica de las muestras se mantiene dentro del rango que presenta el MnO_2 cuando se usa como electrodo en capacitores electroquímicos.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

| Capítulo | Página |
|---|--------|
| RESUMEN | i |
| AGRADECIMIENTOS | ii |
| DEDICATORIA..... | iii |
| TABLA DE CONTENIDO | iv |
| LISTA DE TABLAS | vi |
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| NOMENCLATURA | ix |
| Capítulo 1 Introducción | 1 |
| 1.1 Capacitores Electroquímicos..... | 2 |
| 1.1.1 Doble Capa | 7 |
| 1.1.2 Pseudocapacitancia | 8 |
| 1.2 Materiales con comportamiento pseudocapacitivo..... | 10 |
| 1.2.1 MnO ₂ como material para electrodos en pseudocapacitores | 11 |
| 1.3 Criptomelano | 18 |
| 1.3.1 Dopado del Criptomelano..... | 22 |
| 1.4 Hipótesis | 24 |
| 1.5 Objetivos | 24 |
| 1.5.1 Objetivo general | 24 |
| 1.5.2 Objetivos particulares..... | 24 |
| 1.6 Justificación..... | 25 |
| 1.7 Alcance | 26 |
| Capítulo 2 Materiales y métodos..... | 27 |

| | |
|--|----|
| 2.1 Síntesis | 27 |
| 2.1.1 Síntesis del Criptomelano | 27 |
| 2.1.2 Síntesis de H-OMS-2 | 28 |
| 2.1.3 Síntesis de Co-OMS-2 y Ni-OMS-2..... | 28 |
| 2.2 Caracterización | 29 |
| 2.2.1 Caracterización estructural..... | 29 |
| 2.2.2 Análisis textural | 29 |
| 2.2.3 Análisis térmico | 30 |
| 2.2.4 Composición química | 30 |
| 2.2.5 Comportamiento electroquímico | 31 |
| Capítulo 3 Resultados y Discusión..... | 34 |
| 3.1 Difracción de rayos-X..... | 34 |
| 3.2 Análisis Textural..... | 37 |
| 3.3 Composición Química de las especies extraídas e insertadas | 42 |
| 3.4 Análisis Térmico..... | 43 |
| 3.5 Estimación de la Capacitancia Electroquímica..... | 47 |
| 3.6 Efecto de la velocidad de barrido | 51 |
| 3.7 Relación entre capacitancia y análisis textural..... | 56 |
| 3.8 Influencia de la extracción del ion potasio y la inserción de Co^{2+} y Ni^{2+} en el comportamiento electroquímico | 57 |
| 3.9 Ciclos de carga y descarga | 58 |
| 3.10 Capacitancia por voltamperometría cíclica vs ciclos de carga y descarga a corriente constante..... | 63 |
| Capítulo 4 CONCLUSIONES | 67 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 70 |
| RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO..... | 76 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|--------|
| TABLA 1. Datos de capacitancia para diferentes MnO ₂ en polvo utilizados como material activo en electrodos para pseudocapacitores | 13 |
| TABLA 2. Análisis textural | 40 |
| TABLA 3. Análisis químico..... | 42 |
| TABLA 4. Radio iónico de los cationes extraídos e insertados | 43 |
| TABLA 5. Capacitancia específica con diferentes electrolitos a una velocidad de barrido de 2 mV/s..... | 50 |
| TABLA 6. Radio iónico, radio de la esfera de hidratación y conductividad de los cationes de los electrolitos en estudio..... | 51 |
| TABLA 7. Capacitancia con diferentes velocidades de barrido | 55 |
| TABLA 8. Condiciones experimentales para la obtención de capacitancia por medio de voltametría cíclica | 56 |
| TABLA 9. Datos de análisis textural y capacitancia | 57 |
| TABLA 10. Ciclos de carga y descarga | 62 |
| TABLA 11. Comparación entre la capacitancia por voltametría cíclica y por ciclos de carga y descarga a corriente constante | 63 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|--|--------|
| Figura 1. Gráfico de Ragone..... | 3 |
| Figura 2. Representación esquemática de la doble capa | 8 |
| Figura 3. Diferentes estructuras cristalinas de MnO ₂ . a) Pyrolusita β-MnO ₂ , b) ramsdelita, c) birnessita δ-MnO ₂ , d) espinela λ-MnO ₂ | 19 |
| Figura 4. Estructura del Criptomelano | 20 |
| Figura 5. Electrodo de trabajo..... | 32 |
| Figura 6. Patrón de difracción del K-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal..... | 35 |
| Figura 7. Patrón de difracción del H-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal..... | 35 |
| Figura 8. Patrón de difracción del Co-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal..... | 36 |
| Figura 9. Patrón de difracción del Ni-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal..... | 37 |
| Figura 10. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ para K-OMS-2; (b) distribución de tamaño de poro por el método BJH | 38 |
| Figura 11. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ para el H-OMS-2; (b) Distribución del tamaño de poro por el método BJH..... | 38 |
| Figura 12. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ para el Co-OMS-2; (b) distribución de tamaño de poro por el método BJH | 39 |
| Figura 13. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ para Ni-OMS-2; (b) distribución de tamaño de poro por el método BJH | 40 |
| Figura 14. Análisis termogravimétrico del K-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno | 44 |
| Figura 15. Análisis termogravimétrico del H-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. Análisis termogravimétrico del Co-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno | 45 |
| Figura 17. Análisis termogravimétrico del Ni-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno | 46 |
| Figura 18. Voltamperometría cíclica para K-OMS-2 utilizando como electrolitos Na ₂ SO ₄ 0.1M y K ₂ SO ₄ 0.1M a una velocidad de 2 mV/s | 47 |
| Figura 19. Voltamperometría cíclica para H-OMS-2 utilizando como electrolitos Na ₂ SO ₄ 0.1M y K ₂ SO ₄ 0.1M a una velocidad de 2 mV/s | 48 |
| Figura 20. Voltamperometría cíclica para el Co-OMS-2 utilizando como electrolitos Na ₂ SO ₄ 0.1M y K ₂ SO ₄ 0.1M a una velocidad de 2 mV/s | 49 |
| Figura 21. Voltamperometría cíclica para Ni-OMS-2 utilizando como electrolitos Na ₂ SO ₄ 0.1M y K ₂ SO ₄ 0.1M a una velocidad de 2 mV/s | 49 |
| Figura 22. Voltamperometría cíclica de K-OMS-2 utilizando como electrolito Na ₂ SO ₄ 0.1M a diferentes velocidades de barrido..... | 52 |
| Figura 23. Voltamperometría cíclica de H-OMS-2 utilizando como electrolito Na ₂ SO ₄ 0.1M a diferentes velocidades de barrido..... | 53 |
| Figura 24. Voltamperometría cíclica de Co-OMS-2 utilizando como electrolito K ₂ SO ₄ 0.1M a diferentes velocidades de barrido | 53 |
| Figura 25. Voltamperometría cíclica de Ni-OMS-2 utilizando como electrolito K ₂ SO ₄ 0.1M a diferentes velocidades de barrido | 54 |
| Figura 26. Ciclos de carga/descarga para K-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA | 59 |
| Figura 27. Ciclos de carga/descarga para H-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA | 60 |
| Figura 28. Ciclos de carga/descarga para Co-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA | 61 |
| Figura 29. Ciclos de carga/descarga para Ni-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA | 61 |

NOMENCLATURA

| | |
|------------|--|
| Å | Armstrong |
| Ag | Plata |
| AgCl | Cloruro de plata |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| C | Coulomb |
| C_{dl} | Capacitancia obtenida por doble capa |
| C_{Φ} | Capacitancia obtenida por pseudocapacitancia |
| °C | Grados celsius |
| 1D | Unidimensional |
| 2D | Bidimensional |
| 3D | Tridimensional |
| DTA | Análisis térmico diferencial |
| E | Potencial |
| EAA | Espectroscopía de absorción atómica |
| F | Faradio |
| Fe_2O_3 | Óxido de hierro |
| g | Gramos |
| h | Horas |
| H_2SO_4 | Ácido sulfúrico |
| Hg | Mercurio |
| Hg_2SO_4 | Sulfato de mercurio |
| I | Corriente |

| | |
|---------------------------------|--|
| IrO ₂ | Óxido de iridio |
| K ₂ SO ₄ | Sulfato de potasio |
| KCl | Cloruro de potasio |
| Kg | Kilogramo |
| m | Metros |
| M | Molar |
| mL | Mililitros |
| μm | Micrometros |
| MnO ₂ | Óxido de manganeso |
| a-MnO ₂ | Óxido de manganeso amorfo |
| α-MnO ₂ | Óxido de manganeso en su fase cristalina α |
| β-MnO ₂ | Óxido de manganeso en su fase cristalina β |
| γ-MnO ₂ | Óxido de manganeso en su fase cristalina γ |
| δ-MnO ₂ | Óxido de manganeso en su fase cristalina δ |
| ε-MnO ₂ | Óxido de manganeso en su fase cristalina ε |
| λ-MnO ₂ | Óxido de manganeso en su fase cristalina λ |
| MoO ₃ | Óxido de molibdeno |
| mV | Mili volts |
| N ₂ | Gas nitrógeno |
| NaCl | Cloruro de sodio |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfato de sodio |
| nm | Nanómetro |
| NiO | Óxido de níquel |
| OMS | Octahedral molecular sieve |
| P | Presión |

| | |
|---------|---|
| P_0 | Presión inicial |
| ppm | Partes por millón |
| Q | Carga |
| R | Resistencia |
| RuO_2 | Óxido de rutenio |
| s | Segundos |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| V | Volts |
| W | Watts |
| XPS | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X |
| XRD | Difracción de rayos X |
| Zn | Zinc |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación por el uso de combustibles fósiles en términos de calentamiento global y agotamiento de recursos, se debe principalmente a su impacto en el medio ambiente y en la economía mundial¹. La producción de energía electroquímica como una fuente generadora de energía eléctrica se está considerando como una alternativa por ser mayormente sostenible y menos dañina para el medio ambiente². El mayor reto en la producción de energía electroquímica, es el desarrollo de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía eléctrica¹.

Entre los dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía se encuentran las baterías, las celdas de combustible y los capacitores electroquímicos²; estos sistemas no cuentan aun con la capacidad de cubrir los requerimientos energéticos que se demandan en el futuro; sin estos avances, la transición hacia tecnologías emergentes para la generación de energía como lo son la energía solar, nuclear, eólica junto con el advenimiento de vehículos eléctricos e híbridos no podrían llevarse a cabo¹.

La energía eléctrica generada por sistemas electroquímicos, puede ser almacenada de dos formas diferentes: 1) indirectamente por medio de baterías donde la energía se genera por medio de reacciones faradaicas entre especies electroactivas que

fluyen entre dos electrodos que presentan una diferencia de potencial, 2) directamente de forma electrostática entre dos placas con cargas eléctricas, una positiva y la otra negativa dentro de un capacitor; este es un proceso no faradaico de almacenamiento de energía. La eficiencia en el almacenamiento de energía eléctrica por cualquiera de estas dos maneras, es mayor que la obtenida por sistemas que requieren combustible³.

La respuesta de estos dispositivos de almacenamiento de energía se ve limitada por el comportamiento de los materiales que los constituyen, incluyendo el material activo, los conductores y aditivos. Investigaciones recientes han sugerido que un control en la síntesis de los materiales (tamaño de poro, estructura y composición) podría ser un parámetro fundamental en la respuesta de los dispositivos de almacenamiento de energía en términos de su capacidad, potencia, tiempos de carga/descarga y tiempos de vida, siendo indispensable el desarrollo de materiales multifuncionales capaces de autoarreglarse, autorregularse, tolerantes a las fallas y sostenibles¹.

1.1 Capacitores Electroquímicos

Un capacitor electroquímico es también un dispositivo de almacenamiento de energía, que consta de dos electrodos sumergidos en un electrolito y con un separador entre los dos electrodos⁴; este tipo de capacitor se encuentra en una posición intermedia entre los capacitores convencionales y las baterías en términos de energía específica y potencia específica, exhibiendo de 20 a 200 veces mayores capacitancias por unidad de área o masa que los capacitores convencionales⁵. La Figura 1 muestra el gráfico de Ragone, mostrando la energía específica y la potencia específica de diferentes sistemas de almacenamiento y conversión de energía².

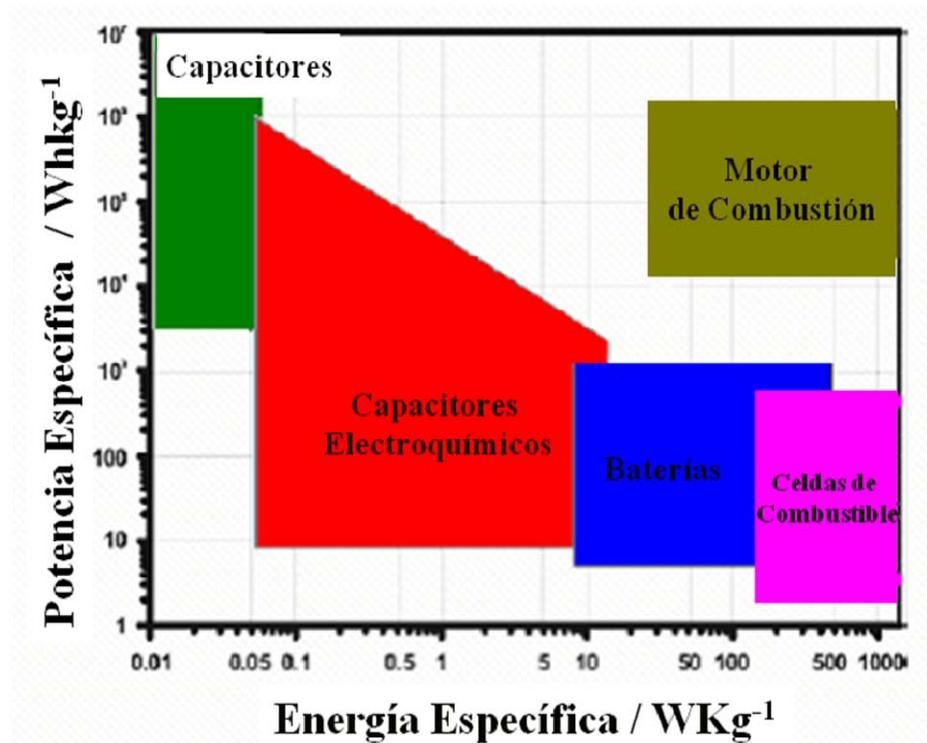


Figura 1. Gráfico de Ragone³

El creciente interés por los capacitores electroquímicos se debe a que en su proceso de carga exhiben una excelente reversibilidad⁶; tiene una larga vida de ciclos (10^5 a 10^6 ciclos)⁷ porque no ocurren cambios ni de fase ni de composición, en los procesos de carga y descarga, como sucede en otros dispositivos generadores de carga⁸, además, el tiempo de respuesta de carga/descarga es del orden de segundos y tiene una amplia temperatura de trabajo¹.

Entre las potenciales aplicaciones de los capacitores electroquímicos se incluyen su funcionamiento en dispositivos electrónicos como cámaras, computadoras, relojes, teléfonos, juguetes electrónicos, equipo de oficina entre otros. Los capacitores electroquímicos no se consideran sustitutos de las baterías, sino un complemento por ofrecer ventajas en la rapidez de carga y descarga, utilizándose a la par con baterías en

vehículos eléctricos sobre todo cuando se demanda rapidez de respuesta en el encendido, la aceleración y en el frenado regenerativo⁹.

El comportamiento de un capacitor electroquímico depende de factores tales como el tipo de electrodos, de electrolito y del separador. Las características del material de electrodo incluyen una elevada ciclabilidad, estabilidad a largo plazo, elevada área superficial y resistencia a la oxidación y reducción electroquímica⁷.

Entre los materiales que son utilizados como electrodos en un capacitor electroquímico se encuentran: a) carbón, b) óxidos de metales de transición y c) polímeros conductores^{3,6,7}.

La ventana de potencial en la que puede trabajar un capacitor electroquímico depende tanto de la naturaleza del electrolito utilizado como de los materiales de los electrodos; para electrolitos acuosos, la ventana se extiende aproximadamente hasta 1 V, mientras que para electrolitos orgánicos los valores van desde 3 a 3.5 V¹⁰.

Cuando un capacitor electroquímico es sometido a un cambio lineal de potencial (E) en un tiempo dado (s), se genera una respuesta en la intensidad de corriente (I). Este proceso, provee un método conveniente y sensible para la caracterización del comportamiento electroquímico de un material. Bajo condiciones donde la respuesta de carga y descarga es reversible en barridos positivos y negativos, el voltamperograma obtenido para un barrido de potencial en una dirección, es la imagen en espejo de la generada por el barrido de potencial en dirección opuesta, siempre que no exista control por difusión³.

El comportamiento de lo anterior es un criterio útil en la reversibilidad de la carga y descarga de un proceso capacitivo o pseudocapacitivo, considerándose una característica fundamental del comportamiento puramente capacitivo³.

Un método tradicional para ensayar un capacitor es aplicar una corriente constante durante ciclos de carga y descarga debido a que este es el procedimiento preferencial en lo que a su operación se refiere, en parte porque su sistema eléctrico de control es sencillo³.

La prueba se basa en aplicar una corriente constante a la celda durante su tiempo de carga y descarga; este tiempo se determina dependiendo de lo que el sistema tarda en establecer su ventana de potencial en la carga y descarga, además, se genera información para designar un uso específico al capacitor electroquímico³.

Un capacitor electroquímico presenta una variación continua del potencial durante la carga y descarga a corriente constante. En la descarga, el potencial sufre una disminución lineal, esta disminución se presenta debido; ecuación 1 y 2:

$$E = Q/C \quad (1)$$

por tanto

$$dE/dQ = 1/C \quad (2)$$

Donde E es el potencial, Q es la carga y C es la capacitancia.

Al igual que en la voltamperometría cíclica, en el ciclado a corriente constante se produce una señal de carga imagen espejo de la descarga³.

Entre la carga y descarga de un capacitor electroquímico a corriente constante se genera una caída óhmica; esta se debe a resistencias tanto internas como del electrolito y depende de la velocidad de carga y descarga del material. La línea de descarga estará separada de la línea de carga por un potencial dado por $2IR$; donde I es la corriente y R la resistencia³.

En un capacitor electroquímico la energía almacenada puede ser de naturaleza capacitiva o pseudocapacitiva¹¹.

El proceso capacitivo o no faradaico se presenta cuando ocurre una separación de cargas en la interfase electrodo/electrolito, donde la carga almacenada es de naturaleza electrostática, mientras que, en el proceso pseudocapacitivo la carga se almacena por medio de un proceso reversible de transferencia de electrones en la superficie del electrodo y el electrolito sin ocurrir cambios de fase⁷.

Dependiendo del mecanismo predominantemente utilizado para almacenar su energía, los capacitores electroquímicos pueden dividirse en capacitores de doble capa o pseudocapacitores¹².

La capacitancia en un capacitor electroquímico (C) está dada por:

$$C = C_{dl} + C_{\Phi} \quad (3)$$

Donde C_{dl} es la capacitancia debida a la doble capa y C_{Φ} es la capacitancia obtenida por pseudocapacitancia⁷.

1.1.1 Doble Capa

Este es un proceso no faradaico, donde la energía se almacena de forma electroestática en las interfases de los electrodos del capacitor electroquímico. La carga acumulada es una combinación del exceso o déficit de electrones de la banda de conducción en o cerca de la región superficial de los electrodos junto con una contracarga de cationes o aniones acumulados en la interfase del lado del electrolito³, estos iones, se difunden desde el seno de la solución hasta la superficie de los electrodos, formando así la doble capa¹⁰. Un capacitor electroquímico de doble capa, presenta dos dobles capas, una en cada interfase de cada electrodo, trabajando una contra la otra en la carga o descarga¹³ como se observa en la Figura 2¹⁴. Las capacitancias específicas obtenidas con el mecanismo de doble capa son del orden 10,000 veces mayores que las obtenidas en los capacitores convencionales⁸.

En los capacitores de doble capa, tanto las características del material de electrodo como el área superficial y la distribución del tamaño de poro⁷ son fundamentales para poder obtener una elevada ciclabilidad, estabilidad a largo plazo y resistencia a la oxidación y reducción electroquímica. El carbón es el material generalmente más utilizado en este tipo de capacitores por ser poroso y con áreas superficiales que pueden superar los 1000 m²/g, los valores de capacitancia utilizando carbón en polvo (aerogel), fluctúan entre 150 a 200 F/g aproximadamente^{3,7}.

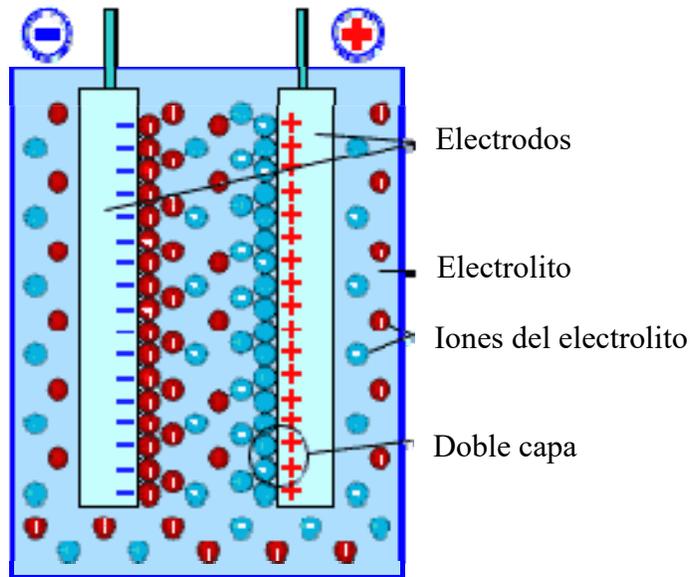


Figura 2. Representación esquemática de la doble capa¹⁴

Tanto el deterioro por oxidación como las elevadas resistencias internas del carbón, han propiciado un mayor interés en los capacitores electroquímicos que almacenan energía de forma pseudocapacitiva.

1.1.2 Pseudocapacitancia

La capacitancia que exhiben estos sistemas se origina de forma diferente con respecto a la capacitancia tipo doble capa⁸; la pseudocapacitancia se presenta debido a reacciones entre varios estados de oxidación del material¹⁵, estas reacciones proceden en una o varias etapas faradaicas, monoelectrónicas, sobre la superficie del electrodo³ y con un perfil de carga/descarga simétrico¹⁶. La pseudocapacitancia puede surgir a partir de algunos procesos de electrosorción y en reacciones redox³ que se llevan a cabo en la superficie y en el interior del material donde la reacción redox no involucra la transformación de fases del electrodo ni del electrolito, sino, solamente una etapa intermedia en la transferencia de carga; los electrones son transferidos desde la banda de

valencia del cátodo o ánodo hasta la banda de conducción del conductor electrónico soporte del material⁷.

Aunque su origen es faradaico, la capacitancia se produce por una relación bajo condiciones termodinámicas entre la carga aceptada (ΔQ) y el cambio de potencial (ΔE); dando lugar a una derivada dQ/dE . Este comportamiento es equivalente y por lo tanto medido como una capacitancia por la cual se le designa como pseudocapacitancia³.

La capacitancia por pseudocapacitancia es al menos un orden mayor que la capacitancia debida solamente a la doble capa³.

La pseudocapacitancia se presenta³ en los siguientes casos:

- 1) Adsorción de iones del electrolito en la superficie del electrodo.
- 2) Reacciones electroquímicas que involucran especies en solución y que se llevan a cabo en la superficie de los electrodos.
- 3) Intercalación de iones del electrolito dentro de la red del material del electrodo.

1.2 Materiales con comportamiento pseudocapacitivo

Los óxidos de metales de transición y los polímeros conductores son utilizados como material de electrodo en capacitores electroquímicos por almacenar carga de forma pseudocapacitiva, ambos pueden trabajar en electrolitos acuosos y no acuosos y presentan procesos de carga/descarga rápidos con valores elevados de capacitancia⁵.

Los polímeros conductores como la polianilina, polipirrol, politiofeno y sus derivados, presentan una menor estabilidad en el número de ciclos de carga/descarga en comparación con los estudios realizados a los óxidos de metales de transición³.

Los requerimientos generales para considerar un óxido de metal de transición como material activo en un capacitor electroquímico son³:

- 1) El óxido debe presentar aceptable conductividad electrónica.
- 2) Pueden existir en dos o más estados de oxidación a través de un intervalo de potencial sin que ocurran cambios de fase que envuelvan modificaciones estructurales irreversibles.
- 3) Se pueda llevar a cabo la intercalación de protones dentro de la red del óxido durante la reducción y su desintercalación en la oxidación.

El RuO₂ hidratado y amorfo ha presentado una capacitancia específica de hasta 720 F/g y una ventana de potencial de 1.4 V. Esto se debe principalmente a que los procesos redox no solo ocurren en la superficie, sino también por intercalación en el material. El RuO₂ es un material costoso y poco amigable con el medio ambiente por requerir de un ácido fuerte y concentrado como electrolito (H₂SO₄, 5M)¹⁷.

Se han buscado otros óxidos de metales de transición que exhiban comportamiento pseudocapacitivo con un menor costo que el RuO₂. Entre ellos se encuentra el IrO₂, sin embargo este óxido también es caro. Sistemas a base de MoO₃, V₂O₅, NiO, Fe₂O₃ y el MnO₂ parecen ser prometedores por su bajo costo y su respuesta electroquímica^{3,9,17}.

1.2.1 MnO₂ como material de electrodo en pseudocapacitores

El óxido de manganeso (MnO₂) forma una de las familias más numerosas debido a la gran variedad de estructuras que lo conforman. Este óxido ha sido utilizado en diversas tecnologías de almacenamiento y conversión de energía como lo son las baterías alcalinas primarias de Zn/MnO₂. Entre las principales ventajas que presenta el MnO₂ es su bajo costo, bajo impacto ambiental y un prometedor funcionamiento electroquímico^{12,18}.

El uso del óxido de manganeso para almacenamiento de energía electroquímica se ha extendido a nuevas aplicaciones, siendo una de ellas como material de electrodo en capacitores electroquímicos. Lee y Goodenough¹⁹ reportaron por primera vez en 1999 que el MnO₂ amorfo utilizado como material de electrodo exhibe una respuesta

electroquímica con comportamiento capacitivo, utilizando un electrolito acuoso y presentando una capacitancia específica de 200 F/g.

Desde este reporte inicial, los estudios de MnO₂ como material activo en capacitores electroquímicos han ido en aumento, especialmente por la alternativa que presenta con respecto al uso del RuO₂ amorfo²⁰, la mayoría de estos estudios se centran en el desarrollo de nuevos métodos para sintetizar el MnO₂ buscando mejorar su respuesta electroquímica en términos de capacitancia, ciclos de carga/descarga, ventana de potencial y la velocidad de carga/descarga²¹.

El MnO₂ amorfo ha sido el más estudiado, variando su contenido de agua, estado de oxidación promedio y área superficial, mientras que los estudios para MnO₂ cristalino son considerablemente menores²¹.

Aunque los compuestos cristalinos de MnO₂ han demostrado interesantes valores de capacitancia, aun no se comprende la relación entre la estructura cristalina del MnO₂ y su respuesta electroquímica en electrolitos acuosos²¹. La Tabla 1 presenta un condensado de los diferentes valores de capacitancia para electrodos donde el material activo es el MnO₂ amorfo y cristalino que han sido reportados en literatura relevante.

TABLA 1

DATOS DE CAPACITANCIA PARA DIFERENTES MnO₂ EN POLVO UTILIZADOS COMO MATERIAL ACTIVO EN ELECTRODOS PARA PSEUDOCAPACITORES

| Autor | XRD | BET (m²/g) | C (F/g) | Vel. Barrido (mV/s) | Electrolito |
|--------------------------------|---|----------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Brousse y col. ²² | a-MnO ₂ * | 200 | 150 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Lee y col. ²³ | Pillared | 21 | 243 | 5 | KCl 2M |
| Lee y col. ²³ | a-MnO ₂ | 303 | 198 | 5 | KCl 2M |
| Lee y Kim. ²⁴ | a-MnO ₂ | 300 | 153 | 10 | KCl 1M |
| Toupin y col. ¹⁷ | a-MnO ₂ | 180 | 181 | 2 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| Jeong y col. ²⁵ | a-MnO ₂ | 391 | 234 | 2 | NaCl 2M |
| Jeong y col. ²⁵ | a-MnO ₂ | 7 | 109 | 2 | NaCl 2M |
| Hong y col. ²⁶ | a-MnO ₂ | 150 | 160 | 10 | KCl 1M |
| Kim y col. ²⁷ | a-MnO ₂ | 207 | 210 | 5 | Na ₂ SO ₄ 1M |
| Reddy y col. ¹⁵ | a-MnO ₂ | 72 | 138 | 5 | NaCl 1M |
| Toupin y col. ¹¹ | a-MnO ₂ | 160 | 150 | 5 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| Jones y col. ²⁸ | Birnessita | ND | 96 | 5 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| Zhou y col. ²⁹ | a-MnO ₂ | ND | 125 | 5 | Na ₂ SO ₄ 0.5M |
| Reddy y col. ¹² | a-MnO ₂ | 83 | 110 | 5 | NaCl 1M |
| Raymundo y col. ³⁰ | a-MnO ₂ | 220 | 277 | ND | Na ₂ SO ₄ 1M |
| Wang y col. ³¹ | Hollandita | ND | 165 | 10 | ND |
| Deng y col. ³² | a-MnO ₂ | ND | 146 | ND | KCl 2M |
| Brousse y col. ²¹ | a-MnO ₂ | 200 | 150 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | a-MnO ₂ | 208 | 150 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | a-MnO ₂ | 8 | 125 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | λ-MnO ₂ | 35 | 70 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | γ-MnO ₂ | 41 | 30 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | β-MnO ₂ | 1 | 5 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | Birnessita | 17 | 110 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | Birnessita | 89 | 105 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Brousse y col. ²¹ | Birnessita | 3 | 80 | 5 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Machefaux y col. ³⁵ | γ-Mn _{0.94} Al _{0.06} O _{1.97} | 125 | 64 | 2 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Machefaux y col. ³⁵ | γ-Mn _{0.97} Co _{0.03} O _{1.99} | 15 | 34 | 2 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Atohuél y col. ³³ | Birnessita dopada Mg | 32 | 145 | 2 | Na ₂ SO ₄ 0.5M |

*; Óxido de Manganeso amorfo, ND; No determinado.

En los electrodos que contienen MnO₂ como material activo tanto la morfología como la microestructura parecen determinar la velocidad de respuesta del electrodo; para el caso del MnO₂ en polvo se presentan valores de capacitancia específica que van desde 125 a 250 F/g, mientras que, para la presentación como película delgada de MnO₂ (del orden de micrómetros de espesor) se reportan valores de capacitancia similares y en algunos casos hasta valores mayores a 400 F/g; en películas ultradelgadas (desde décimas hasta cientos de nanómetros de espesor) las capacitancias pueden ir desde 700 a 1380 F/g²⁰. Los elevados valores de capacitancia de las películas delgadas, tienen uso limitado a microsistemas de almacenamiento de energía²¹.

Un conocimiento más detallado del mecanismo de almacenamiento de energía del MnO₂ será fundamental para comprender los factores que controlan el proceso de carga/descarga y para poder desarrollar materiales que mejoren la respuesta electroquímica²⁰. Se han propuesto varios mecanismos para poder explicar estos fenómenos. El primero de ellos consiste en la intercalación de protones o de cationes en el interior del material durante la reducción, reacción 4 y 5, y con una posterior desintercalación en el proceso de oxidación¹¹;

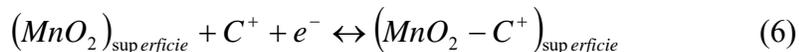


O bien



Donde MnOOH representa los protones intercalados en el interior del material y MnOOC son los cationes intercalados en el interior del material. C⁺= Na⁺, K⁺, Li⁺.

El segundo mecanismo se basa en la adsorción superficial de los cationes del electrolito en la superficie del material¹¹, reacción 6;



Donde $(MnO_2)_{superficie}$ representa al óxido de manganeso de la superficie; $(MnO_2 - C^+)_{superficie}$ indica la adsorción superficial de los cationes del electrolito en el MnO_2 de la superficie. $C^+ = Na^+, K^+, Li^+$.

Toupin y colaboradores¹¹ estudiaron en 2004 el mecanismo de almacenamiento de energía para el MnO_2 amorfo por medio de voltamperometría cíclica y XPS, encontrando que existe una variación en los estados de oxidación del manganeso durante la reducción y oxidación del material, lo que sugiere un proceso reversible de transferencia de electrones durante la carga y descarga, además de observar que este proceso solo sucede en la superficie del electrodo y no en el interior del material. El análisis por XPS indicó que tanto los cationes del electrolito como los protones están implicados en el proceso de almacenamiento de carga.

Dentro de los estudios realizados para MnO_2 amorfo como material activo, en 2002 Toupin y colaboradores¹⁷ llevaron a cabo la síntesis del α - MnO_2 por medio de una técnica de coprecipitación, estudiando el potencial del compuesto sintetizado para su uso como material para electrodos en capacitores electroquímicos. Se obtuvo el α - MnO_2 con la fase criptomelano pobremente cristalizada. El material presentó una capacitancia promedio de 166F/g con un voltaje entre -0.4/+0.5 V vs Hg/Hg₂SO₄ en un electrolito de

Na_2SO_4 0.1M y una velocidad de barrido de 2 mV/s. La capacitancia que presenta se relaciona directamente con el área superficial del $\alpha\text{-MnO}_2$. Los datos obtenidos de capacitancia sugieren que además de la capacitancia obtenida por doble capa, el óxido de manganeso de la superficie está inmerso en reacciones redox pseudocapacitivas. A velocidades de barrido por encima de los 5 mV/s, ocurre la pérdida del comportamiento capacitivo del material debido a la polarización del electrodo de MnO_2 y la pobre difusión de los cationes del electrolito hacia los poros y grietas del electrodo. Los ciclos de carga y descarga de este $\alpha\text{-MnO}_2$ se estudiaron hasta alrededor de 1000 ciclos presentando una capacitancia estable y confirmando el potencial del MnO_2 como material para electrodo en capacitores electroquímicos.

Reddy y colaboradores¹² sintetizaron MnO_2 amorfo por medio de la técnica sol-gel y estudiaron su comportamiento electroquímico para uso en capacitores electroquímicos, obteniendo capacitancias del orden de 110 F/g en NaCl 2M a 5 mV/s. Al estudiar el comportamiento del material a diferentes velocidades de barrido se presenta la pérdida del comportamiento capacitivo a velocidades mayores a 5 mV/s, lo que se atribuye a que el tiempo establecido para que ocurra la difusión de los iones hacia los poros no es suficiente al aumentar la velocidad de barrido, debido a que, la difusión del ion Na^+ del electrolito hacia los poros del MnO_2 es lenta, trayendo como consecuencia la no idealidad capacitiva del sistema. Al llevarse a cabo un ciclado de hasta 800 ciclos, se encuentra que los valores de capacitancia específica se mantienen constantes.

En 2006 Cottineau y colaboradores³⁴ prepararon MnO_2 amorfo, para su uso como material de electrodo buscando incrementar la capacitancia y el voltaje de celda.

Encontrando que el MnO_2 amorfo preparado presenta una microestructura fibrosa que consiste en granos de tamaño nanométrico con una estructura amorfa y un área superficial de $200 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$; con un valor de capacitancia de 150 F/g usando K_2SO_4 0.1M como electrolito a una velocidad de 5 mV/s . El MnO_2 mantiene la capacitancia específica después de los 1000 ciclos de carga-descarga, sin embargo, después de 5000, el valor decrece, relacionando esta caída con la ventana de potencial seleccionada, lo que remarca la importancia de restringir la ventana de potencial con la finalidad de evitar procesos irreversibles que ocurren en valores de potencial muy negativos o positivos. En el caso del MnO_2 , se debe trabajar con ventanas de potencial por encima de los 0 V vs Ag/AgCl para evitar la reducción del Mn(IV) a Mn(II) y su posterior disolución, perdiendo así, material activo del electrodo.

Para el caso del $\epsilon\text{-MnO}_2$ cristalino, se ha observado una expansión y encogimiento reversible de la red del óxido conforme ocurre la transferencia de carga en el proceso de oxidación/reducción, además de un cambio en los estados de oxidación del manganeso. La expansión de la red en este caso parece indicar que la pseudocapacitancia del MnO_2 involucra la inserción o intercalación de los cationes dentro de la estructura del óxido y no se limita solo a la superficie que está en contacto con el electrolito²⁰.

Athouël y colaboradores²¹ estudiaron en 2008 una forma cristalina del MnO_2 , la birnessita dopada con magnesio, encontrando también un incremento en los espacios entre las láminas del material conforme ocurrían los procesos de oxidación/reducción lo que obedece a la intercalación y deintercalación de los cationes del electrolito dentro del material, con valores de capacitancia estables.

Para el caso del MnO_2 cristalino, en 2006 Brousse y colaboradores²¹ sintetizaron las estructuras cristalinas δ - MnO_2 , β - MnO_2 , λ - MnO_2 y γ - MnO_2 , evaluando la relación entre la estructura y propiedades electroquímicas. Encontrando que la capacitancia de los materiales sintetizados depende fuertemente de la estructura cristalina, especialmente cuando el tamaño de los túneles limita la intercalación de cationes del electrolito dentro del material. Para las estructuras cristalinas estudiadas, se presenta una disminución en la capacitancia conforme aumenta el número de ciclos de carga y descarga, lo que sugiere que no solo las reacciones que ocurren en la superficie del material contribuyen al almacenamiento de carga, sino también el interior del material.

Machefaux y colaboradores³⁵ sintetizaron γ - MnO_2 y γ - $\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_{2-\delta}$ (A=Co, Al) sustituido por una ruta de electrodeposición-hidrotermal como material de electrodo en capacitores electroquímicos. Encontrando que aunque aumenta el desorden en la estructura la cristalinidad se mantiene al insertar el Al^{3+} y el Co^{2+} . El área superficial del material aumenta con la incorporación del Al^{3+} o Co^{2+} . Tanto el γ - MnO_2 como el sustituido presentan un comportamiento capacitivo, siendo mayor la capacitancia obtenida en los materiales sustituidos, corroborando el beneficio de la sustitución del material. Se encontró un aumento en la capacitancia con el incremento del área superficial. Al ciclar el material sustituido con cobalto, la capacitancia se mantiene constante por encima de 600 ciclos.

1.3 Criptomelano

Una forma de agrupar a las estructuras cristalinas que presenta el MnO_2 es la siguiente 1) materiales laminares formados por octaedros de MnO_6 unidos por los bordes

para formar hojas paralelas de MnO_6 , entre las hojas se alojan cationes o moléculas de agua (ej. birnessita $\delta-MnO_2$) y 2) estructuras tipo túnel que consisten en cadenas de octaedros de MnO_6 unidos por aristas y vértices, el apilamiento de las cadenas de MnO_6 forman túneles³⁶ de 1D, 2D y 3D conocidos como malla molecular octaédrica (OMS por sus siglas en inglés “*Octahedral Molecular Sieve*”)^{37,38,21}. Los túneles pueden contener moléculas de agua o cationes, los cuales desempeñan un papel fundamental al balancear las cargas de la red del óxido además de estabilizar los túneles. Estos cationes tienen influencia sobre las propiedades de los materiales³⁹. Algunos ejemplos se presentan en la Figura 3.

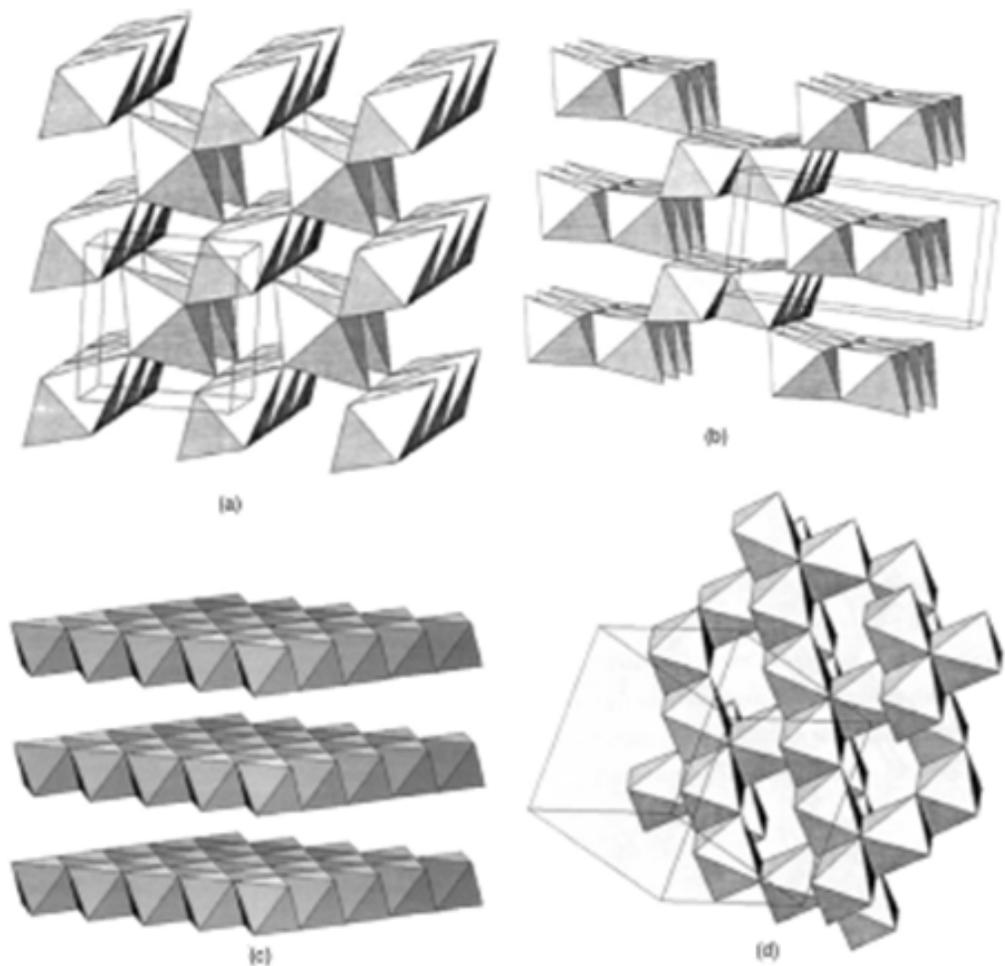


Figura 3. Diferentes estructuras cristalinas de MnO_2 . a) Pyrolusita $\beta-MnO_2$, b) ramsdelita, c) birnessita $\delta-MnO_2$, d) espinela $\lambda-MnO_2$ ²¹

La variedad de arquitecturas atómicas y de estructuras, resulta en una diversidad de propiedades químicas y de aplicación para el óxido de manganeso³⁶.

Una de estas estructuras cristalinas es el criptomelano (designado como K-OMS-2); está formado por túneles del tipo 2 x 2 ocupados por iones potasio⁴⁰, Figura 4; su estequiometría es aproximadamente $K_{0.125}MnO_2$ (KMn_8O_{16}), con un tamaño de túnel de 0.46nm x 0.46nm; el criptomelano presenta una valencia mixta, donde coexisten el Mn(IV) y en menor proporción el Mn(III), con un estado promedio de oxidación de 3.9⁴¹; la valencia mixta en óxidos de metales es importante para el transporte de electrones⁴².

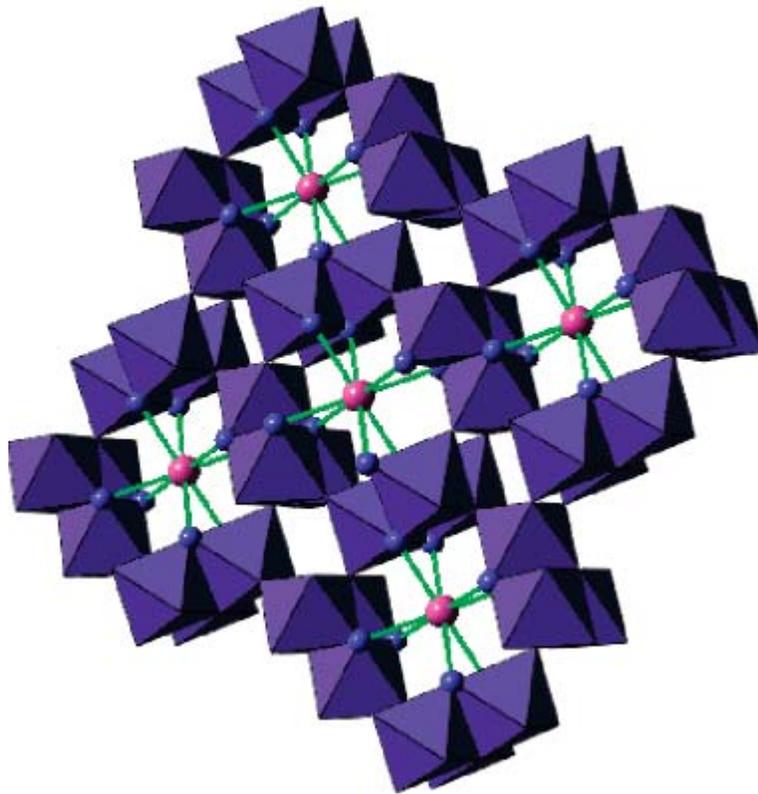


Figura 4. Estructura del Criptomelano³⁸

Tanto los túneles como la valencia mixta, le confieren al criptomelano propiedades como el intercambio iónico y las transformaciones redox; haciendo a este

material prometedor en catálisis heterogénea, sensores químicos y como material para electrodo en procesos electroquímicos⁴¹.

El criptomelano ha sido sintetizado por diferentes vías tales como sol-gel⁴⁰, reflujo⁴², tratamientos hidrotermales⁴³, calentamiento por microondas⁴⁴ y reacciones en estado sólido a temperatura elevada⁴⁵, entre otras.

Ching y col⁴⁰. desarrollaron una técnica por sol-gel entre el permanganato de potasio y agentes reductores orgánicos como el ácido fumárico, para generar un gel floculante que sirve como precursor para la formación del criptomelano. La estructura cristalográfica y la pureza del producto final dependen de la concentración de los reactivos.

Para el calentamiento por microondas, se utilizan los mismos reactivos que para la síntesis por sol-gel y el gel obtenido se calcina por medio de microondas⁴⁴.

Otra ruta para la preparación de K-OMS-2 es el reflujo de Mn^{2+} con un agente oxidante ($KMnO_4$ o H_2O_2) en un medio ácido a una temperatura entre 100 a 120 °C de 1- 2 días, el material obtenido presenta elevada área superficial, pequeño tamaño de partícula y un elevado número de defectos en comparación con otras rutas de síntesis⁴².

El tratamiento hidrotermal consiste en la digestión ácida de Mn_2O_3 a varias temperaturas por 2 días aproximadamente. La suspensión obtenida, se filtra, lava y se deja secar a 60 °C⁴³.

La síntesis en estado sólido del criptomelano a temperaturas elevadas ha resultado que conduce a la producción de compuestos con una baja área superficial y fases mixtas^{46,41}.

Las síntesis hasta ahora mencionadas para K-OMS-2 suelen requerir de tiempos relativamente largos y con condiciones de reacción complicadas, siendo un reto la producción a gran escala de K-OMS-2 con elevada área superficial y tamaño y forma uniformes⁴¹.

En 2005 Ding y col⁴¹. sintetizaron criptomelano por medio de una reacción en estado sólido bajo condiciones suaves de temperatura entre permanganato de potasio y acetato de manganeso tetrahidratado, obteniendo nanobarras de criptomelano con un área superficial de 156 m²/g y una estructura mesoporosa. La baja temperatura de síntesis no permite la formación de agregados cristalinos, aumentando así, el área superficial y permitiendo un tamaño de partícula uniforme. La síntesis del criptomelano por medio de esta ruta puede tener potencial aplicación a nivel industrial, permitiendo la obtención de un material a un bajo costo, con elevada pureza y amigable con el medio ambiente.

1.3.1 Dopado del Criptomelano

Las propiedades físicas y químicas de los materiales a base de OMS-2 están fuertemente influenciadas por cationes dopantes de diferentes tipos; tanto por las cantidades como por los lugares donde se alojan. La incorporación de estos cationes dentro del material, ya sea sustituyendo al ion potasio dentro de los túneles o al manganeso en la red del óxido ha mejorado la actividad catalítica y electrónica del

material⁴⁷. La selección de los cationes dopantes depende del tamaño, la carga y la polarizabilidad, buscando que sean similares al catión por el cual se intercambiarán⁴². Cuando la incorporación de los cationes dopantes se lleva a cabo dentro de los túneles del material sin presentar cambios estructurales, la reacción es de tipo topotáctica.

La capacidad dopante de iones de metales dentro del criptomelano es limitada debido a que el potasio es un factor importante para el crecimiento y la estabilidad de la estructura OMS-2. Con las reacciones de intercambio iónico solo es posible sustituir una pequeña porción de cationes potasio por otros iones metálicos, mientras que recurriendo a tratamientos especiales como tratamientos ácidos por tiempos prolongados (de días a semanas) se genera una mejor capacidad de extracción de iones⁴⁷

En 1995, Q. Feng y col⁴⁸, estudiaron la inserción y extracción de los metales alcalinos Li^+ , K^+ y Cs^+ en el MnO_2 tipo holandita. Encontrando que los metales alcalinos son insertados en los túneles; variando ligeramente los parámetros de red pero sin modificación de la estructura. La inserción de los iones dentro del material se relaciona directamente con su radio iónico y se lleva a cabo por medio de dos mecanismos: uno tipo redox y otro por intercambio iónico. Las reacciones redox, se acompañan por una reacción de desproporción del manganeso, disolviéndose así, una pequeña proporción. Además, se presenta en una menor proporción el intercambio de grupos OH^- de la red del cristal por metales alcalinos.

1.4 Hipótesis

Los óxidos de manganeso mesoporosos tipo K-OMS-2 preparados mediante una reacción libre de solvente a baja temperatura presentan elevados valores de capacitancia y ciclabilidad haciendo factible su uso como material de electrodo en un capacitor electroquímico.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar tanto el K-OMS-2 mesoporoso por una reacción libre de solvente a baja temperatura y los M-OMS-2 (M: H, Co y Ni) mesoporosos por una reacción de extracción e inserción de iones para probar su funcionamiento como material de electrodo en un capacitor electroquímico.

1.5.2 Objetivos particulares

- Sintetizar el K-OMS-2 por una síntesis libre de solvente a baja temperatura.
- A partir del K-OMS-2 sintetizar las especies Co-OMS-2 y Ni-OMS-2 por medio de una reacción de extracción e inserción de cationes.
- Caracterizar estructuralmente los óxidos metálicos sintetizados por difracción de rayos X.
- Análisis textural de los óxidos preparados.

- Determinar la composición de los M-OMS-2 por medio de espectroscopía de absorción atómica.
- Estudiar la estabilidad térmica de los materiales.
- Determinar la capacitancia de los óxidos metálicos por voltamperometría cíclica con diferentes electrolitos.
- En base a las capacitancias obtenidas, seleccionar un electrolito de trabajo.
- Estudiar la estabilidad de los óxidos metálicos frente a ciclos de carga-descarga.

1.6 Justificación

La creciente preocupación por el agotamiento de recursos fósiles así como por el calentamiento global, ha generado un mayor interés en nuevos dispositivos de almacenamiento y conversión de energía eléctrica.

Dentro de estos dispositivos, se encuentran los capacitores electroquímicos, definidos como dispositivos de almacenamiento de energía que constan de dos electrodos sumergidos en un electrolito y un separador entre los dos electrodos.

El interés en los capacitores electroquímicos se debe a su elevada potencia específica así como a su gran número de ciclos de carga y descarga.

Entre algunas aplicaciones se encuentra su funcionamiento a la par con baterías cuando se demanda velocidad de respuesta, su uso en cámaras, celulares, computadoras portátiles, juguetes electrónicos entre otras.

Sin embargo, a pesar de que el nivel de desempeño de los capacitores electroquímicos es suficiente para ciertas aplicaciones, su completo potencial como dispositivo de almacenamiento de energía aún no ha sido completamente desarrollado.

1.7 Alcance

En este trabajo se estudiará por primera vez el potencial de cuatro diferentes materiales cristalinos mesoporosos a base de óxido de manganeso para su uso como material de electrodo en capacitores electroquímicos, buscando mejorar su respuesta electroquímica en términos de capacitancia específica, velocidad de barrido así como en los ciclos de carga y descarga. Los materiales cristalinos sintetizados se prepararán por medio de una reacción libre de solvente a baja temperatura para posteriormente someterse a un tratamiento de extracción e inserción de iones.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis del Criptomelano

La síntesis del criptomelano se llevó a cabo con base en una síntesis previamente reportada⁴¹ de una reacción en estado sólido bajo condiciones suaves de temperatura entre permanganato de potasio (99% CTR) y acetato de manganeso tetrahidratado (99% Fluka), manteniendo una relación molar de 2:3 respectivamente, de acuerdo a la siguiente reacción 7:



Los reactivos se mezclaron homogéneamente con la ayuda de acetona y se secaron 8 h a vacío, posteriormente se formaron pastillas con la ayuda de una prensa (4 toneladas métricas) y se llevaron a 70 °C por 4 h.

Transcurrido el tiempo de reacción las pastillas se trituraron hasta obtener un polvo que se lavó con agua desionizada por espacio de 4 h, posteriormente se dejó secar

en condiciones ambientales. El criptomelano será nombrado como K-OMS-2 en este trabajo.

2.1.2 Síntesis de H-OMS-2

A partir del producto sintetizado anteriormente se preparó el H-OMS-2. El ion potasio presente en los túneles del K-OMS-2 se extrajo por medio de un tratamiento ácido; la muestra se depositó en un matraz que contenía ácido nítrico 10M en una relación 1:100 y se agitó por 5 días para después filtrar y lavar con agua desionizada por 6 h. El sólido se dejó secar en condiciones ambientales, obteniendo H-OMS-2.

2.1.3 Síntesis de Co-OMS-2 y Ni-OMS-2

Para la síntesis del Co-OMS-2 y Ni-OMS-2, el producto generado de la extracción del K^+ se puso en contacto con una solución que contiene los iones de Co y Ni.

El H-OMS-2 se colocó en un matraz con acetato de cobalto tetrahidratado (Sigma-Aldrich 98%+) 1M y acetato de níquel tetrahidratado (Fluka $\geq 99\%$) 0.8M por separado, en una relación de 1:100 por 7 días con agitación constante. Las muestras se filtraron y lavaron con agua desionizada por 6 h y se dejaron secar en condiciones ambientales, obteniendo Co-OMS-2 y Ni-OMS-2.

2.2 Caracterización

2.2.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural se llevó a cabo por difracción de rayos X en polvos (XRD). La difracción de rayos X permite identificar las fases cristalinas de un material en específico debido a que cada material cristalino posee un difractograma característico. Las estructuras cristalinas son reconocidas por comparación con patrones de difracción estandarizados. Se utilizó un difractómetro SIEMENS D5000 con una radiación $K_{\alpha 1}$ Cu a una λ de 1.5418 Å, en un intervalo de 5 a 90°.

2.2.2 Análisis textural

Por medio del análisis textural se obtuvieron tanto el área superficial como la distribución de tamaño de poro para las muestras sintetizadas. El proceso consiste en poner un material en contacto con un gas como el N₂, el gas forma una monocapa en la superficie del material. La medición de la presión del gas y los cambios de presión, permiten determinar el punto en el que se forma una monocapa y de esta forma determinar la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del material. A partir de estos datos se calculan tanto áreas superficiales como tamaños de poro para los materiales en estudio.

El equipo utilizado es un Quantachrome Autosorb 1. Las muestras se desgasificaron a 50 °C por 7 h. Las isothermas de adsorción y desorción se obtuvieron a una presión relativa (P/P₀) de 0.1 a 1 y de 0.89 a 0.09 respectivamente.

El área superficial se obtuvo por la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro por medio del método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.2.3 Análisis térmico

Por medio del análisis térmico se pueden conocer los fenómenos térmicos que ocurren en el material conforme se presenta un cambio de temperatura. Los cambios en el material pueden ser exotérmicos o endotérmicos, los cuales se asocian a alteraciones físicas o químicas del material.

La estabilidad térmica se estudió con un analizador térmico diferencial (DTA) con análisis termogravimétrico (TGA) simultáneo, TA Instruments SDT2960 en una atmósfera de N₂ a 100 cm³/min, desde 25 hasta 700 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

2.2.4 Composición química

La composición química de los materiales se llevó a cabo por espectroscopía de absorción atómica (EAA). La Espectrometría de Absorción Atómica es una de las técnicas más usadas para la determinación de elementos inorgánicos debido a su alta selectividad y sensibilidad así como a sus escasas interferencias de matriz. Constituye un método sensible para la cuantificación de más de 60 elementos. Se fundamenta en el principio según el cual los átomos pueden absorber luz a una cierta longitud de onda en

forma proporcional a su concentración. El equipo utilizado fue Solaar S4, AA Series Spectrometer, Thermo Elemental.

Para llevar a cabo el análisis se tomó 0.1 g de muestra y se disolvió en una mezcla de 6 mL de ácido nítrico al 2% y 6 mL de peróxido de hidrógeno al 30%. La muestra ya disuelta se aforó a 25 mL con ácido nítrico al 2% para ser analizada por EAA.

2.2.5 Comportamiento electroquímico

El electrodo de trabajo se preparó mezclando óxido de manganeso, carbón conductor Degussa PRINTEX[®] XE2 y una dispersión en agua de politetrafluoroetileno al 60% de Aldrich (la suspensión del polímero se secó a 100 °C y se mantuvo a vacío por 24 h) en una relación 70:25:5% en peso.

Con la mezcla preparada, se formó una película de alrededor de 80 a 100 μm de espesor, dejándose secar por espacio de 1 h a 60 °C. Se cortaron cuadros de 1 cm^2 y se presionaron en una malla de acero inoxidable a 9 toneladas/ cm^2 . La malla se conectó a un alambre de cobre. La conexión entre la malla de acero y el alambre de cobre se cubrió con resina epóxica como se observa en la Figura 5.

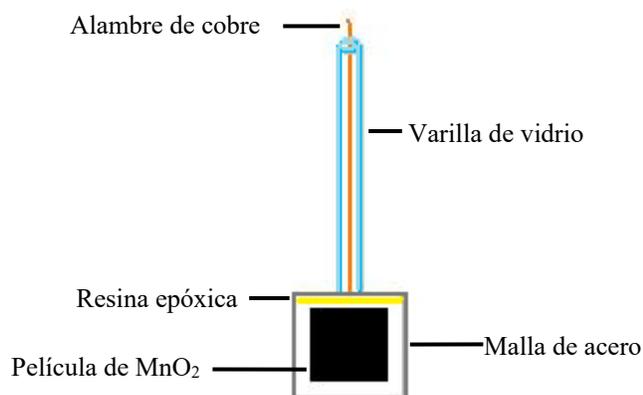


Figura 5. Electrodo de trabajo

Dos de los métodos utilizados para evaluar el comportamiento capacitivo de un material son: 1) la voltamperometría cíclica y 2) los ciclos de carga y descarga a corriente constante. Estos métodos proveen información sobre la acumulación y remoción de carga en las interfaces de un capacitor electroquímico.

Para las mediciones de capacitancia por medio de voltamperometría cíclica se utilizó una celda de tres electrodos donde el electrodo de trabajo es el descrito anteriormente; como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de $Ag/AgCl$ y el contra electrodo fue un alambre de platino.

La ventana de potencial se determinó para dos electrolitos neutros: K_2SO_4 0.1M y Na_2SO_4 0.1M previamente recomendados en literatura¹⁷. El comportamiento capacitivo del material se estudió a diferentes velocidades de barrido utilizando la celda de tres electrodos descrita previamente. El equipo utilizado es un potencióstato/galvanostato marca Gamry versión 5.30.

La capacitancia específica se estimó integrando el área bajo la curva anódica de la voltamperometría cíclica para obtener la carga (Q) aplicando la ecuación 8:

$$C = \frac{Q}{m\Delta E} \quad (8)$$

Donde: “C” es la capacitancia específica en F/g, “ΔE” es la ventana de potencial en V, “m” es la masa activa del material en g y “Q” es la carga total en C.

Los ciclos de carga/descarga a corriente constante se llevaron a cabo en el mismo potencióstato/galvanostato con la celda de tres electrodos utilizada en las mediciones de capacitancia.

La capacitancia específica obtenida por medio de los ciclos de carga y descarga a corriente constante, se obtuvo por la ecuación 9, expresada de la siguiente manera

$$C = \frac{It}{m\Delta E} \quad (9)$$

Donde: “I” es la corriente en A y “t” es el tiempo de carga en s.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 6 se presenta la difracción de rayos X para el K-OMS-2, el patrón de difracción se comparó contra un patrón estándar de criptomelano en fase tetragonal (JPDS 29-1020), donde se observa la concordancia con los picos característicos para esta fase.

Para el caso del H-OMS-2, Figura 7, los picos del patrón estándar están en acuerdo con los picos principales del material, cabe señalar que se observa una mayor definición de los picos situados en 12, 17, 28, 37, 41, 49, 60 y 65° con respecto al K-OMS-2; este cambio es debido al tratamiento ácido⁴⁸.

Al comparar los patrones obtenidos para H-OMS-2 y K-OMS-2 presentados en las Figuras 6 y 7 respectivamente, se observa que los picos representativos para la estructura de criptomelano tetragonal se mantienen después de haber llevado a cabo el tratamiento de extracción del ion potasio, lo que sugiere una extracción de tipo topotáctica⁴⁸.

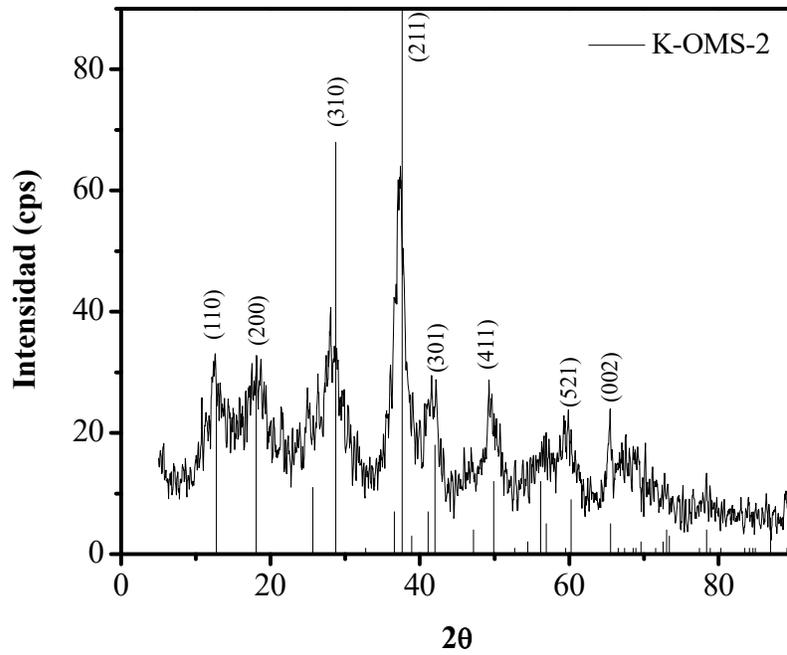


Figura 6. Patrón de difracción del K-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal

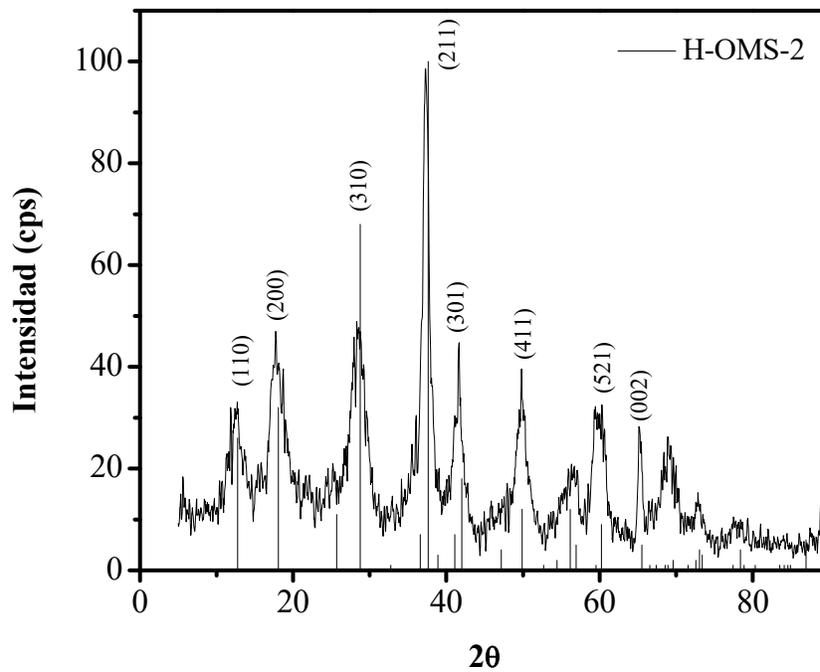


Figura 7. Patrón de difracción del H-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal

Para el caso de las muestras con inserción de los cationes Co^{2+} y Ni^{2+} , los patrones de difracción se presentan en las Figuras 8 y 9 respectivamente. Por medio de los patrones de difracción es posible observar que la estructura para el criptomelano tetragonal se mantiene para ambas muestras. Con respecto al H-OMS-2, el Co-OMS-2 presenta una ligera variación en la definición de los picos, especialmente los situados a 18, 41, 49 y 60°, sin embargo la ubicación de las señales es la misma. En el caso del Ni-OMS-2 se presenta una disminución en la definición de los picos característicos en comparación con el H-OMS-2, sin embargo, la posición de las señales se mantiene igual. Los anteriores resultados indican que las reacciones de inserción de Ni^{2+} y Co^{2+} son de tipo topotáctico, manteniendo los túneles del tipo 2×2^{48} .

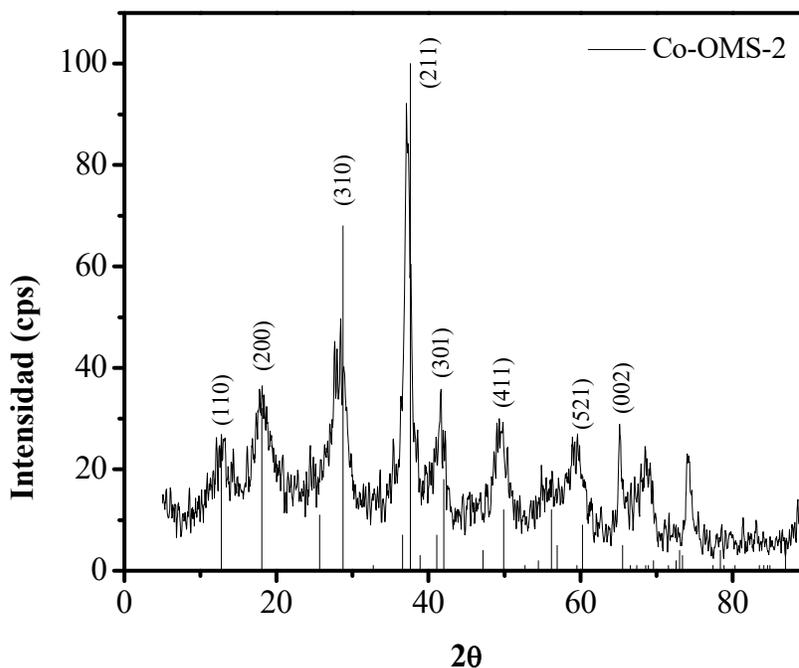


Figura 8. Patrón de difracción del Co-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal

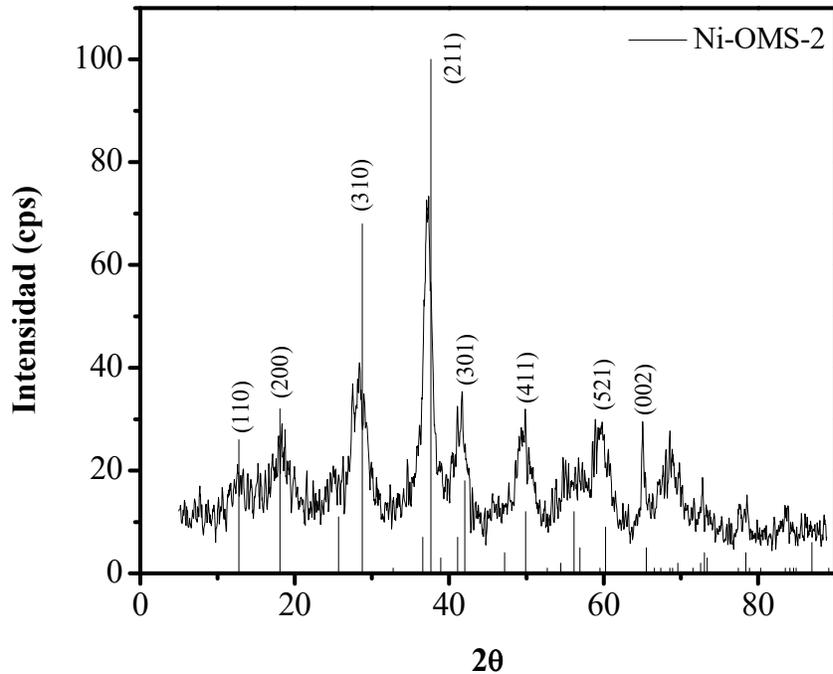


Figura 9. Patrón de difracción del Ni-OMS-2 comparado con la ficha JPDS 29-1020 para el criptomelano en fase tetragonal

3.2 Análisis Textural

La isoterma de adsorción y desorción de N_2 para el K-OMS-2 se muestra en la Figura 10, observando un lazo de histéresis que es característico para una estructura porosa. El inserto en la figura, presenta la distribución de tamaño de poro con un pico máximo en 4.87 nm.

Para el H-OMS-2, Figura 11, la isoterma de adsorción/desorción de N_2 indica una estructura porosa al presentar un lazo de histéresis. El inserto muestra la distribución de tamaño de poro con un pico máximo en 4.31 nm.

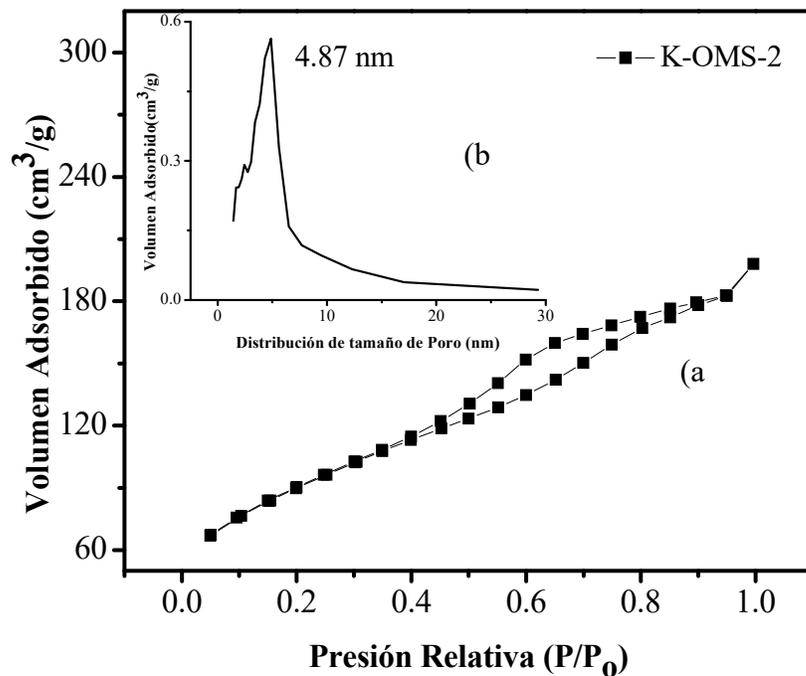


Figura 10. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para K-OMS-2; (b) distribución de tamaño de poro por el método BJH

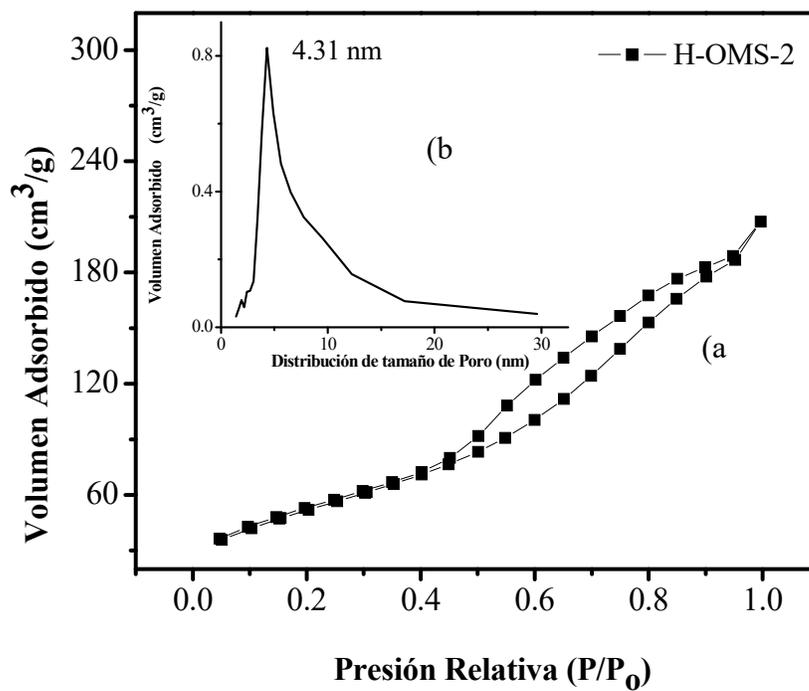


Figura 11. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para el H-OMS-2; (b) Distribución del tamaño de poro por el método BJH

En las Figuras 12 y 13 se presentan las isothermas para Co-OMS-2 y Ni-OMS-2, al igual que en las muestras anteriores los lazos de histéresis corresponden a estructuras porosas; para el Co-OMS-2 el inserto de la figura presenta una distribución de tamaño de poro con un pico estrecho de mayor intensidad en 3.8 nm y dos picos truncados de menor intensidad; el primero de ellos se extiende desde 5 y 8 nm aproximadamente, el segundo pico se presenta de 8 a 17 nm aproximadamente. En el caso del Ni-OMS-2, Figura 13, el inserto presenta un solo pico, situado en 3.81 nm.

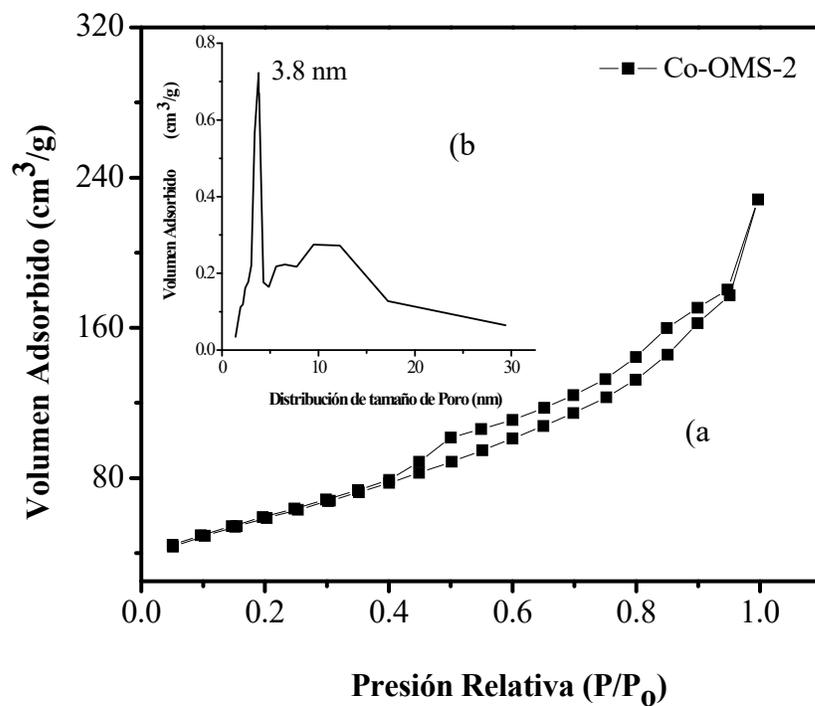


Figura 12. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para el Co-OMS-2; (b) distribución de tamaño de poro por el método BJH

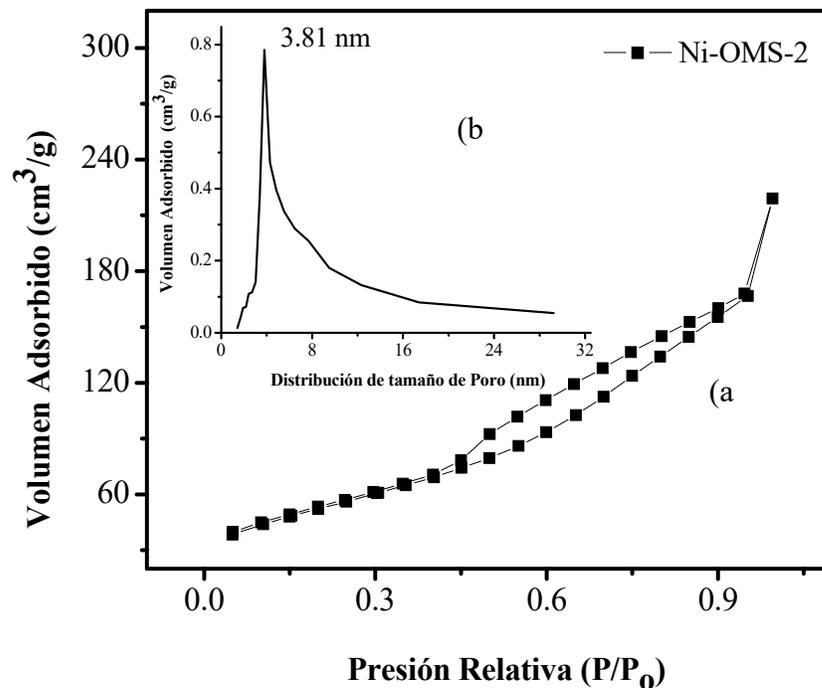


Figura 13. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para Ni-OMS-2; (b) distribución de tamaño de poro por el método BJH

Los valores de área superficial, el valor de pico máximo en la distribución de tamaño de poro así como tamaño promedio de poro de las muestras se presentan en la Tabla 2.

TABLA 2

ANÁLISIS TEXTURAL

| Muestra | Área superficial (m ² /g) | Valor de pico máximo en la distribución de tamaño de poro (nm) | Tamaño promedio de poro (nm) | Área superficial externa (m ² /g) |
|----------|--------------------------------------|--|------------------------------|--|
| K-OMS-2 | 312.7 | 4.87 | 3.89 | 127.2 |
| H-OMS-2 | 194.6 | 4.31 | 6.56 | 184.5 |
| Co-OMS-2 | 210.1 | 3.8 | 6.68 | 173.7 |
| Ni-OMS-2 | 188.3 | 3.81 | 7.16 | 171.6 |

El K-OMS-2 posee la mayor área superficial con respecto a las muestras que recibieron tratamiento ácido. Los valores de área superficial correspondientes a H-OMS-2, Co-OMS-2 y Ni-OMS-2 no exhiben una relación entre ellos; fluctúan alrededor de 200 m²/g, esta disminución del valor en comparación con el K-OMS-2 puede atribuirse al tratamiento que recibió la muestra de partida, el K-OMS-2, para la extracción e inserción de los iones dopantes.

La distribución de tamaño de poro para las 4 muestras confirma la presencia de estructuras mesoporosas⁴⁹; este tipo de estructuras poseen un tamaño de poro entre 2 y 50 nm. Este resultado está en acuerdo con la estructura esperada en esta investigación.

El pico máximo en la distribución de tamaño de poro para K-OMS-2 se presenta en 4.87 nm, indicando que la mayoría de los poros presentes en la muestra se sitúan alrededor de este valor; al observar el inserto de la Figura 10, es posible ver un hombro alrededor de 2 nm que influye en el valor de tamaño promedio de poro del K-OMS-2 que es 3.89 nm, Tabla 2.

En las Figuras 11 y 13 se presentan los insertos de distribución de tamaño de poro para H-OMS-2 y Ni-OMS-2, en las dos muestras su pico máximo de poro se encuentra en 4.31 nm y 3.81 nm respectivamente. En ambos casos el pico máximo sufre un ensanchamiento hacia valores mayores de tamaño de poro, lo que explica el incremento en el valor de tamaño promedio de poro en las dos especies.

En el caso del Co-OMS-2, además de contar con un pico máximo estrecho en 3.8 nm, inserto en la Figura 12, se presentan dos picos truncados entre 5 y 17 nm lo que se refleja en el aumento del valor de tamaño promedio de poro.

3.3 Composición Química de las especies extraídas e insertadas

El análisis químico se llevó a cabo por EAA, determinando la cantidad total de iones de Mn, K, Co y Ni, los valores se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3
ANÁLISIS QUÍMICO

| Muestra | Mn (ppm) | K (ppm) | Co (ppm) | Ni (ppm) |
|----------|----------|---------|----------|----------|
| K-OMS-2 | 2100 | 117.0 | - | - |
| H-OMS-2 | 2001 | 68.5 | - | - |
| Co-OMS-2 | 1525 | 49.5 | 580 | - |
| Ni-OMS-2 | 1775 | 55.0 | - | 245 |

Conforme se sometió la muestra, primero a tratamiento ácido, para la extracción del potasio por 5 días y después en una solución con los cationes dopantes por 7 días para su inserción, se observa una disminución en la cantidad total de manganeso debido a una reacción de desproporción del Mn(III) que pasa a Mn(IV) y Mn(II). El Mn(II) obtenido se disuelve en la solución, lo que obedece a la constante disminución del manganeso total durante el proceso de síntesis de los óxidos⁴⁸.

Según lo esperado, la concentración del ion potasio, disminuye después del tratamiento ácido. Además, presenta otra disminución durante el tratamiento de inserción, lo que se debe posiblemente a reacciones de intercambio iónico entre el potasio y los cationes a insertar, dejando así una mayor cantidad de sitios disponibles en los túneles para la inserción de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} .

Al analizar las cantidades de cobalto y níquel presentes en la muestra se observa que son mayores a las esperadas, lo que podría tener dos explicaciones, la primera es que ambos cationes son de menor tamaño con respecto al ion potasio, Tabla 4, pudiendo propiciar una mayor inserción de Co^{2+} y Ni^{2+} ; de estos dos cationes, el cobalto presenta un radio iónico menor que el níquel, obediendo la mayor cantidad de Co^{2+} insertado en la muestra; la segunda explicación sugiere que la inserción de los cationes además de llevarse a cabo en los túneles, pudiera también ocurrir en la red de MnO_6 .

TABLA 4

RADIO IÓNICO DE LOS CATIONES EXTRAIDOS E INSERTADOS

| Catión | Radio iónico (Å) |
|------------------|-------------------------|
| K^+ | 1.33 |
| Co^{2+} | 0.63 |
| Ni^{2+} | 0.78 |

3.4 Análisis Térmico

En la Figura 14 se muestra el análisis térmico para el K-OMS-2; presentando 3 pérdidas de peso significativas. La primera pérdida ocurre antes de los 200 °C y se debe

a la desorción de agua fisisorbida. Entre 200 y 550°C se presenta otra pérdida de peso probablemente debida a la liberación de agua quimisorbida en la muestra. Después de los 550 °C hay una ligera disminución de peso en la muestra debida a la pérdida de oxígeno de la red cristalina⁴¹.

Para el H-OMS-2, Figura 15, se observan diferencias en el comportamiento con respecto a la muestra original. El pico endotérmico presente a 80 °C y correspondiente a la desorción de agua se mantiene⁴⁸; hay un ligero hombro en 170 °C y un pico endotérmico a 570 °C aproximadamente. La pérdida de peso entre 170 y 550 °C se genera por la pérdida de agua quimisorbida en la superficie⁴¹, mientras que la disminución de peso entre 550 y 600 °C puede atribuirse a la pérdida de oxígeno de la red cristalina⁴¹.

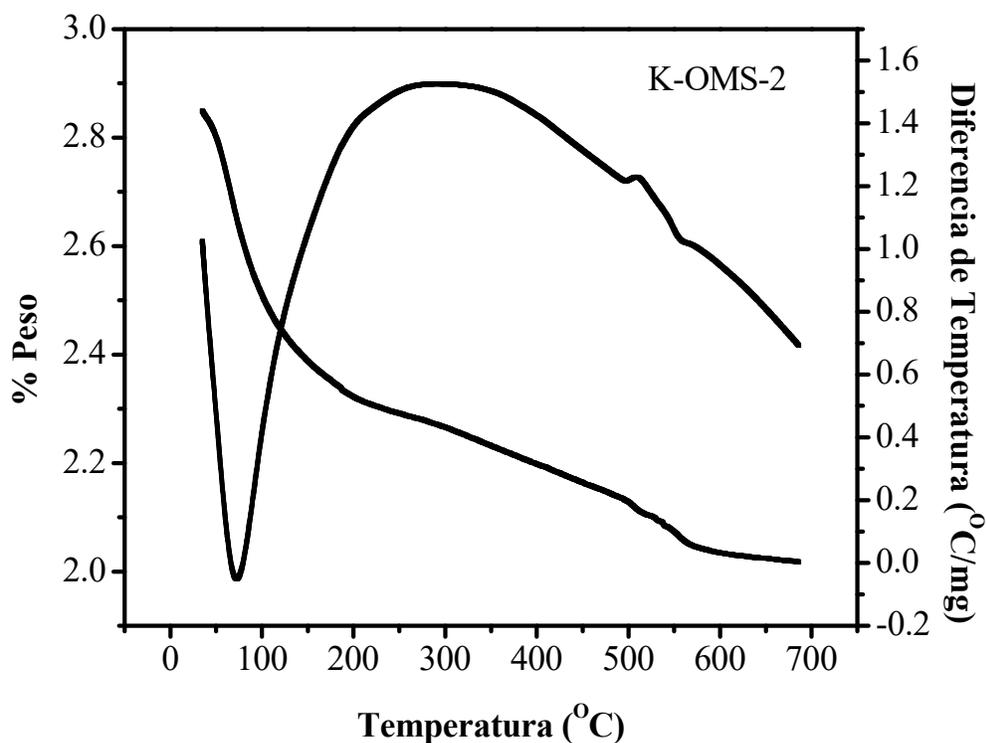


Figura 14. Análisis termogravimétrico del K-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno

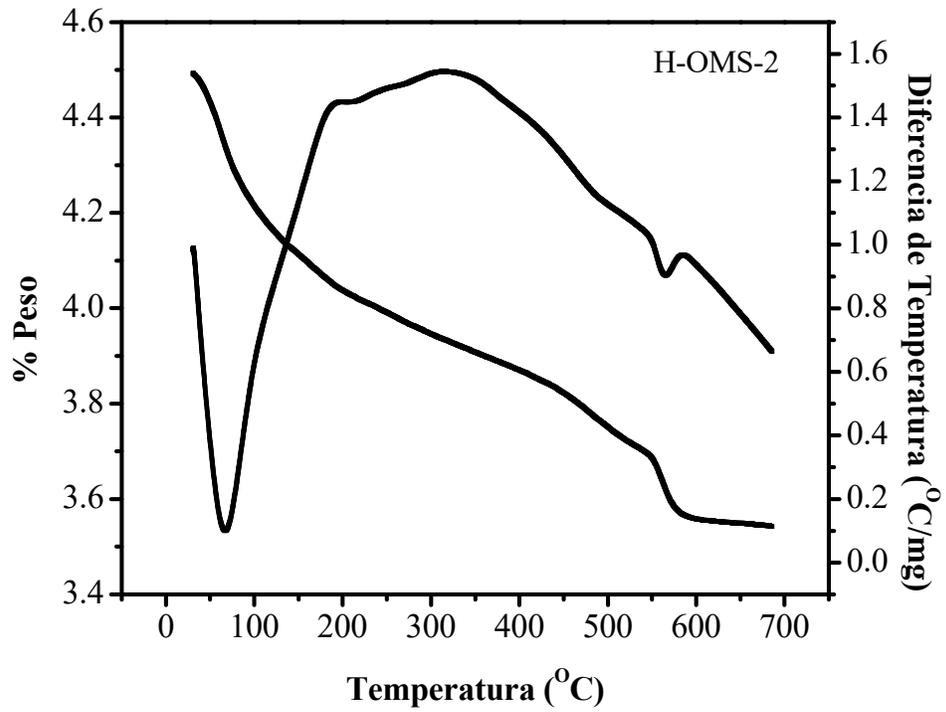


Figura 15. Análisis termogravimétrico del H-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno

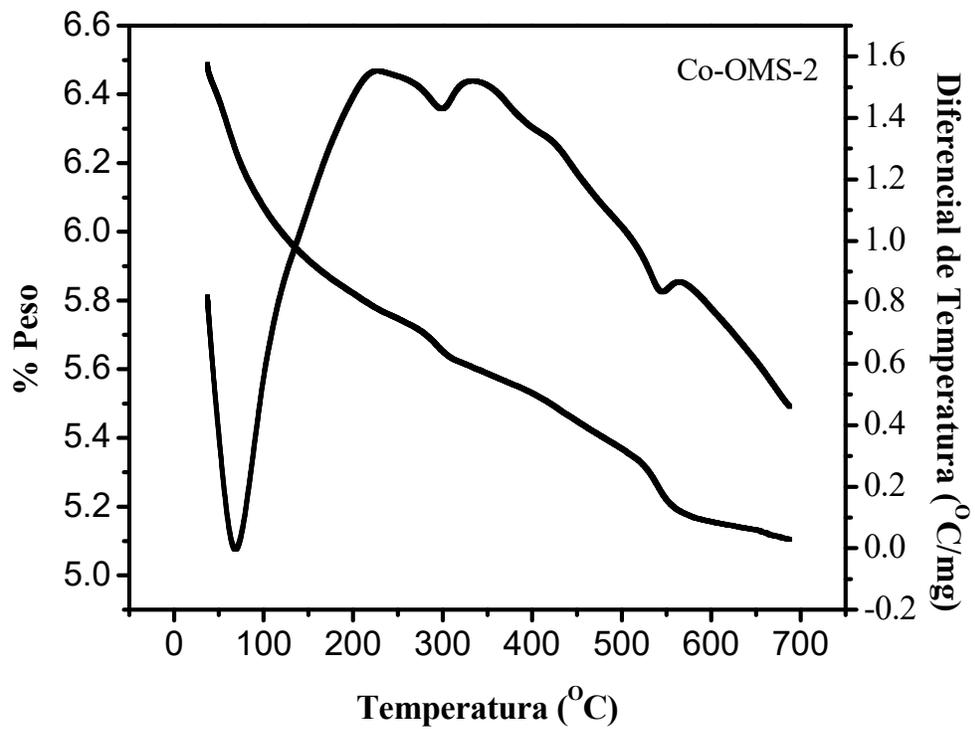


Figura 16. Análisis termogravimétrico del Co-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno

El Co-OMS-2, Figura 16, presenta cuatro pérdidas significativas de peso; la primera de ellas se encuentra antes de los 290 °C y corresponde a la desorción de agua fisisorbida de la superficie⁴¹. Entre 290 y 310 °C existe otra pérdida de peso que obedece a un pico endotérmico en el DTA. Entre 310 y 550 °C la pérdida de peso se origina posiblemente por la evaporación de agua quimisorbida. La última pérdida de agua se lleva a cabo después de los 550 °C y corresponde a la elución de oxígeno de la red de MnO_6 ⁴¹.

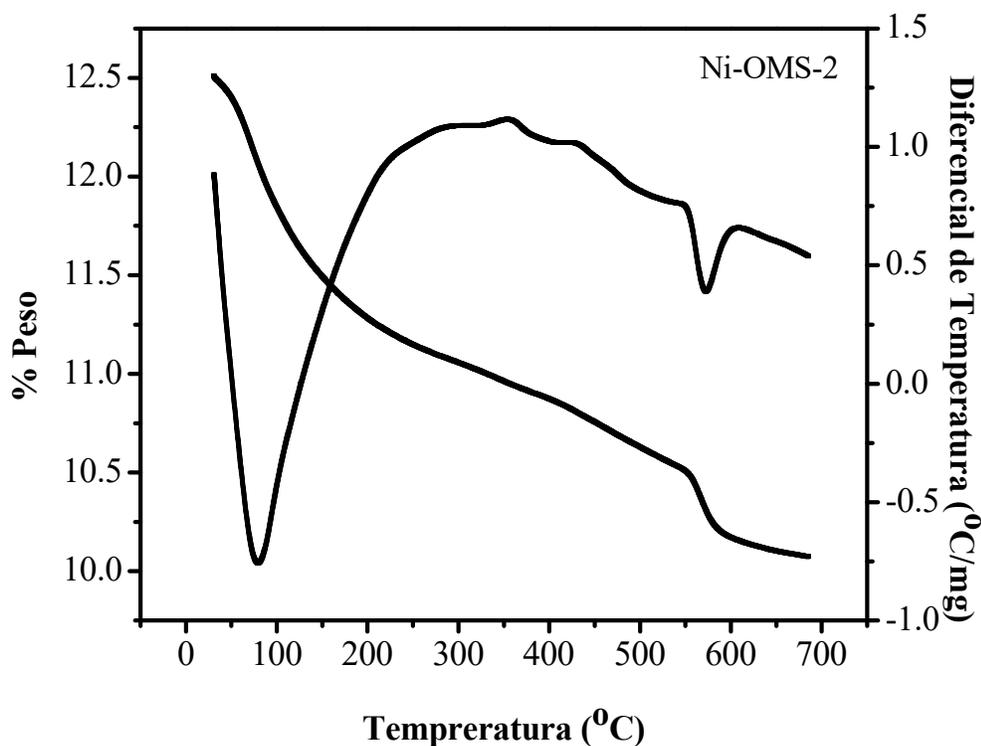


Figura 17. Análisis termogravimétrico del Ni-OMS-2 en atmósfera de nitrógeno

En el Ni-OMS-2, Figura 17, se observa una pérdida de peso antes de 100 °C por la desorción de agua fisisorbida⁴⁸. Entre 250 y 550 °C la pérdida de agua quimisorbida se refleja en la pérdida de peso⁴¹. En 550 °C se genera pérdida de peso por la elución de oxígeno de la red de MnO_6 ⁴¹.

3.5 Estimación de la Capacitancia Electroquímica

El comportamiento capacitivo de los materiales sintetizados se probó en dos electrolitos diferentes. En las Figuras 18, 19, 20 y 21 se presentan los gráficos de voltamperometría cíclica para K-OMS-2, H-OMS-2, Co-OMS-2 y Ni-OMS-2 respectivamente, los electrolitos utilizados son K_2SO_4 0.1M y Na_2SO_4 0.1M.

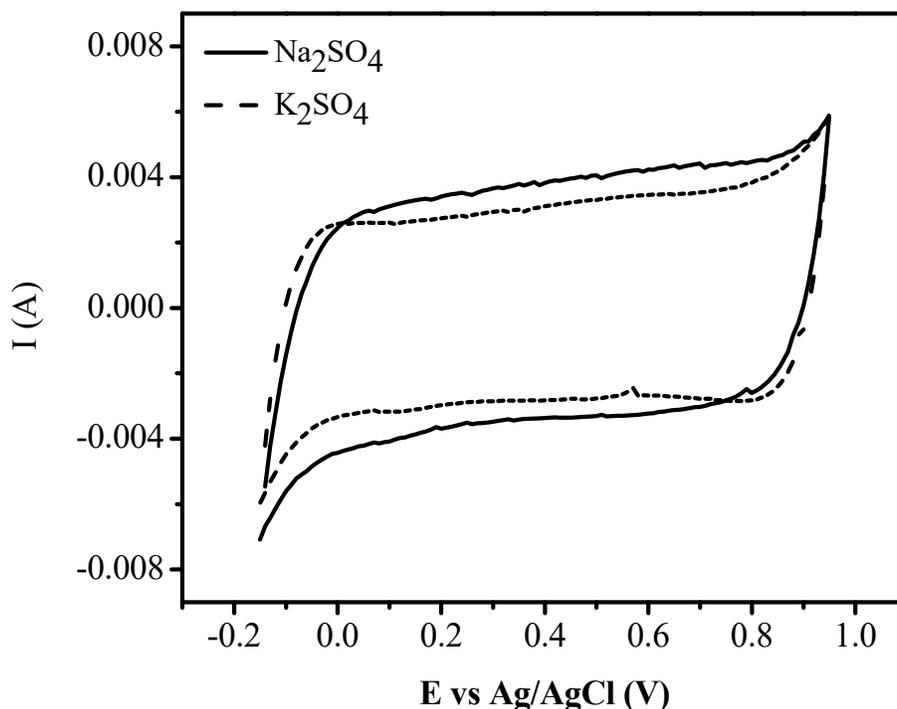


Figura 18. Voltamperometría cíclica para K-OMS-2 utilizando como electrolitos Na_2SO_4 0.1M y K_2SO_4 0.1M a una velocidad de 2 mV/s

Para el K-OMS-2 la voltamperometría cíclica muestra una señal que es una imagen en espejo generada al llevarse a cabo la carga y descarga del material; este comportamiento es característicamente capacitivo³. En los dos electrolitos ocurre la misma respuesta capacitiva. La ventana de potencial del K-OMS-2 en ambos electrolitos para su uso en capacitores electroquímicos se extiende desde 0.95 a -0.15 V.

Para el H-OMS-2, Figura 19, se presenta una respuesta capacitiva del material en ambos electrolitos³. La ventana de potencial para el caso del Na_2SO_4 0.1M es de 1.1 V, extendiéndose desde 0.95 a -0.15 V y de 1 V para K_2SO_4 0.1M, que va desde 0.9 hasta -0.1 V.

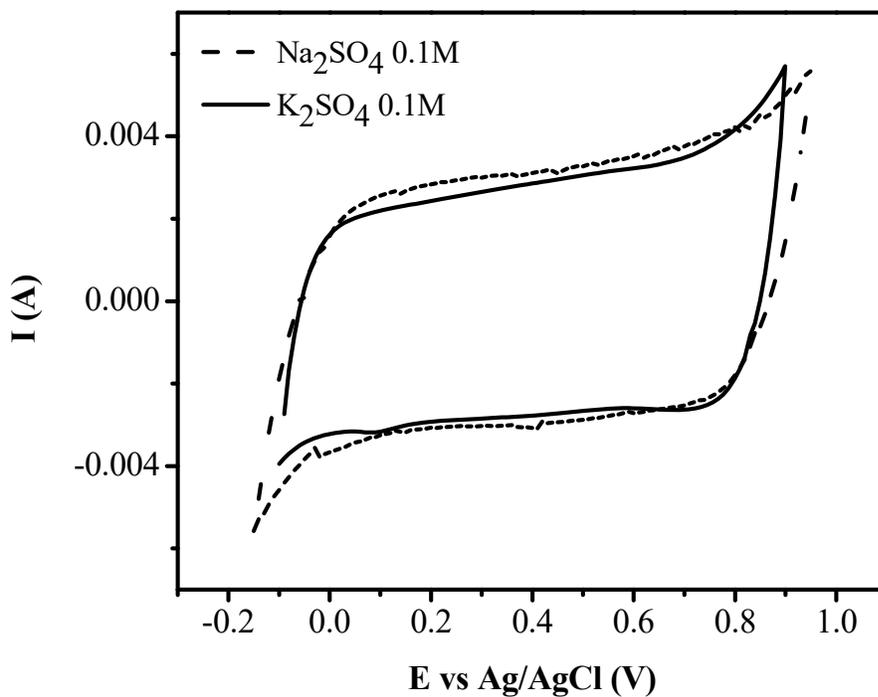


Figura 19. Voltamperometría cíclica para H-OMS-2 utilizando como electrolitos Na_2SO_4 0.1M y K_2SO_4 0.1M a una velocidad de 2 mV/s

Las voltamperometrías cíclicas de las muestras con los cationes insertados Co-OMS-2 y Ni-OMS-2, Figuras 20 y 21 respectivamente, obedecen un comportamiento capacitivo³ en los dos electrolitos probados.

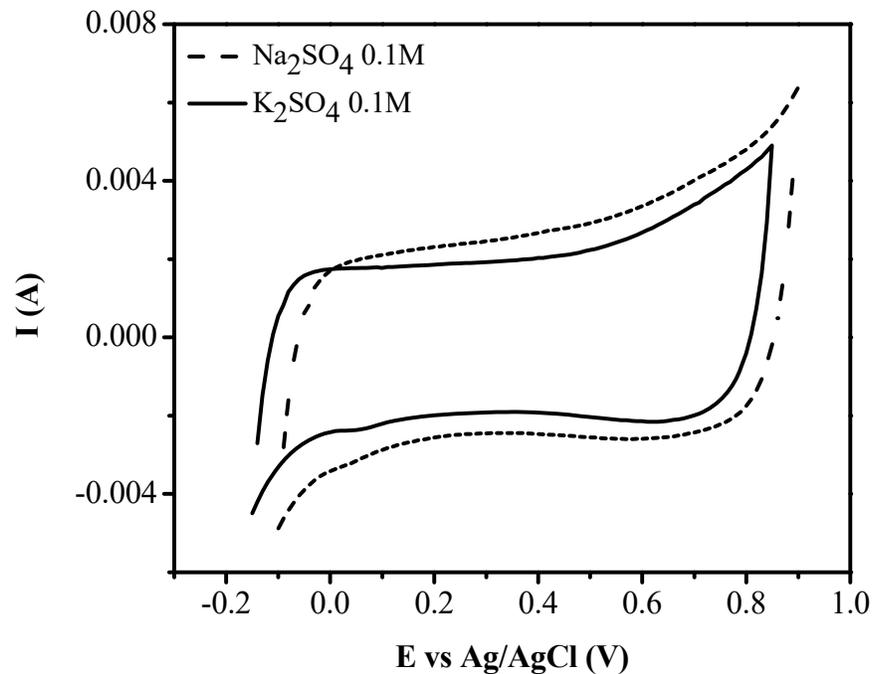


Figura 20. Voltamperometría cíclica para el Co-OMS-2 utilizando como electrolitos Na₂SO₄ 0.1M y K₂SO₄ 0.1M a una velocidad de 2 mV/s

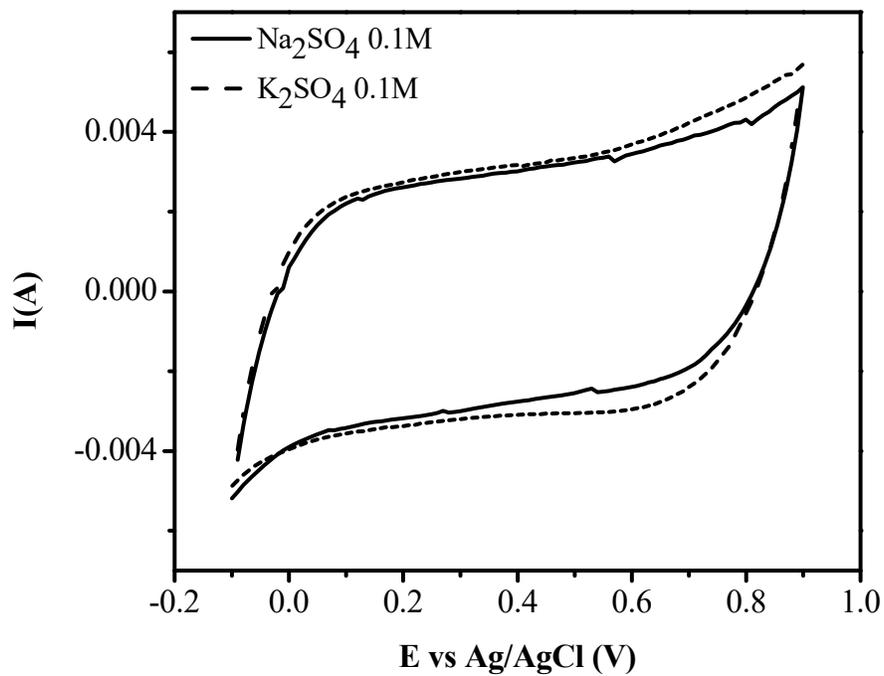


Figura 21. Voltamperometría cíclica para Ni-OMS-2 utilizando como electrolitos Na₂SO₄ 0.1M y K₂SO₄ 0.1M a una velocidad de 2 mV/s

El Ni-OMS-2 tiene una ventana de potencial de 1 V en ambos electrolitos, que se extiende desde 0.9 hasta -0.1 V, mientras que la ventana de potencial para el Co-OMS-2 va desde 0.9 hasta -0.1 V en Na₂SO₄ 0.1M y desde 0.85 a -0.15 V en K₂SO₄ 0.1M.

Todos los materiales presentaron voltamperogramas donde la señal asociada a la carga es la imagen en espejo de la señal de descarga, una característica del comportamiento capacitivo de un material; este comportamiento se presentó para los cuatro compuestos sintetizados en los dos electrolitos de prueba, siendo necesario comparar los valores de capacitancia obtenidos con la finalidad de determinar el efecto del electrolito de trabajo de cada muestra dentro de esta investigación. La Tabla 5, enlista los valores de capacitancia de las muestras para cada electrolito, en todos ellos la velocidad de barrido fue de 2 mV/s.

TABLA 5
CAPACITANCIA ESPECÍFICA CON DIFERENTES ELECTROLITOS A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 2 mV/s

| Muestra | Capacitancia (F/g) | |
|----------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | Na ₂ SO ₄ 0.1M | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| K-OMS-2 | 198 | 184 |
| H-OMS-2 | 155 | 138 |
| Co-OMS-2 | 122 | 126 |
| Ni-OMS-2 | 116 | 121 |

Para K-OMS-2 y H-OMS-2 los valores más altos de capacitancia correspondientes a 198 y 155 F/g respectivamente, se obtienen utilizando como electrolito Na₂SO₄ 0.1M, para el caso de Co-OMS-2 y Ni-OMS-2, los mayores valores de capacitancia se logran utilizando como electrolito de trabajo K₂SO₄ 0.1M, estos

valores son 126 y 121 F/g respectivamente. No se observa una relación entre las características de los cationes presentes en los electrolitos y los valores de capacitancia, Tabla 6, lo que sugiere que las respuestas capacitivas de los óxidos pueden deberse a la interacción de los iones con los materiales en estudio.

TABLA 6
RADIO IÓNICO, RADIO DE LA ESFERA DE HIDRATACIÓN Y CONDUCTIVIDAD DE LOS CATIONES DE LOS ELECTROLITOS EN ESTUDIO

| Cación | Radio iónico (Å) | Radio de la esfera de hidratación (Å) | Conductividad (cm ² /Ωmol) |
|-----------------|------------------|--|--|
| Na ⁺ | 0.95 | 3.58 | 50.1 |
| K ⁺ | 1.33 | 3.31 | 73.5 |

En los sistemas acuosos utilizados, la ventana de potencial utilizando una celda de tres electrodos se limita a aproximadamente 1V debido a la reacción de evolución de oxígeno en la parte anódica así como la reducción de Mn⁴⁺ y su posterior disolución en la parte catódica²⁰.

3.6 Efecto de la velocidad de barrido

Para determinar la velocidad de barrido a la que estos electrodos pueden trabajar manteniendo su comportamiento capacitivo, se probaron varias velocidades de barrido que van desde 2 hasta 20 mV/s. En las Figuras 22 y 23 se presentan las diferentes velocidades de barrido para el K-OMS-2 y H-OMS-2 utilizando Na₂SO₄ 0.1M como electrolito.

Para el K-OMS-2 así como el H-OMS-2 se observa que hasta una velocidad de 5 mV/s, el rectángulo característico de un comportamiento aceptablemente capacitivo para un material se mantiene³, mientras que, al incrementarse la velocidad de barrido por encima de 5 mV/s empieza la pérdida del comportamiento capacitivo por efectos de polarización del electrodo¹⁷.

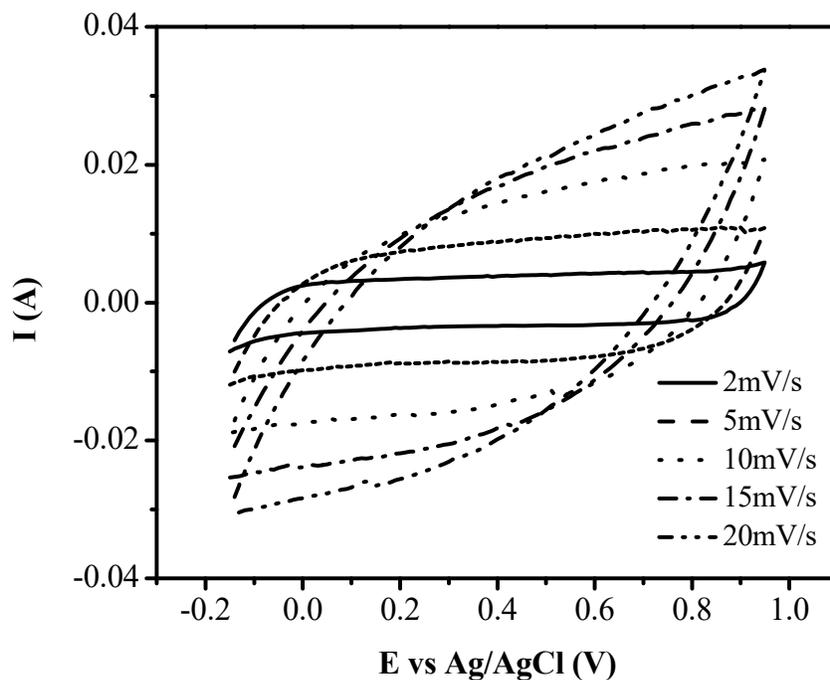


Figura 22. Voltamperometría cíclica de K-OMS-2 utilizando como electrolito Na_2SO_4 0.1M a diferentes velocidades de barrido

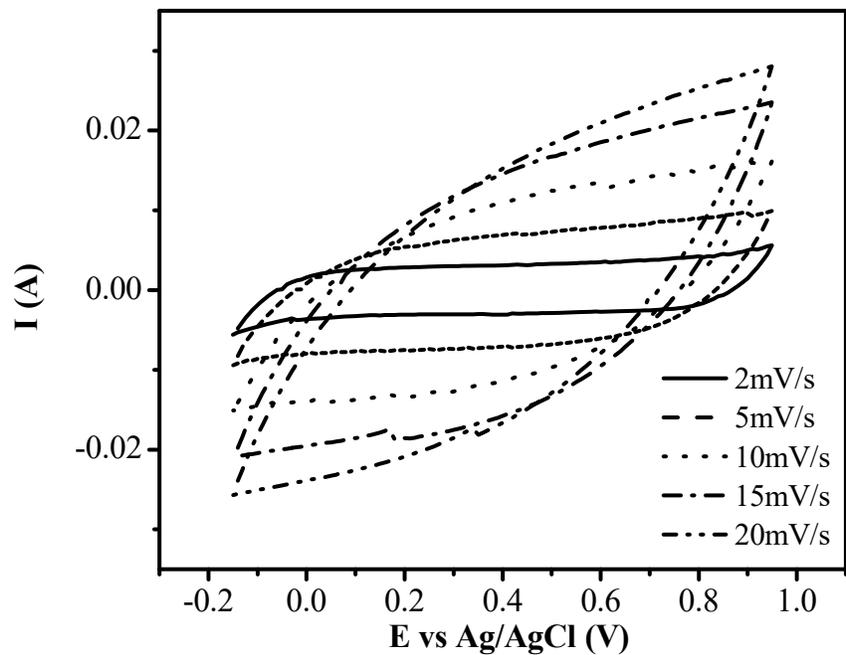


Figura 23. Voltamperometría cíclica de H-OMS-2 utilizando como electrolito Na_2SO_4 0.1M a diferentes velocidades de barrido

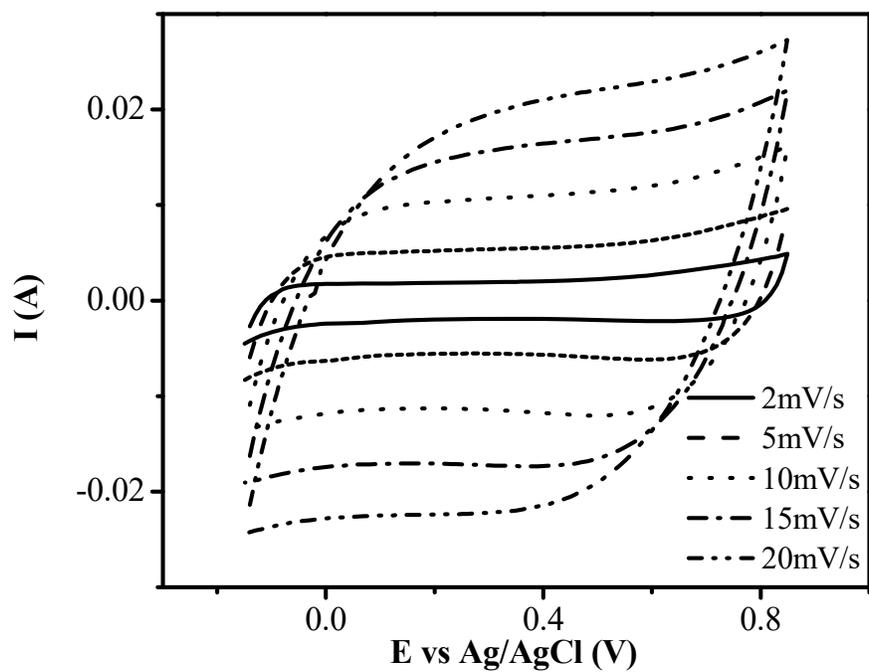


Figura 24. Voltamperometría cíclica de Co-OMS-2 utilizando como electrolito K_2SO_4 0.1M a diferentes velocidades de barrido

En el caso del Co-OMS-2, Figura 24, se observa un comportamiento capacitivo hasta una velocidad de 10 mV/s en K_2SO_4 0.1M como electrolito.

En la Figura 25, se presenta la voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido para Ni-OMS-2 utilizando K_2SO_4 0.1M como electrolito; la forma idealmente rectangular se mantiene hasta una velocidad de 5 mV/s.

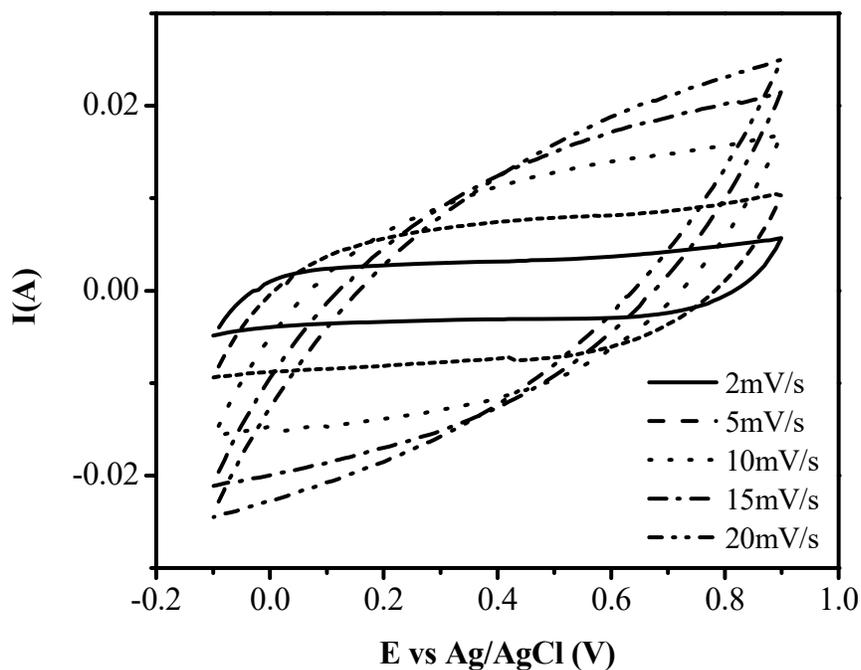


Figura 25. Voltamperometría cíclica de Ni-OMS-2 utilizando como electrolito K_2SO_4 0.1M a diferentes velocidades de barrido

Los valores de capacitancia a las diferentes velocidades de barrido seleccionadas se presentan en la Tabla 7, observando que en los cuatro materiales, los valores de capacitancia van disminuyendo conforme se incrementa la velocidad de barrido.

TABLA 7

CAPACITANCIA CON DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO

| Muestra | Electrolito | Capacitancia a diferentes velocidades de barrido (F/g) | | |
|----------|--------------------------------------|--|-----|-----|
| | | 2 | 5 | 10 |
| K-OMS-2 | Na ₂ SO ₄ 0.1M | 198 | 169 | - |
| H-OMS-2 | Na ₂ SO ₄ 0.1M | 155 | 122 | - |
| Co-OMS-2 | K ₂ SO ₄ 0.1M | 126 | 121 | 110 |
| Ni-OMS-2 | K ₂ SO ₄ 0.1M | 121 | 108 | - |

En el Co-OMS-2 la disminución de los valores de capacitancia conforme aumenta la velocidad de barrido es menor; además, el comportamiento capacitivo se mantiene a mayores velocidades, lo que sugiere que la inserción del Co²⁺ tanto en los túneles como en la estructura tiene influencia sobre el comportamiento que se observa a diferentes velocidades de barrido.

La pérdida del comportamiento capacitivo conforme aumenta la velocidad de barrido puede deberse a la polarización del electrodo, lo que impide que la carga o descarga se lleve a cabo completamente en la escala de tiempo establecida¹⁷. Además, la etapa reversible de transferencia de carga en los pseudocapacitores es afectada por la difusión de los iones a través de los poros y grietas¹⁷. Limitando de esta manera el total acceso a la superficie completa, dando como consecuencia una disminución en los valores de capacitancia y la no idealidad capacitiva del sistema.

Las condiciones óptimas seleccionadas para los cuatro materiales en este estudio así como los valores de capacitancia obtenidos se enlistan en la Tabla 8. Estas

condiciones fueron seleccionadas de acuerdo a los valores más elevados de capacitancia, dentro de una ventana de potencial y a una velocidad de barrido donde el material presentará un comportamiento para ser utilizado en un capacitor electroquímico.

TABLA 8
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA OBTENCIÓN DE CAPACITANCIA POR
MEDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

| Muestra | Capacitancia (F/g) | Ventana de potencial vs Ag/AgCl (V) | | ΔE (V) | Velocidad de barrido (mV/s) | Electrolito |
|----------------|-------------------------------|--|-------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| K-OMS-2 | 198 | 0.95 | -0.15 | 1.1 | 2 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| H-OMS-2 | 155 | 0.95 | -0.15 | 1.1 | 2 | Na ₂ SO ₄ 0.1M |
| Co-OMS-2 | 126 | 0.85 | -0.15 | 1.0 | 2 | K ₂ SO ₄ 0.1M |
| Ni-OMS-2 | 121 | 0.90 | -0.10 | 1.0 | 2 | K ₂ SO ₄ 0.1M |

El mayor valor de capacitancia se presenta para el K-OMS-2 que es la muestra original, este valor va disminuyendo conforme transcurren los tratamientos aplicados a la muestra, posiblemente debido a las modificaciones de la estructura y/o los cambios en los estados de oxidación del manganeso⁴⁸.

Si estos valores de capacitancia se comparan con los encontrados en literatura²¹ para óxidos de manganeso, los óxidos preparados en este trabajo se sitúan como materiales competitivos para su uso como electrodos en capacitores electroquímicos.

3.7 Relación entre capacitancia y análisis textural

En la Tabla 9 se presentan los valores de capacitancia obtenidos por medio de voltamperometría cíclica y del análisis textural de los materiales sintetizados.

TABLA 9

DATOS DE ANÁLISIS TEXTURAL Y CAPACITANCIA

| Muestra | Capacitancia (F/g) | Área superficial (m²/g) | Distribución del tamaño de poro (nm) | Tamaño promedio de poro (nm) | Área superficial externa (m²/g) |
|----------------|-------------------------------|---|---|---|---|
| K-OMS-2 | 198 | 312.7 | 4.87 | 3.89 | 127.2 |
| H-OMS-2 | 155 | 194.6 | 4.31 | 6.56 | 184.5 |
| Co-OMS-2 | 126 | 210.1 | 3.80 | 6.68 | 173.7 |
| Ni-OMS-2 | 121 | 188.3 | 3.81 | 7.16 | 171.6 |

Al comparar los datos de análisis textural y capacitancia no se observa ninguna relación entre ambos factores; el K-OMS-2 es el material con un área superficial externa menor y un tamaño promedio de poro menor en comparación con las muestras que recibieron un tratamiento posterior, sin embargo, el valor de capacitancia del K-OMS-2 es mayor al menos 40 F/g, este resultado sugiere la importancia de otro factor que pudiese ser el efecto de la microestructura en la respuesta electroquímica del material.

3.8 Influencia de la extracción del ion potasio y la inserción de Co²⁺ y Ni²⁺ en el comportamiento electroquímico

Los materiales sometidos a tratamiento para la extracción de K⁺ y posterior inserción de Co²⁺ y Ni²⁺ bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente presentan un comportamiento capacitivo, apoya la factibilidad de su uso como material de electrodo en capacitores electroquímicos.

Con respecto al material de partida, el K-OMS-2, estos materiales no presentan una mejora en el valor de capacitancia, lo que puede atribuirse a dos probables razones;

la primera es la importancia del potasio para mantener la estabilidad en la estructura⁴⁰ y la presencia de las cargas (III y IV) del manganeso⁴² y la segunda razón puede deberse a la modificación de la microestructura debida al tratamiento para la extracción e inserción de los cationes⁵⁰.

Se observó que el Co-OMS-2 es el material que puede trabajar a mayores velocidades de barrido, hasta 10 mV/s, manteniendo su comportamiento capacitivo. La respuesta del Co-OMS-2 se puede atribuir al catión insertado, o bien, a la microestructura que presenta este material en particular.

3.9 Ciclos de carga y descarga

Para observar el comportamiento de los materiales, conforme transcurre el ciclado del material; se analizaron los electrodos preparados en función de los ciclos de carga y descarga a corriente constante.

Para el K-OMS-2 se llevaron a cabo 500 ciclos, Figura 26, observándose un comportamiento similar al mostrado por los capacitores de doble capa³⁴. Se percibe una ligera desviación de la linealidad durante la carga del material como resultado de procesos pseudofaradaicos que ocurren en el óxido³⁴; este comportamiento se presenta durante todo el ciclado.

Al ocurrir el cambio de la carga a la descarga del K-OMS-2 y viceversa se observa una separación entre las señales debida a una caída óhmica³. Los valores de caída óhmica son 88, 94 y 91.1 mV para los ciclos 4, 280 y 455 respectivamente; como

se observa, no se presenta un incremento significativo a través del ciclado. Al comparar estos valores de caída óhmica con los datos reportados en literatura se encuentra que están dentro del intervalo reportado en literatura^{34,51,52} para óxido de manganeso utilizado como material de electrodo en capacitores electroquímicos.

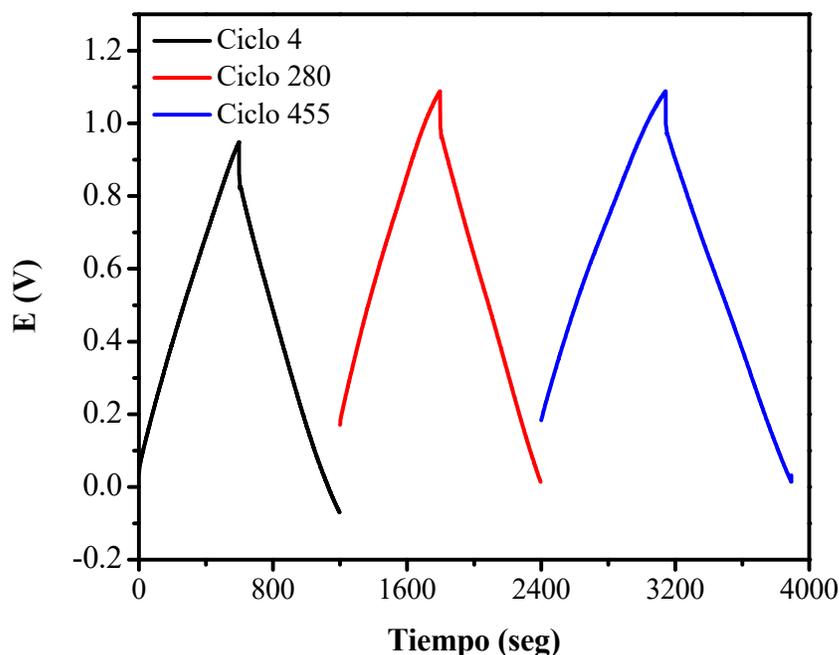


Figura 26. Ciclos de carga/descarga para K-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA

Para el H-OMS-2, figura 27, los ciclos de carga y descarga son característicos de un comportamiento pseudocapacitivo del material a través de todo su ciclado³⁴. La presencia de la caída óhmica al cambiar de la carga a la descarga y viceversa es evidente; Los valores son 63, 73 y 69 mV en el ciclo 4, 100 y 200 respectivamente, estos valores son menores en comparación con K-OMS-2, lo que sugiere una menor resistencia interna del material. No se aprecia una evolución en los valores de caída óhmica al llevar a cabo el ciclado.

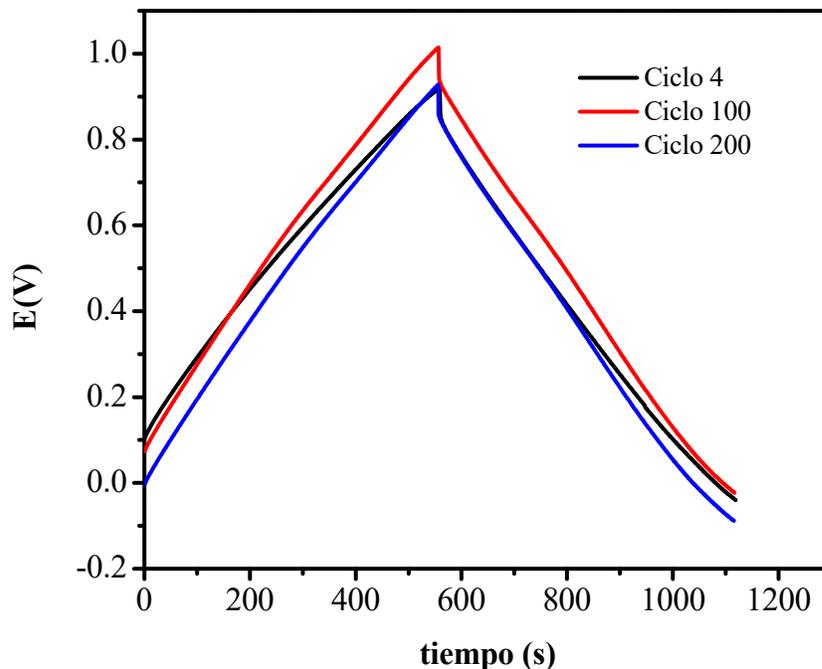


Figura 27. Ciclos de carga/descarga para H-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA

En el caso del Co-OMS-2 y Ni-OMS-2, Figuras 28 y 29 respectivamente, el ciclado se llevó a cabo hasta 200 ciclos, y en ambos casos se observa un comportamiento pseudocapacitivo típico a través de todo el ciclado del material³⁴. Para Co-OMS-2 los valores de caída óhmica son 59, 74 y 73 mV en los ciclos 4, 81 y 180 respectivamente. En Ni-OMS-2 las caídas óhmicas registradas son 108, 122 y 116 mV en los ciclos 4, 96 y 196 respectivamente. En Co-OMS-2 la caída óhmica es menor que la muestra de partida, se observa un aumento en la caída óhmica en los primeros 100 ciclos; este valor permanece constante hasta los 200 ciclos. Para Ni-OMS-2 los valores de caída óhmica indican una mayor resistencia interna en el material con respecto al K-OMS-2, sin embargo, estos valores se mantienen en el rango de lo reportado previamente⁵². Conforme transcurre el ciclado los valores de caída óhmica son sustancialmente iguales.

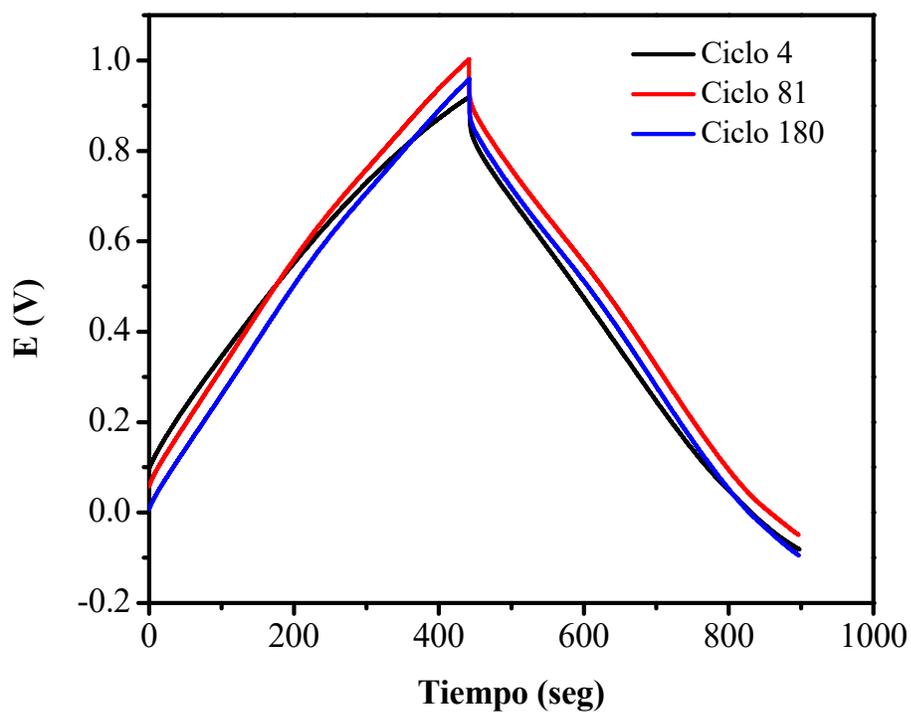


Figura 28. Ciclos de carga/descarga para Co-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA

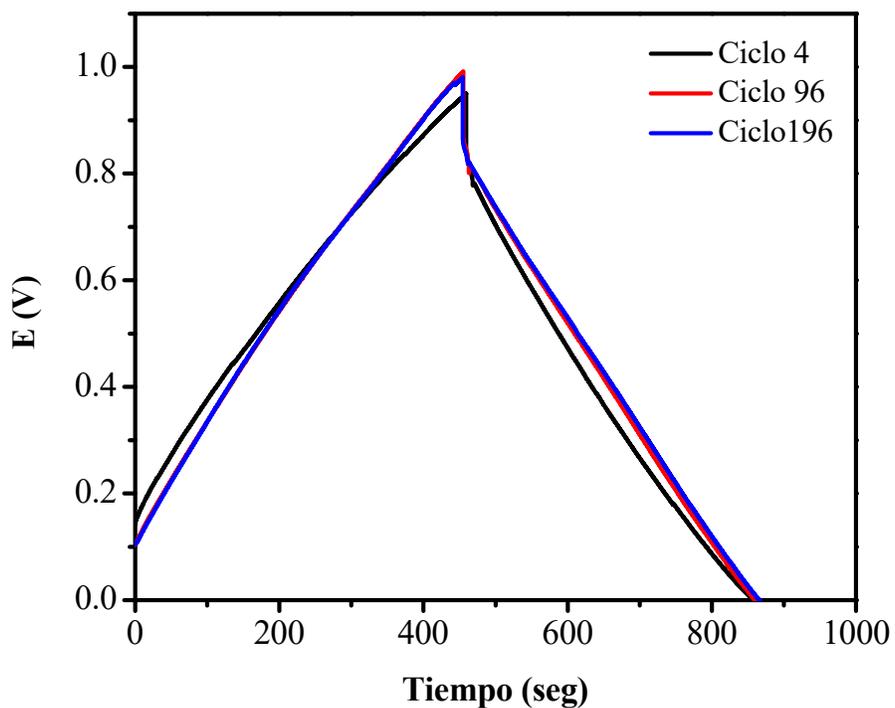


Figura 29. Ciclos de carga/descarga para Ni-OMS-2 a una corriente constante de 3 mA

Los tiempos de carga y descarga a corriente constante, la corriente impuesta y la capacitancia obtenida de las cuatro muestras se enlistan en la Tabla 10.

TABLA 10
CICLOS DE CARGA Y DESCARGA

| Muestra | Corriente (mA) | Tiempo de carga (s) | Tiempo de descarga (s) | Capacitancia (No. Ciclos) (F/g) | | |
|----------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|--|-----------|-----------|
| K-OMS-2 | 3 | 600 | 600 | 155 (4) | 154 (280) | 156 (455) |
| H-OMS-2 | 3 | 560 | 560 | 152 (4) | 131 (100) | 133 (200) |
| Co-OMS-2 | 3 | 445 | 445 | 122 (4) | 106 (81) | 105 (180) |
| Ni-OMS-2 | 3 | 460 | 460 | 124 (4) | 113 (96) | 115 (196) |

En igualdad de corriente impuesta, el Co-OMS-2 presenta el menor tiempo de carga y descarga del material. El K-OMS-2 posee la mayor capacitancia, pero el tiempo que tarda en cargarse y descargarse es mayor en comparación a las muestras que recibieron tratamiento ácido.

Para el caso del K-OMS-2 la capacitancia se mantiene a través de los ciclos de carga y descarga, con respecto a las muestras tratadas para la extracción e inserción de cationes, se presenta una disminución en los valores de capacitancia del material alrededor de los 100 primeros ciclos con respecto a la capacitancia obtenida en el ciclo 4, sin embargo al continuar ciclando el material, la capacitancia se mantiene constante. La pérdida en los valores de capacitancia pueden deberse a factores como la preparación del material, falta en la estabilidad del compuesto o bien, a la pérdida parcial del material activo del electrodo debido a que los valores de potencial en la parte catódica generaron la reducción del Mn(IV) a Mn(II) con su posterior disolución²⁰.

En el caso del K-OMS-2 la capacitancia se mantiene a través del ciclado, lo que demuestra que durante la carga y descarga a corriente constante la ventana de potencial seleccionada no contribuye con cambios estructurales o microestructurales en el material activo¹⁷.

3.10 Capacitancia por voltamperometría cíclica vs ciclos de carga y descarga a corriente constante

En la Tabla 11, se comparan las capacitancias de los materiales estimadas a partir voltamperometría cíclica y por ciclos de carga y descarga a corriente constante.

TABLA 11

COMPARACIÓN ENTRA LA CAPACITANCIA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y POR CICLOS DE CARGA Y DESCARGA A CORRIENTE CONSTANTE

| Material | Capacitancia (F/g) | |
|-----------------|---------------------------------|--|
| | Voltamperometría cíclica | Ciclos de carga y descarga a corriente constante (3 mA) |
| K-OMS-2 | 198 | 155 |
| H-OMS-2 | 155 | 152 |
| Co-OMS-2 | 126 | 122 |
| Ni-OMS-2 | 121 | 124 |

Los valores de capacitancia obtenidos por ambas técnicas son similares. Además de corroborar los valores de capacitancia aplicando ambas técnicas, se obtiene información de utilidad para conocer el comportamiento del material.

La técnica de voltamperometría cíclica, permite además de obtener el valor de capacitancia del material, determinar en qué rango de potencial el material puede trabajar sin sufrir procesos faradaicos que afecten el comportamiento capacitivo, determinando así la ventana de potencial en la cual los compuestos pueden trabajar como capacitores electroquímicos.

La carga y descarga a corriente constante de un capacitor electroquímico es el procedimiento preferencial en lo que a su operación se refiere, en parte porque su sistema eléctrico de control es sencillo³, además de que permite estimar los valores de capacitancia por esta técnica, se genera información sobre la estabilidad del material y el tiempo que el sistema tarda en cargarse y descargarse, lo que es necesario para designar un uso específico al capacitor electroquímico.

En este trabajo se prepararon y caracterizaron cuatro especies a base de MnO_2 bajo condiciones suaves de reacción para su uso como material de electrodo en capacitores electroquímicos.

El K-OMS-2 preparado por medio una reacción libre de solvente a baja temperatura presentó una estructura tipo criptomelano tetragonal de acuerdo a su análisis por difracción de rayos X, al realizar este análisis a las muestras H-OMS-2, Co-OMS-2 y Ni-OMS-2 sintetizadas a partir del K-OMS-2 por medio de reacciones de extracción del ion potasio e inserción de los iones cobalto y níquel, se presenta el mismo patrón estándar de difracción, esto sugiere que las reacciones llevadas a cabo son de tipo topotácticas⁴⁸.

Por medio del análisis químico se confirma la disminución de la cantidad de potasio de la muestra original así como la inserción de los iones cobalto y níquel; confirmando que el tipo de reacción por medio de la cual se llevó a cabo la extracción e inserción de iones es topotáctica⁴⁸.

El análisis textural de las muestras sitúa a las estructuras como mesoporosas⁴⁹ y sus áreas superficiales por encima de los 100 m²/g. Al observar los valores de capacitancia obtenidos por voltamperometría cíclica no se observa una relación entre los valores del análisis textural y los valores de capacitancias.

La inserción de los iones cobalto y níquel no generaron una mejora en los valores de capacitancia del material; lo que sugiere la importancia de otros factores tales como la microestructura de los materiales y del ion potasio presente en los túneles del material⁴².

Las velocidades de barrido del material para K-OMS-2, H-OMS-2 y Ni-OMS-2 manteniendo una respuesta capacitiva se mantienen hasta 5 mV/s, en el caso del Co-OMS-2 la velocidad de barrido puede extenderse hasta 10 mV/s, sugiriendo que este comportamiento se debe al ion cobalto o bien, a la estructura resultante por la inserción de cobalto. En todos los materiales se aprecia una disminución en los valores de capacitancia conforme aumenta la velocidad de barrido debida a la polarización del electrodo¹⁷.

Para el caso de los ciclos de carga y descarga; los valores de tiempo de carga y descarga son menores para las muestras que recibieron tratamiento para la extracción e inserción de iones, posiblemente por la influencia de los cationes en el material o bien, una modificación estructural debida al tratamiento recibido, sin embargo, en estas tres muestras los valores de capacitancia sufrieron una disminución al iniciar el ciclado para posteriormente estabilizarse, mientras que, en la muestra original, el K-OMS-2, el valor de capacitancia se mantiene casi constante durante todo su ciclado, sugiriendo una mayor estabilidad electroquímica con respecto a los demás materiales sintetizados.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- Se preparó el K-OMS-2 por una síntesis libre de solvente a baja temperatura. A partir de este material, se sintetizó el H-OMS-2 por una extracción del ion potasio en condiciones ácidas. Mediante una inserción química de cobalto y níquel en medio acuoso se obtuvieron el Co-OMS-2 y Ni-OMS-2 respectivamente.
- Por difracción de rayos X se confirmó la presencia de criptomelano tetragonal para las cuatro muestras; se observa la misma estructura en las muestras que recibieron un tratamiento posterior, sugiriendo que el tipo de reacción para estas especies es una inserción y extracción topotáctica.
- El análisis textural mostró que las cuatro muestras presentan estructuras mesoporosas, con áreas superficiales mayores a 100 m²/g. No se encontró una relación entre área superficial, tamaño de poro y los valores de capacitancia.
- La composición química evaluada por EAA mostró una disminución del ion potasio con el tratamiento ácido, esta disminución continúa también al insertar

los cationes cobalto y níquel, lo que evidencia la presencia de un intercambio iónico.

- Se encontró que la cantidad insertada de Co^{2+} y Ni^{2+} es mayor que la cantidad de potasio extraída, lo que sugiere que además de insertarse estos cationes en los túneles también se encuentran presentes en la red de MnO_6 .
- Para las cuatro muestras, el análisis térmico por DTA/TGA presenta tres pérdidas de peso de acuerdo con la desorción de agua fisisorbida, con la desorción de agua químisorbida y con la pérdida de oxígeno de la red de MnO_6 .
- Los voltamperogramas de los cuatro materiales muestran un comportamiento capacitivo con los electrolitos utilizados en este estudio. Para el K-OMS-2 y el H-OMS-2, el electrolito utilizado fue Na_2SO_4 0.1M, mientras que para Co-OMS-2 y Ni-OMS-2 el electrolito fue K_2SO_4 0.1M.
- El comportamiento capacitivo por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido muestra que el K-OMS-2, H-OMS-2 y Ni-OMS-2 mantienen la idealidad capacitiva hasta 5 mV/s; mientras que en el caso del Co-OMS-2 su comportamiento capacitivo se observa hasta los 10 mV/s. Los cuatro valores de capacitancia van disminuyendo conforme aumenta la velocidad de barrido.

- En el caso de los ciclos de carga y descarga a corriente constante, las cuatro muestras presentan un comportamiento pseudocapacitivo durante el ciclado del material.
- Para los materiales que recibieron tratamiento ácido, el tiempo de carga y descarga es menor en comparación con K-OMS-2. Los valores de capacitancia obtenidos por esta técnica indican para H-OMS-2, Ni-OMS-2 y Co-OMS-2 valores iguales de capacitancia si se comparan con los de voltamperometría cíclica, mientras que para K-OMS-2 el valor disminuye.
- En el transcurso de todo el ciclado del material, el K-OMS-2 mantiene el mismo valor de capacitancia, mientras que en los demás materiales disminuye su capacitancia en los primeros 100 ciclos y posteriormente se mantiene constante.
- La caída óhmica observada en los cuatro materiales se puede explicar por la resistencia interna de los materiales. La caída óhmica observada, se encuentra dentro de los valores que presenta el MnO_2 utilizado en estudios de capacitores electroquímicos.

RECOMENDACIONES

- Es necesario incrementar el ciclado por encima de los 1000 ciclos de carga y descarga a corriente constante para observar la estabilidad de los compuestos y poder determinar su tiempo de vida útil y posible aplicación.
- Se sugiere estudiar los materiales después de someterlos al estudio de ciclado, con la finalidad de observar los cambios estructurales que pudieran explicar su comportamiento electroquímico.
- Se recomienda complementar este trabajo con un estudio de microscopía electrónica de transmisión para determinar la cristalinidad, tamaño y morfología de las partículas.
- Dar seguimiento al estado de oxidación promedio para conocer su influencia tanto en la inserción-extracción como sobre el comportamiento capacitivo de los materiales.
- Se propone estudiar el efecto de la diferencia de cargas de los iones en la extracción e inserción, así como también el efecto de las esferas de solvatación en el proceso.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Basic Research Needs for Electrical Energy Storage. Report of the Basic Energy Science Workshop on Electrical Energy Storage April 2-4, 2007.
- ² M. Winter, R. J. Brod. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.*, 104, 4245-4269 (2004).
- ³ B. Conway. *Electrochemical Supercapacitors; Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/ Plenum Publishers.1999.
- ⁴ V. R. Subramanian, S. Devan, R. E. White. An approximate solution for a Pseudocapacitor. *J. Power Sources*, 135, 361-367 (2004).
- ⁵ J. Jiang, A. Kucernak. Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization. *Electrochim. Acta.*, 47, 2381-2386 (2004).
- ⁶ J. Chang, W. Tsai. Material Characterization and Electrochemical of Hydrous Manganese Oxide Electrodes Electrochemical Pseudocapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1333-A1338 (2003).
- ⁷ K. Shukla, S. Sampath, K. Vijayamohan. Electrochemical Supercapacitors: Energy Storage Beyond Batteries. *Curr. Sci.*, 79, 1656-1661 (2000).
- ⁸ B. Conway. *Electrochemical Capacitors; Their Nature, Function and Applications*. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>. Último acceso: 07/08/08, 5:30pm.
- ⁹ S. Pang, M. Anderson, T. Chapman. Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 444-450 (2000).
- ¹⁰ A. Burke. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources.*, 91, 37-50 (2000).

-
- ¹¹ M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem Mater.*, 16, 3184-3190 (2004)
- ¹² R. Reddy, R. Reddy. Synthesis and Electrochemical Characterization of Amorphous MnO₂ Electrochemical Capacitor Electrode Material. *J. Power Sources.*, 132, 315–320 (2004).
- ¹³ D. Sherson, A. Palencsar. Batteries and Electrochemical Capacitors. *The Electrochemical Society Interface*, 15, 17-22 (2006).
- ¹⁴ http://www.ionixpower.com/electrochemical_capacitors.htm. Último acceso 23/09/08, 7:26pm.
- ¹⁵ R. Reddy, R. Reddy. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 124, 330-337 (2003).
- ¹⁶ J. Long. Electrochemical Capacitors emPOWERING the 21st Century. *Electrochemical Society Interface*, 17, 33 (2008).
- ¹⁷ M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem. Mater.*, 14, 3946-3953 (2002).
- ¹⁸ M. Nakayama, A. Tanaka, Y. Sato, T. Tonosaki, K. Ogura. Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties. *Langmuir*, 21, 5907-5913 (2005).
- ¹⁹ H. Y. Lee and J. B. Goodenough. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *J. Solid State Chem.*, 144, 220-223 (1999).
- ²⁰ D. Bélanger, T. Brousse, J. Long. Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors. *Electrochemical Society Interface.*, 17, 49-52 (2008).

-
- ²¹ T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (12) A2171-A2180 (2006).
- ²² T. Brousse and D. Bélanger, A Hybrid Fe₃O₄-MnO₂ Capacitor in Mild Aqueous Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, A244-A248 (2003).
- ²³ H. Y. Lee, V. Manivannan, and J. B. Goodenough. Electrochemical capacitors with KCl electrolyte. *C. R. Acad. Sci., Paris, t2, Série II c*, 2, 565-577 (1999).
- ²⁴ H. Y. Lee, S. W. Kim, and H. Y. Lee. Expansion of Active Site Area and Improvement of Kinetic Reversibility in Electrochemical Pseudocapacitor Electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, A19-A22 (2001).
- ²⁵ Y. U. Jeong and A. Manthiram. Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitor with Neutral Electrolytes *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1419-A1422 (2002).
- ²⁶ M. S. Hong, S. H. Lee, and S. W. Kim. Use of KCl Aqueous Electrolytes for 2V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A227-A230 (2002).
- ²⁷ H. Kim and B. N. Popov. Synthesis and Characterization of MnO₂-Based Mixed Oxides as Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 150, D56-D62 (2003).
- ²⁸ D. Jones, E. Wortham, J. Rozière, F. Favier, J. L. Pascal, and L. Monconduit. Manganese oxide nanocomposites: preparation and some electrochemical properties. *J. Phys. Chem. Solids*, 65, 235-239 (2004).

-
- ²⁹ Y. K. Zhou, B. L. He, F. B. Zhang, and H. L. Li. Hydrous manganese oxide/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 8, 482-487 (2004).
- ³⁰ E. Raymundo-Pinero, V. Khomenko, E. Frackowiak, and F. Béguin. Performance of Manganese Oxide/CNTs composites as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 152, A229-A235 (2005).
- ³¹ X. Wang, X. Wang, W. Huang, P. J. Sebastian, and S. Gamba. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays. *J. Power Sources*, 140, 211-215 (2005).
- ³² M. Deng, B. Yang, Z. Zhang, and Y. Hu. Studies on CNTs-MnO₂ nanocomposite for supercapacitors. *J. Mater. Sci.*, 40, 1017-1018 (2005).
- ³³ L. Athouel, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Belanger, T. Brousse. Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte. *J. Phys. Chem. C*, 112, 7270-7277 (2008).
- ³⁴ T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Bélanger. Nanostructured Transition Metal Oxides for Aqueous Hybrid Electrochemical Supercapacitors. *Appl. Phys.*, A82, 599-606 (2006).
- ³⁵ E. Macheaux, T. Brousse, D. Belanger, D. Guyomard. Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides. *J. Power Sources*, 165, 651-655 (2007).
- ³⁶ X. Shen, Y. Ding, J. Liu, K. Laubernds, R. Zerger, M. Polverejan, Y. Son, M. Aindow, S. Suib. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS) Nanowires with a 2x3 Tunnel Structure, *Chem. Mater.*, 16, 5327-5335 (2004).

-
- ³⁷ R. DeGuzman, Y. Shen, E. Neth, S. Suib, C. O'Young, S. Levine, J. Newsam. Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure. *Chem. Mater.*, 6, 815-821 (1994).
- ³⁸ L. Li, D King. Synthesis and Characterization of Silver Hollandite and Its Application in Emission Control. *Chem. Mater.*, 17, 4335-4343 (2005).
- ³⁹ W. Li, J. Yuan, S. Gomez-Mower, S. Sithambaram, S. Suib. Synthesis of Single Crystal Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS) Nanostructures with Tunable Tunnels and Shapes. *J. Phys. Chem.*, 110, 3066-3070 (2006).
- ⁴⁰ S. Ching, J. Roark. Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane. *Chem. Mater.*, 9, 750-754 (1997).
- ⁴¹ Y. Ding, X. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V. Mark, B. Crisostomo, S. Suib, M. Aindow. Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method. *Chem. Mater.*, 17, 5382-5389 (2005).
- ⁴² X. Chen, Y. Shen, S. Suib, C. Young. Characterization of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (M-OMS-2) Materials with Different Metal Cation Dopants. *Chem. Mater.*, 14, 940-948 (2002).
- ⁴³ D. Walanda, G. Lawrance, S. Donne. Hydrothermal MnO₂: Synthesis, Structure, Morphology and Discharge Performance. *J. Power Sources.*, 139, 325-341 (2005).
- ⁴⁴ Q. Zhang, J. Luo, E. Vilen, S. Suib. Synthesis of Cryptomelane-Type Manganese Oxides by Microwave Heating. *Chem. Mater.*, 9, 2090-2095 (1997).
- ⁴⁵ J. Liu, Y. Son, J. Cai, X. Shen, S. Suib, M. Aindow. Size Control, Metal Substitution, and Catalytic Application of Cryptomelane Nanomaterials Prepared Using Cross-linking Reagents. *Chem. Mater.*, 16, 276-285 (2004).

-
- ⁴⁶ S. Kim, S. Kim, S. Oh. Preparation of Layered MnO₂ via Thermal Decomposition of KMnO₄ and Its Electrochemical Characterizations. *Chem. Mater.*, 11, 557-563 (1999).
- ⁴⁷ J. Liu, V. Makwana, J. Cai, S. Suib, M. Aindow. Effects of Alkali Metal and Ammonium Cation Templates on Nanofibrous Cryptomelane-type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2). *J. Phys. Chem. B*, 107, 9185-9194 (2007).
- ⁴⁸ Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi. Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase. *Chem. Mater.*, 7, 148-153 (1995).
- ⁴⁹ <http://goldbook.iupac.org/M03853.html>. Última consulta: 06/09/08. 2:48 pm.
- ⁵⁰ Z. Liu, K. Ooi. Preparation and Alkali-Metal Ion Extraction/Insertion Reactions with Nanofibrous Manganese Oxide Having 2 x 4 Tunnel Structure. *Chem. Mater.*, 15, 3696-3703 (2003).
- ⁵¹ C. Hu, T. Tsou. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. *Electrochemistry Communications*, 4, 105-109 (2002).
- ⁵² C. Jeng-Kuei, T. Wen-Ta. Microstructure and pseudocapacitive performance of anodically deposited manganese oxide with various heat-treatments. *Journal of the Electrochemical Society*, 152, A2063-A2068 (2005).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Claudia Ramírez Castro

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS
MESOPOROSAS TIPO M-OMS-2 PARA SU USO POTENCIAL EN
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Campo de estudio: Química de los Materiales

Biografía:

Datos personales: Nacido en Jalisco, el 27 de marzo de 1983, hija de Fernando Iram Ramírez Osuna y María Guadalupe Castro Torres.

Educación: Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido de Licenciado en Química Industrial en Agosto de 2006.

Experiencia profesional: Prácticas profesionales en la empresa Metalizados de Alta Tecnología en el área calidad. Químico investigador desde 2006 a la fecha.