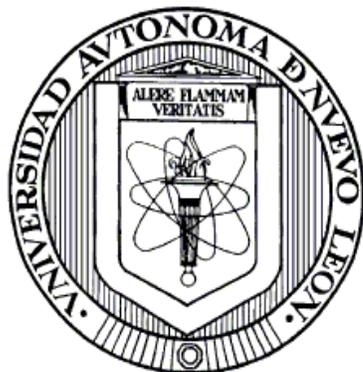


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DESARROLLO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS A PARTIR DE
MICELAS CON USO POTENCIAL COMO ELECTRODOS EN
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Por

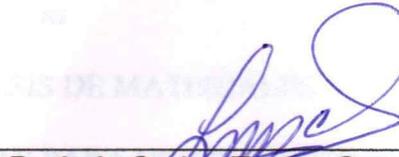
RAÚL LUCIO PORTO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
QUÍMICA DE LOS MATERIALES

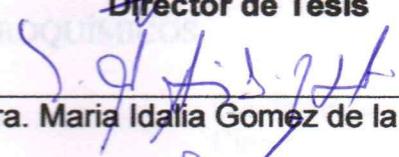
DICIEMBRE, 2007

DESARROLLO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS A PARTIR DE
MICELAS CON USO POTENCIAL COMO ELECTRODOS EN
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

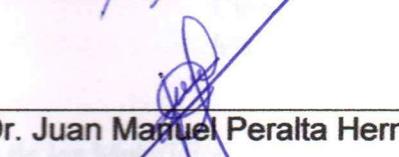
Aprobación de la tesis:



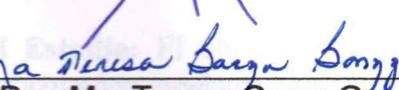
Dr. Luis Carlos Torres González
Director de Tesis



Dra. Maria Idalia Gomez de la Fuente



Dr. Juan Manuel Peralta Hernandez



Dra. Ma. Teresa Garza Gonzalez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Nombre: Lucio Porto Raúl

Fecha de Graduación: Diciembre, 2007

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SINTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

DIRIGIDA POR MICELAS PARA USO POTENCIAL COMO ELECTRODOS EN
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Número de páginas: 116

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: El objetivo de este estudio fue la obtención de materiales nanoestructurados mediante la síntesis dirigida por micelas de óxidos de Mn, Fe y V para la preparación de electrodos en capacitores electroquímicos. La caracterización estructural de los óxidos se llevó a cabo por microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X y análisis textural. La caracterización electroquímica se realizó por medio de voltametría cíclica y cronopotenciometría, utilizando un arreglo de celda de dos electrodos (Swagelok).

Contribuciones y Conclusiones: Se lograron obtener óxidos nanoestructurados de Mn, Fe y V con comportamiento pseudocapacitivo, incluso a altas velocidades de barrido. La capacitancia específica de los óxidos es estable.

FIRMA DEL DIRECTOR: _____



AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de llegar a esta etapa de mi vida.

Con un profundo agradecimiento se nombran a las siguientes personas que colaboraron en la realización de este proyecto.

- **Dr. Jorge Luis Hernández (FCB).**
- **Dra. Anabel Álvarez Méndez (FCQ).**
- **M.C. José F. Islas Cisneros (ITESM).**
- **LQI. Maria de Lourdes Maya Treviño (FCQ).**
- **LCQ. Ramón Fernando Trasviña Barriga (ITESM).**
- **LCQ. Sigifredo Sánchez Carrera (ITESM).**
- **LCQ. Victor Agmo Hernández (ITESM).**

A mi asesor de tesis.

- **Dr. Luis Carlos Torres González (FCQ).**

Al jefe de laboratorio de investigación del vidrio.

- **Dr. Eduardo Sánchez Cervantes (FCQ).**

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas por la beca otorgada para realizar mis estudios.

Agradezco a mi familia por el apoyo brindado y a mis profesores por las enseñanzas que dejaron en mí.

DEDICATORIA

El presente proyecto de investigación está dedicado a Dios, Cristo, a mis Padres Raúl y Alicia a mi a hermano Alex, a Daisy y al pequeño Sebastián.

De igual forma la presente investigación va dedicada para esos personajes que infundieron en mi un amor por la ciencia, para esos hombres que desafiaron lo desconocido y se atrevieron a remar contra la corriente, a los que libraron a la humanidad de la ignorancia, la superstición, la irracionalidad, para ellos: Albert Einstein, Stephen Hawking, Carl Sagan, Isaac Newton, Galileo Galilei, Nicolás Copérnico, Johannes Kepler, James Watson, Francis Crick, Marie Curie, Luis Pasteur, Niels Bohr, Werner Heisenberg, en general para todos aquellos que dedicaron, dedican o dedicarán su vida a la ciencia, sí, para los que encendieron una luz en la oscuridad.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.....	4
1.1.1. Capacitores Electroquímicos.....	5
1.1.2. Capacitores Electroquímicos de doble capa eléctrica.....	6
1.1.3. Capacitores Electroquímicos con Pseudocapacitancia.....	11
1.2. Nanomateriales.....	15
1.2.1. Síntesis de Nanopartículas Dirigida por Micelas.....	17
2 materiales y métodos.....	25
2.1. Síntesis de los Óxidos de Manganeso, Hierro y Vanadio.....	25
2.1.1. Síntesis de MnO_2	25
2.1.2. Síntesis de Fe_2O_3	26
2.1.3. Síntesis de V_2O_5	26
2.2. Caracterización de las Nanopartículas.....	27
2.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	27
2.2.2. Espectrometría de Infrarrojo.....	28
2.2.3. Difracción de Rayos X.....	29
2.2.4. Análisis Textural.....	30
2.3. Caracterización Electroquímica.....	36
2.3.1. Preparación de los Electroodos.....	37
2.3.2. Voltamperometría Cíclica.....	37
2.3.3. Carga-Descarga Galvanostática.....	40
3 resultados y discusión.....	43
3.1. Óxidos de Manganeso.....	43
3.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	43
3.1.2. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR).....	46
3.1.3. Difracción de Rayos X (XRD).....	50
3.1.4. Análisis Textural.....	53
3.1.5. Caracterización Electroquímica.....	56
3.2. Óxidos de Hierro.....	64

3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	64
3.2.2. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR).	65
3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	67
3.2.4. Análisis Textural.....	69
3.2.5. Caracterización Electroquímica.....	71
3.3. Óxidos de Vanadio	82
3.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión	82
3.3.2. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR).	83
3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	85
3.3.4. Análisis Textural.....	87
3.3.5. Caracterización Electroquímica.....	89
4 Conclusiones.....	96
4.1. Conclusiones	96
4.1.1. Óxidos de Manganeso	96
4.1.2. Óxidos de Hierro	97

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. CAPACITANCIA ESPECÍFICA DE ELECTRODOS DE CARBONO.....	10
2. CAPACITANCIA ESPECÍFICA DE ÓXIDOS METÁLICOS.....	15
3. CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA MnO_2	26
4. CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA Fe_2O_3	26
5. CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA V_2O_3	27
6. ANÁLISIS TEXTURAL DE ÓXIDOS DE MANGANESO	55
7. CAPACITANCIA ESPECÍFICA DE MnO_2	56
8. ANÁLISIS TEXTURAL DE ÓXIDOS DE HIERRO	71
9. CAPACITANCIA ESPECÍFICA A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO	73
10. CAPACITANCIA ESPECÍFICA A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO	75
11. CAPACITANCIA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y CRONOPONTEIOMETRÍA (X2-C)	79
12. TAMAÑO DE IONES.....	81
13. ANÁLISIS TEXTURAL DE LOS ÓXIDOS DE VANADIO	89
14. CAPACITANCIA ESPECÍFICA DEL ÓXIDO DE VANADIO EN DIFERENTES ELECTROLITOS.....	91
15. CAPACITANCIA EN FUNCIÓN DEL LAVADO DE V_2O_5	92

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Gráfica de Ragone	2
2. Esquema de un Capacitor	5
3. Esquema de la Doble Capa Eléctrica.	7
4. Esquema de un SC de doble capa eléctrica.	7
5. Mecanismo de Almacenamiento de Carga.	8
6. Esquema de Pseudocapacitor.	11
7. Molécula de Surfactante.	17
8. Tipos de Surfactantes.	18
9. Estructura de la Micela.....	19
10. Diagrama de Fases Surfactante-Agua.	20
11. Micelas como Nanomoldes.	22
12. Tipos de isotermas de adsorción.	31
13. Curva de adsorción de materiales meso y macroporosos.	32
14. Etapas del proceso electroquímico.	38
15. Voltamperogramas de SCs. a) Independiente del potencial, b) dependiente del potencial.	39
16. Cronopotenciogramas de SCs.	41
17. Imágenes MET del compuesto RM3-L.....	44
18. Imágenes de MET del experimento K1-L.....	45
19. FTIR de RM3-L y K1-L.....	46
20. Difractograma de las muestras, M3-L, RM3-L, MXA3-L y K1-L.	50
21. Estructura de $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ proyectada en el plano 001.	51
22. Isotermas de adsorción-desorción del experimento RM3-L.	53
23. Isotermas de adsorción-desorción del experimento K1-L.	54
24. Distribución de tamaño de poro de los experimentos RM3-L y K1-L. ...	54
25. Voltamperogramas en función del número de horas de lavado para RM3-L.	56
26. Capacitancia en función del número de ciclos para los óxidos de MnO_2	58
27. Efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia del óxido RM3-L.	59
28. Efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia específica del óxido K1-L.	60
29. Efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia específica de los compuestos RM3-L y K1-L.	60
30. Capacitancia vs (a) $v^{-1/2}$ y (b) $v^{1/2}$	62

31. Imágenes de MET de los óxidos X2-C, X6-C y Z4-Lee.....	65
32. FTIR de los óxidos de hierro X2-C y X6-C.....	66
33. Difractograma de la muestra X2-C.....	68
34. Difractograma de la muestra X6-C.....	68
35. Isotherma de adsorción-desorción de los óxidos de hierro.....	70
36. Distribución de tamaño de poro de los óxidos de hierro.....	70
37. Voltamperogramas de la muestra X2-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolito 0.1M Na ₂ SO ₄	72
38. Voltamperograma de la muestra X6-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolito 0.1M Na ₂ SO ₄	73
39. Voltamperogramas de la muestra X2-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolito 0.1M Na ₂ SO ₃	75
40. Voltamperogramas de la muestra X6-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolito 0.1M Na ₂ SO ₃	75
41. Capacitancia en función de la velocidad de barrido. a) Na ₂ SO ₄ y b) Na ₂ SO ₃	77
42. Capacitancia vs (a) $v^{-1/2}$ y (b) $v^{1/2}$	77
43. Capacitancia en función del número de ciclos.....	78
44. Cronopotenciograma del compuesto X2-C.....	79
45. Gráfica de Ragone del compuesto X2-C.....	80
46. Imágenes MET de los nanotubos de óxido de vanadio.....	83
47. FTIR del óxido de vanadio.....	85
48. Difractograma de los óxidos de vanadio.....	86
49. Estructura cristalina de α -V ₂ O ₅	87
50. Isotherma de adsorción-desorción de los óxidos de vanadio.....	88
51. Distribución de tamaño de poros de los óxidos de vanadio.....	89
52. Voltamperogramas del óxido del vanadio con diferentes electrolitos....	90
53. Voltamperogramas de V ₂ O ₅ en función del lavado.....	92
54. Voltamperograma del compuesto V2-L a diferentes velocidades de barrido. Electrolito NaCl 0.1M.....	93
55. Capacitancia vs (a) $v^{-1/2}$ y (b) $v^{1/2}$	94
56. Capacitancia en función del número de ciclos para V ₂ O ₅	95

NOMENCLATURA

Á	Amnstrongs
A	Amperios
BET	Brunauer, Emmet y Teller
BJH	Barret, Joyner y Halenda
C	Capacitancia Especifica
CE	Capacitores Electroquímicos
CTAB	Bromuro de Hexadeciltrimetil amonio
DRX	Difracción de Rayos X
E	Energía
ϵ_0	Permitividad en el vacío
F	Faradios
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
MET	Microscopía Electronica de Transmisión
PTFE	Politetraflouretileno
Q	Coulombio
S	Área Superficial
SDS	Dodecilsulfato de Sodio
V	Voltio

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Las innovaciones tecnológicas de hoy en día demandan sistemas de almacenamiento de energía con una mayor eficiencia y un menor impacto al medio ambiente. Una de las alternativas contempladas entre las nuevas formas de almacenar y utilizar la energía son los sistemas electroquímicos¹. Las baterías, celdas de combustible y los capacitores electroquímicos (también llamados supercapacitores o ultracapacitores) forman parte de las alternativas que se evalúan actualmente.

Los capacitores electroquímicos (CEs) son dispositivos que almacenan hasta diez mil veces más carga y energía que un capacitor convencional. Se espera que junto con las baterías y celdas de combustibles los CEs puedan formar sistemas híbridos que satisfagan las necesidades energéticas de una forma sustentable. Los CEs, tienen energía y potencia específica intermedias entre los capacitores dieléctricos (convencionales) y las baterías. Es decir almacenan más energía que un capacitor convencional, pero la liberan más lentamente. En cambio almacenan menos energía que una batería pero la

liberan más rápidamente. La gráfica de Ragone (figura 1) muestra la energía y potencia específica de varios sistemas electroquímicos.

La tendencia de las investigaciones sobre CEs van encaminadas a desarrollar dispositivos que almacenen la mayor cantidad de energía posible y la liberen rápidamente, y que el ciclo de carga-descarga no altere la energía y potencia específica de los CEs.

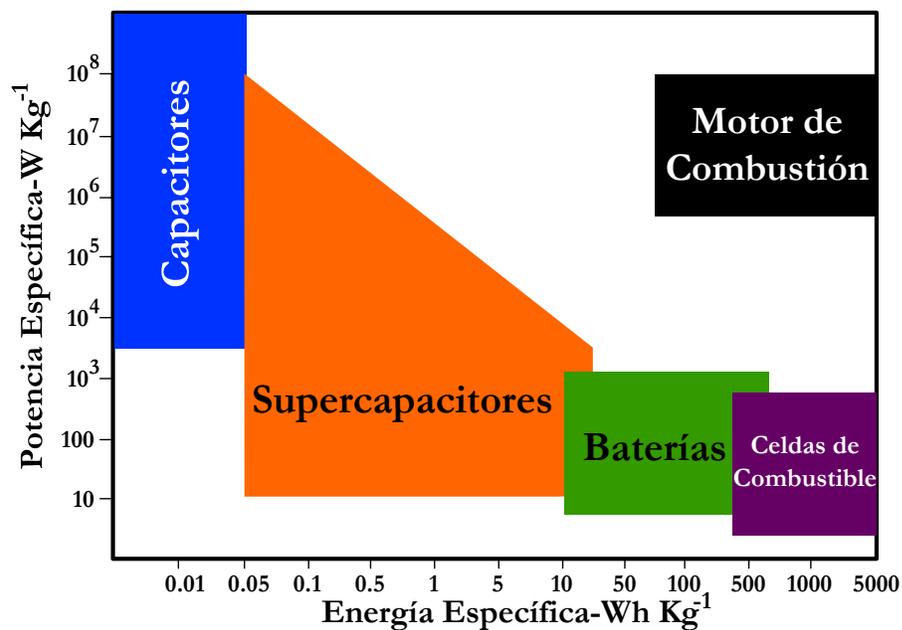


Figura 1. Gráfica de Ragone

Entre las aplicaciones en las que se busca utilizar a los CEs son como fuentes de energía híbridas (batería y CEs), como fuentes de energía de respaldo, como fuentes de encendido para celdas de combustible, en la aceleración, frenado regenerativo y encendido de vehículos eléctricos y como generadores de pulsos de energía en teléfonos celulares^{2,3}. Cabe mencionar

que en todo circuito electrónico se encuentra un capacitor (convencional) y es de esperarse que los SCs puedan remplazarlos, lo que implica un número alto de potenciales aplicaciones.

La tendencia de uso para materiales que conforman a los electrodos de un CEs es hacia nanopartículas o materiales nanoestructurados. La importancia de tener materiales a escala nanométrica recae en sus propiedades, ya que difieren de las de los materiales convencionales, al disminuir el tamaño de las partículas. Para un CEs las propiedades importantes con las que debe contar un material son las eléctricas y una elevada área superficial. Algunas nanoarquitecturas (morfología de la partícula) ofrecen una mayor área superficial como lo son las estructuras mesoporosas (estructuras con diámetros de poro de 2 a 50nm), nanotubos y mallas moleculares. La síntesis dirigida por micelas es potencialmente útil para controlar el tamaño, la distribución de tamaños y la nanoarquitectura de materiales con elevada área superficial.

El enfoque de la presente investigación fue sintetizar materiales nanoestructurados utilizando micelas como agentes directores, con el fin de identificar materiales con un uso potencial como electrodos en capacitores electroquímicos. Los materiales que se sintetizaron fueron óxidos de metales de transición (Mn, Fe, V).

1.1. Antecedentes

Un capacitor consta de dos conductores (o placas) separados por un aislante o dieléctrico (figura 2). Al conectar el capacitor a una diferencia de potencial (batería), las placas se cargan con igual magnitud, pero con cargas opuestas. Las cargas quedan almacenadas por un mecanismo electroestático ya que se atraen mutuamente. La capacitancia de un capacitor es una medida de sus posibilidades de almacenar carga y energía eléctrica. La capacitancia y la energía del capacitor quedan definidas por las siguientes ecuaciones.

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 A V^2}{d} \quad (2)$$

Donde “C” es la capacitancia en Faradios, “Q” es la carga en coulombios y “V” es la diferencia de potencial⁵ en Voltios, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, “d” la distancia que separa las placas (del orden de μm) y “A” el área de las placas. A mayor área de las placas, mayor será la capacitancia y la energía almacenada en el capacitor. A menor distancia entre placas, mayor será la capacitancia y la energía del capacitor. Los valores comunes para un capacitor caen en el orden de pF, nF y μF .

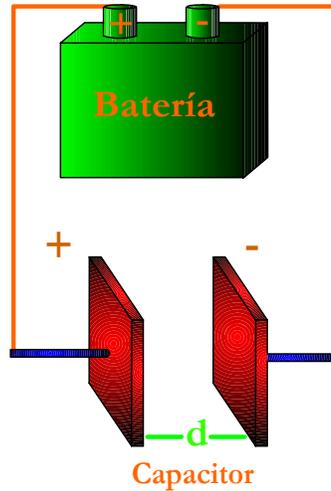


Figura 2. Esquema de un Capacitor.

1.1.1. Capacitores Electroquímicos.

Un capacitor electroquímico es un dispositivo de almacenamiento de energía y carga eléctrica, que consta de dos electrodos que se sumergen en un electrolito y un separador entre los dos electrodos⁴. Los electrodos pueden ser fabricados con materiales que contienen una gran área superficial y una porosidad uniforme con diámetros de poro del orden de 2-50 nanómetros (mesoporos)⁵. Carbono mesoporoso, nanotubos de carbono, óxidos de metales de transición y polímeros conductores son los materiales que comúnmente conforman los electrodos de un CE. Los electrolitos utilizados pueden ser acuosos y no acuosos⁵.

Como se mencionó anteriormente, frente a una batería, un capacitor electroquímico además de poder liberar con mayor velocidad la energía, tolera cerca de un millón de ciclos⁵ (carga-descarga) y esto es una de las ventajas

que tiene sobre las baterías. Uno de los problemas de las baterías es su ciclo de vida, que es mucho más corto que el de un CE, debido a que ocurren reacciones químicas en sus electrodos, las cuales no siempre son reversibles, lo que conlleva a una degradación tanto del electrodo como del electrolito⁶. La diferencia del ciclo de vida de estos dos dispositivos se debe a su mecanismo para almacenar la carga.

Los capacitores electroquímicos se pueden clasificar en dos categorías según el mecanismo que presentan para almacenar la carga^{5,7}. Los capacitores electroquímicos con doble capa eléctrica y capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.

1.1.2. Capacitores Electroquímicos de doble capa eléctrica

En un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica, la carga queda almacenada por un mecanismo electrostático. Al aplicar una diferencia de potencial al CE, uno de sus electrodos se carga positivamente y el otro negativamente. Esto provoca una difusión de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. En la interfase electrodo-electrolito se forma la doble capa eléctrica (figura 3), donde los iones del electrolito son atraídos por las cargas opuestas de los electrodos. En este proceso no hay una transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito, por lo tanto no hay transformaciones químicas del electrodo ni del electrolito, no es un proceso

faradaico⁸. Los electrones de la banda de conducción de los materiales que conforman los electrodos son los involucrados en la generación de la doble capa eléctrica.

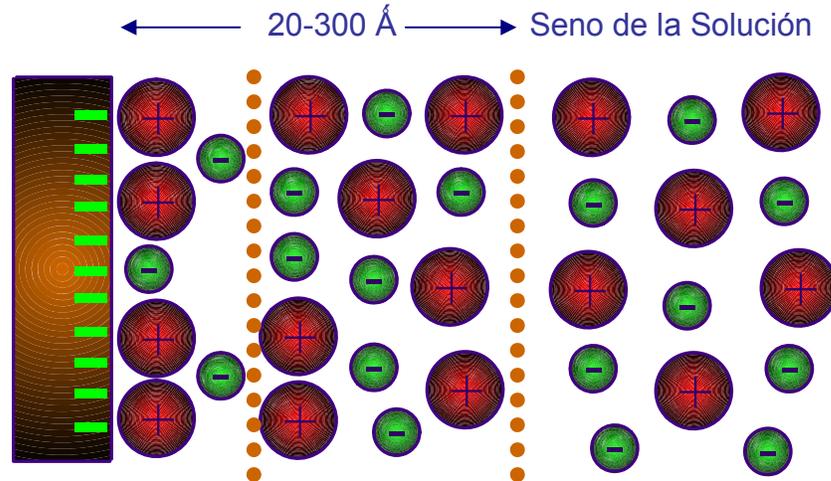


Figura 3. Esquema de la Doble Capa Eléctrica.

El mecanismo de doble capa eléctrica depende del área superficial de los electrodos, generalmente a mayor área superficial, el electrodo podrá estar en contacto con una mayor cantidad de electrolito y podrá almacenar más iones, lo que incrementará la carga almacenada. La figura 4 muestra un esquema de un CE con la formación de la doble capa eléctrica.

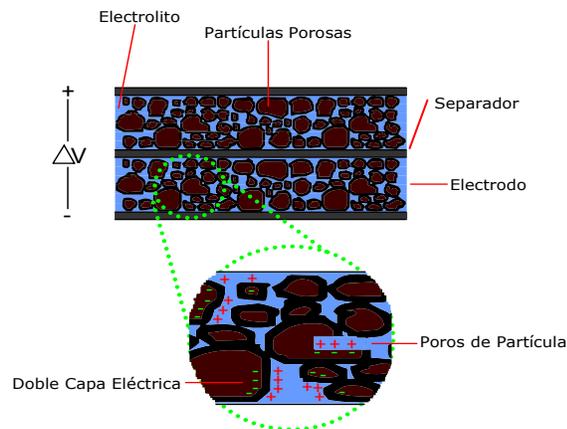


Figura 4. Esquema de un SC de doble capa eléctrica.

La formación de la doble capa eléctrica implica sólo un reordenamiento de los iones del electrolito (figura 5), un proceso que ocurre en un tiempo cercano a los 10^{-8} s y que es mucho más rápido que muchas reacciones redox (10^{-2} - 10^{-4} s)¹. Lo anterior le confiere a los CE de doble capa eléctrica varias propiedades; una rápida respuesta a los cambios de potencial, lo que se traduce en una mayor velocidad de carga y descarga y al ser un mecanismo ausente de reacciones químicas no hay degradación de los materiales (idealmente, ya que siempre hay presencia, aunque mínima, de reacciones redox, lo que provoca una degradación lo que aumenta el número de ciclos carga-descarga (su tiempo de vida).

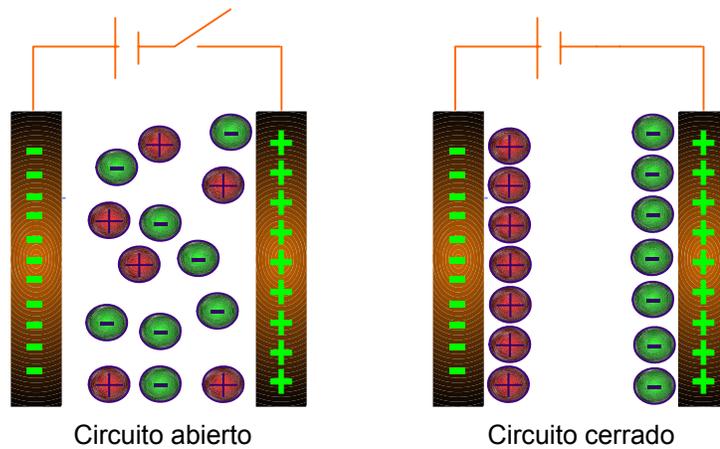


Figura 5. Mecanismo de Almacenamiento de Carga.

La capacitancia y la energía del capacitor se expresa por la ecuación 3 y 4 respectivamente.

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon S}{d} \quad (3)$$

$$E = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} \frac{\epsilon S V^2}{d} \quad (4)$$

Donde “Q” es la carga en coulombios y “V” es la diferencia de potencial⁵ en Voltios, “S” es el área superficial del electrodo y “d” el espesor de la doble capa eléctrica. Debido a que la distancia que separa las cargas en un CE de doble capa eléctrica es del orden de angstroms, la capacitancia, que es inversamente proporcional a la distancia que separa las cargas, aumenta alrededor de 10,000 veces comparada con un capacitor convencional. Otro factor que ayuda a este incremento, es la gran área superficial de los electrodos utilizados en CE, como se mencionará más adelante.

Los electrolitos utilizados en capacitores electroquímicos de doble capa han sido tanto acuosos como no acuosos. Los materiales utilizados como electrodos en capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica han sido a base de carbono, tales como: negro de carbono, aerogel de carbono, nanotubos de carbono, carbón activado, carbón de hulla, antracita, lignita, bituminoso alquitrán, algunas resinas, materiales compuestos (polímeros y nanotubos de carbono) y polímeros como resorcinol-formaldehído. Las áreas superficiales típicas de estos materiales caen en el rango de $200\text{-}2600\text{m}^2/\text{g}$ ^{1,8,9,10} y la capacitancia se encuentra entre los 50 y 300 F/g.

TABLA 1.

CAPACITANCIA ESPECÍFICA DE ELECTRODOS DE CARBONO

Material	Área Superficial m²/g	Electrolito	Capacitancia F/g	Referencia
Carbón Activado ^a	1097	Na ₂ SO ₄	74	11
Nanotubos de Carbono ^b	568	H ₂ HO ₄	62	12
Carbón Mesoporoso	469	NaOH	41.5	13
Aerogel de Carbón ^c	632	H ₂ HO ₄	104	14
Carbón Microporoso ^d	1525	KOH	284	15
Nanofibras de Carbono ^e	212	H ₂ SO ₄	60	16
Antracita	2647	LiClO ₄ ^f	220	17
Bituminoso	2105	LiClO ₄ ^f	167	17
Lignita	884	LiClO ₄ ^f	65	17

^a Fibras de Banana. ^b Carbón Activado con KOH y funcionarizado con NH₃. ^c Obtenido de cresol-resorcinol-formaldehído. ^d Obtenido a base de Resorcinol-Formaldehído. ^e Activadas con KOH. ^f En pilen carbonato.

En la tabla 1 se muestra la relación entre área superficial y la capacitancia de diferentes tipos de materiales a base de carbón. Se puede observar que a mayor área superficial del material, la capacitancia no necesariamente aumenta, como podría esperarse según la ecuación 3. Esto se debe al tamaño de los poros del material, que al no tener un tamaño adecuado, los iones del electrolito no podrán tener acceso a toda el área superficial, por lo que la capacitancia disminuye. Frackowiak¹⁸ encontró que para incrementar la capacitancia existe una relación óptima para el tamaño de poro y el tamaño del ión.

En general, los electrodos para un CE deben tener una gran área superficial, una buena distribución de poros (mesoporos) que se adapten al tamaño de los iones solvatados para facilitar el acceso de los iones a la superficie del

electrodo, una buena conductividad y la ausencia de reacciones secundarias^{13,17,18}.

1.1.3. Capacitores Electroquímicos con Pseudocapacitancia.

Los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, también llamados pseudocapacitores o capacitores redox⁷, almacenan la carga en la superficie del electrodo mediante un proceso de transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito, que puede provocar cambios en los estados de oxidación tanto del electrolito como del electrodo, pero sin llegar a una transformación completa de los materiales como sucede en una batería. La pseudocapacitancia es un proceso faradaico, que en principio también depende del área superficial del electrodo. Existen tres mecanismos que dan origen a la pseudocapacitancia; la adsorción de iones, reacciones redox entre el electrolito y electrodo y la intercalación-desintercalación¹.

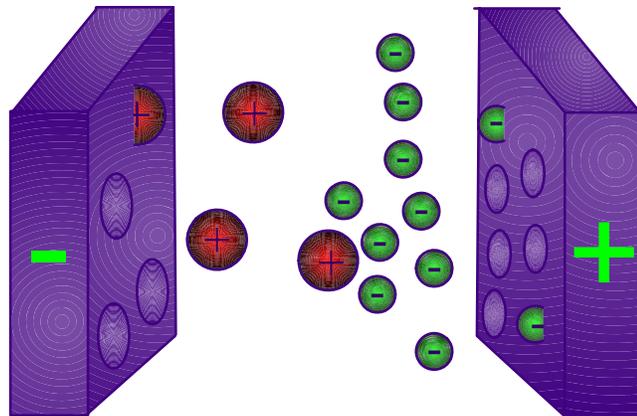


Figura 6. Esquema de Pseudocapacitor.

La adsorción de iones tiene origen en la superficie del electrodo y depende del rango de potencial aplicado. La ecuación general del proceso se describe a continuación.



Donde

C^+ = Cation adsorbido

M = superficie del material activo

La adsorción requiere que la energía libre de Gibbs de adsorción sea menor a cualquier otra energía libre correspondiente a otro proceso, por ejemplo la formación de hidrógeno (cuando el catión es H^+), la energía de hidratación o la energía de un proceso redox, etc. El sistema se debe encontrar en equilibrio termodinámico para obtener un comportamiento pseudocapacitivo ideal. Esto implica que la velocidad de adsorción (K_1) y la velocidad de desorción (K_2) deben ser iguales y mayores a la velocidad de cualquier otro proceso (K_3).

Las reacciones redox que tienen lugar en sistemas pseudocapacitivos deben generarse solamente en la interfase electrodo-electrolito. Esto conlleva a una dificultad para controlar la reacción redox ya que de lo contrario el sistema sufriría una transformación química completa. De igual forma la energía libre de Gibbs debe ser menor a la de cualquier otro proceso que pueda presentarse en el sistema y la velocidad mayor a la velocidad de cualquier otro proceso.

Por último, las reacciones de intercalación-desintercalación también pueden generar pseudocapacitancia. Estas reacciones involucran principalmente la intercalación-desintercalación del ión Li^+ . A diferencia de la adsorción, en éste proceso los cationes se insertan entre las capas estructurales de los materiales que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. La difusión de los cationes, hacia y desde las capas, disminuirá la velocidad de carga y descarga de los CEs.

Los tres mecanismos de pseudocapacitancia implican cambios en los estados de oxidación en el electrodo y electrolito, por lo que se pueden almacenar de 2 a 3 electrones por átomo, o incluso más, dependiendo de los estados de oxidación de los átomos accesibles en la superficie del electrodo. Esto incrementa la capacitancia de 10 a 100 veces el valor obtenido con capacitores de doble capa eléctrica¹⁹, ya que en estos CEs se almacena un electrón por átomo accesible en la superficie del electrodo. En la sección anterior se mencionó que la doble capa eléctrica solamente requiere de un reordenamiento de los iones del electrolito, un proceso que tarda cerca de 10^{-8} s, éste proceso ocurre a una mayor velocidad que muchas reacciones redox (10^{-2} - 10^{-4} s)¹, procesos de adsorción y procesos de intercalación-desintercalación, lo que implica que un capacitor redox, carga y descarga a una menor velocidad que la de un CE con doble capa eléctrica. Entre un 5 y 10% de la capacitancia de un pseudocapacitor se debe a la presencia de la doble capa eléctrica. En cambio un CE de doble capa eléctrica exhibe una pseudocapacitancia entre 1 y 5% debido a las reacciones redox que ocurren en los electrodos¹⁹.

Al igual que los CE de doble capa eléctrica los electrolitos utilizados en pseudocapacitores son tanto acuosos como no acuosos. Los óxidos de metales de transición,²⁰ óxidos de metales nobles, óxidos de semimetales²¹ y polímeros conductores⁷ se utilizan como electrodos en capacitores redox. Entre los óxidos más prometedores se encuentran los de Mn, Mo, V y Ni porque son menos tóxicos y más económicos^{21,22} que los electrodos de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, quienes han presentado la mayor capacitancia²³. Actualmente los electrodos para capacitores electroquímicos (pseudocapacitancia y doble capa eléctrica) son fabricados con nanopartículas porosas,²⁴ ya que los materiales cambian sus propiedades a escala nanométrica y por su morfología²⁵. Los poros aumentan el área superficial de la partícula lo que favorece una mayor capacitancia del material. Los diámetros de poro normalmente miden de 2 a 50nm (mesoporos). En la tabla 2 se muestra la capacitancia de varios óxidos metálicos junto con el área superficial y la nanoarquitectura de la partícula.

Actualmente una de las tendencias de las investigaciones sobre CE va en dirección de utilizar capacitores tanto simétricos como asimétricos, los primeros utilizan un electrodo negativo y positivo del mismo material, los CE asimétricos (también llamados híbridos¹) utilizan cada electrodo de un material diferente^{32,35}. Esto permite incrementar la ventana de potencial lo que a su vez incrementaría la energía almacenada en el CE, según la ecuación 2. La preparación de óxidos mixtos con el fin de incrementar la capacitancia es otra de las tendencias actuales a nivel internacional.

TABLA 2.
CAPACITANCIA ESPECÍFICA DE ÓXIDOS METÁLICOS

Compuesto	Capacitancia F/g	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño (nm)	Nanoarquitectura	Ref.	Año
RuO ₂	267				23	2005
RuO ₂ ·xH ₂ O	800				23	2005
H _{0.2} RuO _{2.1} ·nH ₂ O	700			Nanoláminas	23	2005
Ti ₂ FeRuO ₂	110		15	Nanocristales	26	2002
SrRuO ₃	160				26	2002
Co ₃ O ₄	401	212	3	Mesoporosa	20	2005
MnO ₂	168 ^a	132 ^a		Nanoplaquetas ^a	21 ^a	2005 ^a
	166 ^b	180 ^b	30 ^b	Nanoplaquetas ^b	22 ^b	2002 ^b
	202 ^c		50 ^c	Nanoláminas ^c	3 ^c	2005 ^c
	698 ^d		3 ^d	Película Delgada ^d	27 ^d	2000 ^d
γ-MnO ₂	19	35			34	2007
γ-Mn _{0.97} Co _{0.3} O _{1.99}	21	26			34	2007
γ-Mn _{0.89} Al _{0.11} O _{1.95}	68	184		Nanoalambres	34	2007
SnO ₂	525mAh/g		250*	Nanotubos	28	2005
NiO	265 ^a				27 ^a	2000 ^a
	50 ^b		<50 ^b	Nanopartículas ^b	29 ^b	2001 ^b
	696 ^c	284 ^c	10	Mesoporosa ^c	35 ^c	2006 ^c
MnMoOx	190.9			Película Delgada	30	2005
V ₂ O ₅	1240mAh/g ^a			Nanoplaquetas ^a	12 ^a	2005 ^{a,b}
	720mAh/g ^b			Nanofibras ^b	b	2006 ^c
	150 ^c			Nanofibras ^c	32 ^c	
In ₂ O ₃	190		250**	Nanobarras	33	2004
Fe ₂ O ₃	75	200		Granos	32	2006

* Diámetro del nanotubo. ** Longitud de la nanobarra.

1.2. Nanomateriales

Se define como una nanopartícula aquella partícula que tiene al menos una de sus dimensiones dentro de un rango de 1 y 100nm³⁶. Existen diversas morfologías que una partícula puede adoptar, algunos ejemplos son nanobarras, nanodiscos, nanopuntos, nanocintas, nanotubos, nanoalambres y estructuras mesoporosas (poros con diámetros entre 2 y 50nm). Cada morfología es utilizada en una diferente aplicación.

En los últimos años el desarrollo de la nanoquímica se ha encaminado al control de la morfología y el tamaño de las nanopartículas³⁷, ya que el control de estos factores modifica las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas de los nanomateriales³⁸ las cuales difieren drásticamente de las propiedades de los materiales convencionales. El impacto en el desarrollo de tecnología y en investigación básica es prometedor. Nuevas tecnologías están emergiendo a causa de las propiedades de los nanomateriales. Como ejemplo se tiene a los sensores químicos y materiales con comportamiento fotovoltaico, además de hacer procesos más eficientes como el almacenamiento y conversión de la energía, la catálisis, la fotocatalisis. De igual forma se obtienen materiales con propiedades modificadas o incrementadas como propiedades magnéticas, luminiscentes, de absorción de radiación electromagnética etc. Para controlar la propiedad de un nanomaterial es necesario controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas, lo anterior hace de vital importancia comprender el mecanismo de formación de los nanomateriales, a fin de controlar dicha propiedad.

Para un CE, las morfologías o nanoarquitectura de los materiales que brindan una mayor área superficial son las que presentan una potencial aplicación como electrodos en capacitores electroquímicos, como es el caso de los nanotubos y partículas con una nanoestructura mesoporosa.

Para sintetizar nanopartículas se encuentran varios métodos químicos reportados en la literatura, algunos de ellos son: sol-gel, precipitación química y síntesis solvotermal²⁵. Una de las metodologías que permite tener un mayor control sobre la morfología y el tamaño de la partícula es la síntesis dirigida por micelas, ya sea empleando a las micelas como nanoreactores o como nanomoldes^{39,40,41}.

1.2.1. Síntesis de Nanopartículas Dirigida por Micelas

Las micelas son cúmulos moleculares con un orden determinado que se autoensamblan espontáneamente⁴². Las moléculas que conforman a las micelas son surfactantes y éstas presentan la propiedad de autoensamblaje. Los surfactantes son una clase de moléculas anfipáticas que cuentan con una parte hidrofóbica y otra hidrofílica (figura 7) en su estructura.

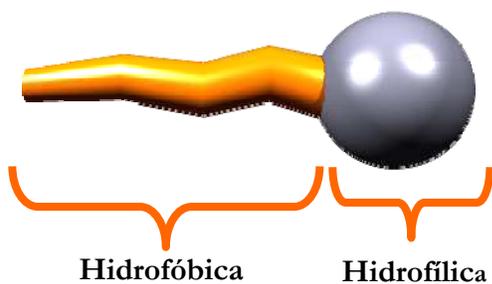


Figura 7. Molécula de Surfactante.

Los surfactantes se pueden clasificar de acuerdo a su grupo polar, en surfactantes catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfótericos⁴³ (figura 8).

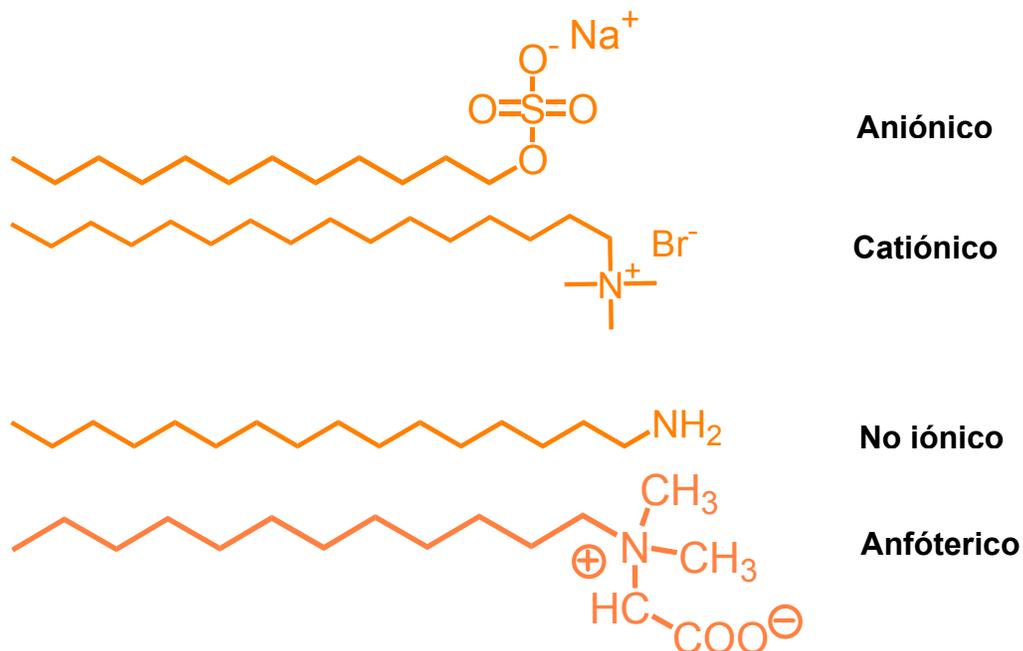
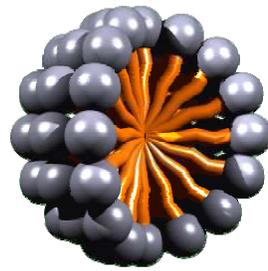
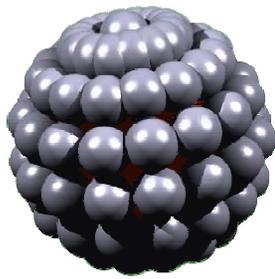
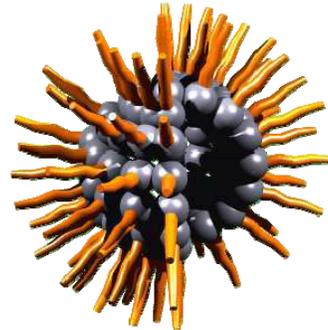
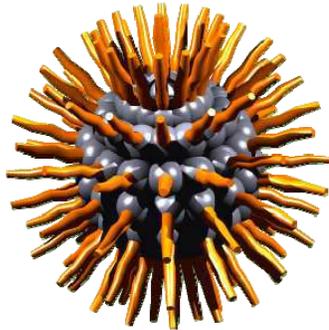


Figura 8. Tipos de Surfactantes.

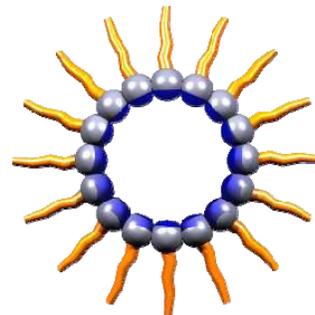
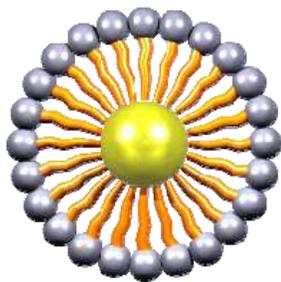
Una micela normal se forma cuando las cadenas hidrófobas del surfactante se asocian entre sí, hacia el centro de la micela y los grupos hidrófilicos se proyectan hacia fuera (figura 9 a) para interactuar con el solvente polar. En la micela inversa los grupos hidrófilicos se orientan al centro de la micela y los grupos hidrofóbicos se proyectan hacia fuera (figura 9 b) para interactuar con el solvente no polar. En el núcleo de la micela puede existir una fase orgánica o acuosa dependiendo si la micela es normal o inversa (figura 9)⁴⁴.



a) Micela Normal



b) Micela Inversa



c) Fase orgánica y fase acuosa en el núcleo de la micela (corte transversal).

Figura 9. Estructura de la Micela.

Las micelas adoptan diferentes morfologías, como micelas esféricas, helicoidal, cilíndrica, lamelar, cúbica, hexagonal cilíndrica y sus formas inversas^{25,45,46}. La morfologías de las micelas obedecen a diagramas de fase, de esta forma se pueden preparar composiciones que contengan a la morfología de interés, como muestra la figura 10. Los diagramas de fase más

comunes son los binarios, que describen sistemas surfactante-agua. Los ternarios, menos comunes, describen sistemas más complejos, donde comúnmente se involucra un solvente orgánico.

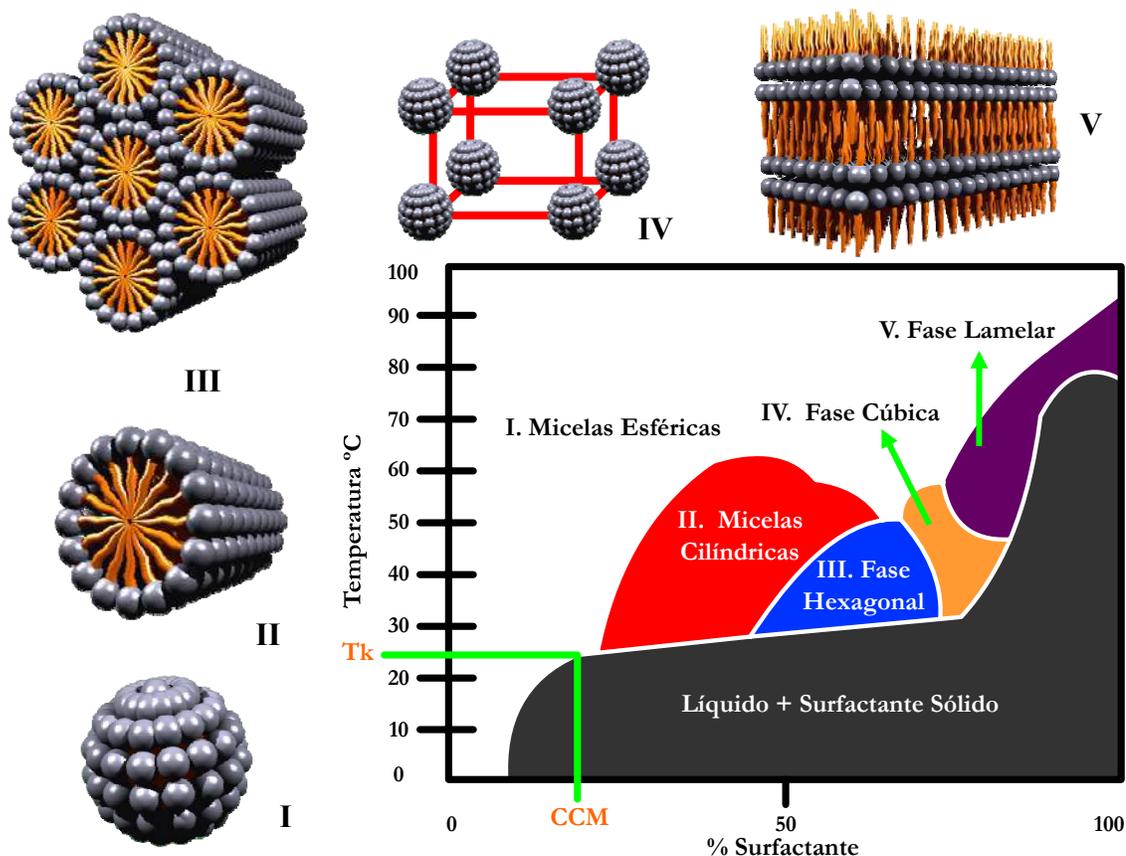


Figura 10. Diagrama de Fases Surfactante-Agua.

En la preparación de nanopartículas las micelas se utilizan como nanomoldes. Normalmente se prepara una composición de la morfología deseada de la micela para que sirva de molde. Una vez formada la micela, se pone en contacto con un precursor, para lograr que la micela sea recubierta con dicho precursor. Las interacciones entre el surfactante y el precursor es un factor vital para que se lleve a cabo la reacción en la superficie de la micela. La figura 11 muestra una fase hexagonal cilíndrica en presencia de un precursor, el cual

recubre la superficie de los cilindros para llevar a cabo la polimerización inorgánica. Una vez que la reacción ha terminado se remueve el surfactante, ya sea por calcinación, extracción con algún solvente o por eliminación química. Al remover el surfactante lo que se obtiene es una nanoestructura porosa que también es conocida como malla molecular. La figura 11 muestra una malla molecular con poros cilíndricos en un arreglo hexagonal. La figura 11 muestra una micela cilíndrica y un posible mecanismo que lleva a la obtención de nanotubos o a la malla molecular. De nuevo el surfactante se elimina por los métodos ya descritos.

Un ejemplo claro de cómo las micelas influyen en la nanoarquitectura de la partícula se puede encontrar en el artículo de Yi Xie⁴⁴ donde obtuvo nanotubos de CdS y nanoalambres del mismo compuesto, utilizando lauril sulfonato de sodio como surfactante en concentraciones para obtener una micela cilíndrica. Rao⁴⁷ obtuvo nanotubos de CdS y CdSe utilizando como surfactantes Triton 100-X, AOT y un polioxetileno. De Guire⁴⁸ obtuvo nanotubos de una mezcla de óxidos de titanio y vanadio utilizando como surfactante hexildecilamina. Nanotubos de $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$ con un alto grado de porosidad han sido obtenidos con micelas por Krivovichev⁴⁹ utilizando como molécula anfipática butilamina. Peng sintetizó microtubos de TiO_2 con poros de forma cilíndrica que tienen un diámetro de 3.2nm y un área superficial de $390m^2/g$ utilizando como surfactante laurilamina hidrociorada⁵⁰. Ninguno de estos autores utilizó a los nanotubos como electrodos en CEs.

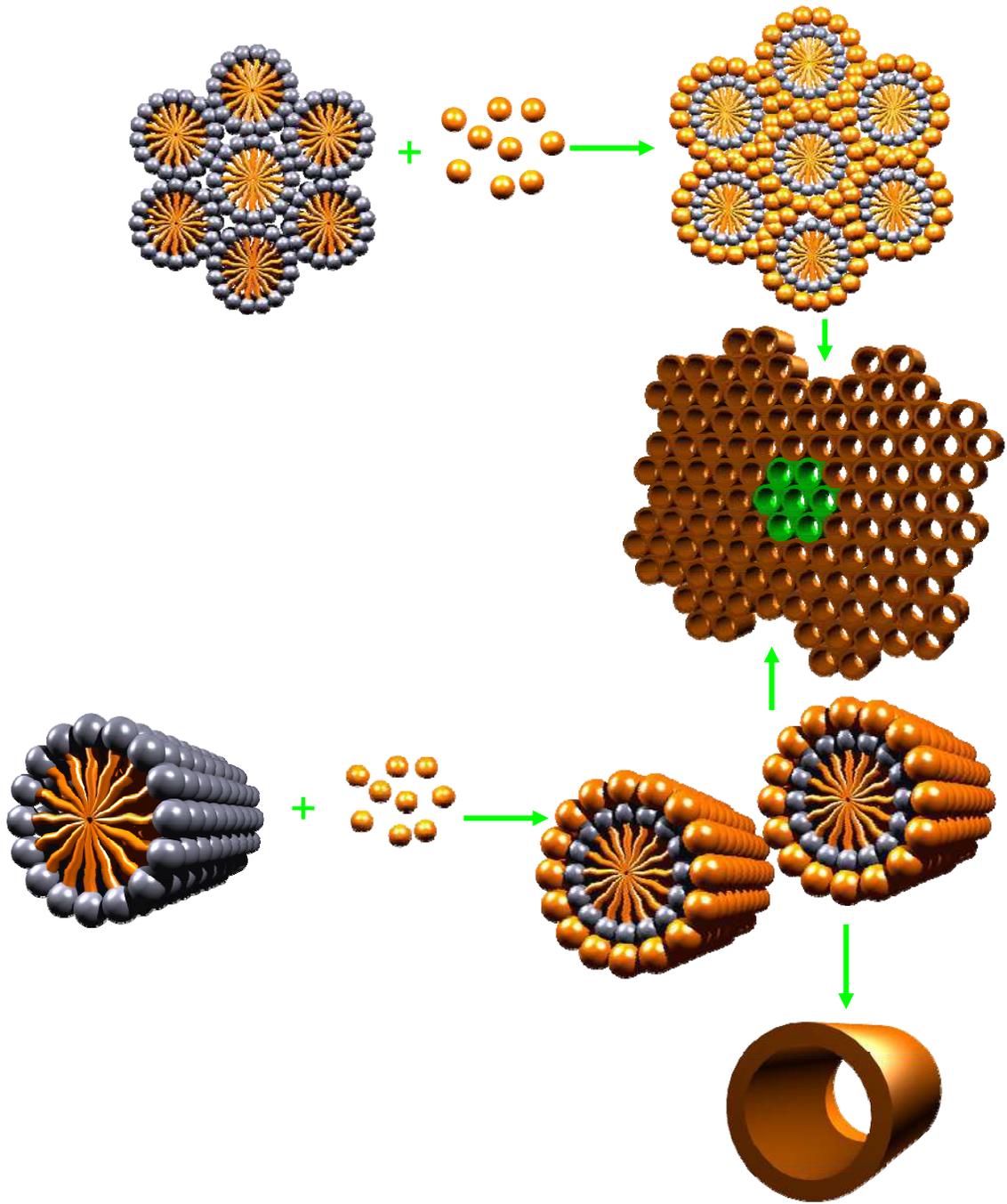


Figura 11. Micelas como Nanomoldes.

1.3. Hipótesis.

La síntesis dirigida por micelas permitirá obtener óxidos metálicos nanoestructurados con una elevada área superficial y que presenten una capacitancia adecuada como electrodos en capacitores electroquímicos.

1.4. Objetivo General

- Preparar, utilizando micelas, materiales nanoestructurados de MnO_2 , Fe_2O_3 y V_2O_5 , para electrodos en capacitores electroquímicos.

1.4.1. Objetivos Específicos.

- Sintetizar por micelas óxidos metálicos de MnO_2 , Fe_2O_3 y V_2O_5 nanoestructurados.
- Caracterizar a los óxidos metálicos por FTIR, MET, DRX, BET y BJH.
- Determinar la capacitancia de los óxidos metálicos por voltamperometría cíclica.
- Estudiar el efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia.
- Estudiar la estabilidad de la capacitancia en función de los ciclos de carga-descarga por voltamperometría cíclica.

1.5. Justificación.

Es bien sabido que las reservas de combustibles fósiles se están agotando a nivel mundial y México no es la excepción. Aunado a esto, la contaminación que generan los combustibles fósiles está afectando el medio ambiente de una forma alarmante. Por tales hechos es de vital importancia que en México se desarrollen proyectos de investigación encaminados a encontrar nuevas formas de almacenamiento y conversión de la energía. Como se mencionó anteriormente, los capacitores electroquímicos son una nueva forma de almacenar energía. Además son sistemas que buscan tener un menor impacto al medio ambiente. La importancia de este proyecto recae en identificar materiales con una potencial aplicación como electrodos en capacitores electroquímicos, como una alternativa a la problemática energética que existe en el país.

El alcance de este proyecto es la identificación de óxidos de manganeso, hierro y vanadio que tengan un comportamiento pseudocapacitivo y una capacitancia aceptable como capacitores electroquímicos.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de los Óxidos de Manganeso, Hierro y Vanadio.

Los surfactantes utilizados fueron: dodecilsulfato de sodio (SDS), bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) y Triton X-100 con una pureza mayor al 98%, son productos de Alfa-Aesar.

2.1.1. Síntesis de MnO_2

Los surfactantes se disolvieron en agua y una vez disueltos se agregó el precursor. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 3. Los óxidos se lavaron con agua deionizada, se filtraron y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente el óxido K1-L se lavó con 20ml de etanol a ebullición por 24 horas para remover el surfactante del MnO_2 .

TABLA 3.
CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA MnO₂

Experimento	Surfactantes	Surfactante %W	Precursor	Tiempo de Reacción (días)	Temperatura (°C)
RM3-L	CTAB/Triton-X100	12.5/14	KMnO ₄	11	Ambiente
K1-L	CTAB	10	KMnO ₄	1	70

2.1.2. Síntesis de Fe₂O₃.

Para la síntesis del óxido férrico se utilizó un sistema acuoso y SDS como surfactante. Para obtener al hidróxido de hierro III se agregó NH₄OH. La solución se filtró y se lavó con una solución caliente de NH₄NO₃ al 1%. Se secó a temperatura ambiente. Las muestras se calcinaron por 2 horas a 220°C.

TABLA 4.
CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA Fe₂O₃

Experimento	Surfactantes	Surfactante %W	Precursor	Tiempo de Reacción (hrs.)	Temperatura (°C)
X2-C	SDS	30	FeCl ₃ ·H ₂ O	10	80
X6-C	SDS	20	FeCl ₃ ·H ₂ O	10	70

2.1.3. Síntesis de V₂O₅.

Para la síntesis de V₂O₅ se utilizó como surfactante CTAB en un sistema acuoso. Se utilizó como precursor NH₄VO₃. Para eliminar el surfactante se utilizaron dos métodos. El primero consistió en agregar al óxido una solución 0.05M de acetato de sodio en etanol y calentar a ebullición por 24 horas (V2-L-

eea). El segundo lavado consistió en lavar con etanol a ebullición por 72 horas (V2-L-ee).

TABLA 5.
CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA V₂O₃

Experimento	Surfactantes	Surfactante %W	Precursor	Tiempo de Reacción días.)	Temperatura (°C)
V2-L	CTAB	25	NH ₄ VO ₃	2	75

2.2. Caracterización de las Nanopartículas.

Las nanopartículas obtenidas por la síntesis dirigida por micelas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Textural por el Método BET y BJH.

2.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se utilizó MET para determinar la morfología de la partícula y su tamaño. El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar. Una parte de los electrones son dispersados o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan. Cualquier variación de la muestra causará que una fracción diferente de la intensidad del haz incidente sea difractada hacia fuera provocando una variación en la oscuridad de la imagen observada. El MET funciona con un voltaje constante de

100 keV, los electrones tienen una longitud de onda de aproximadamente 0.004nm lo que permite tener resoluciones de 1nm⁵¹.

1.5.1.1. Metodología.

La preparación de la muestra para la microscopía electrónica de transmisión consistió en agitar el vial que contenía al óxido y tomar una pequeña muestra para dispersarla en 1 gota de solvente. Posteriormente en el porta muestras se colocó la dispersión y se secó a 60°C por 1 minuto.

2.2.2. Espectrometría de Infrarrojo.

La espectrometría en el infrarrojo utiliza la radiación electromagnética en longitudes de onda que van desde 0.78 a 1000µm (radiación infrarroja). El principio en el que se basa este método analítico, es que las moléculas y átomos están en constante movimiento, es decir hay un movimiento de rotación y vibración natural en los enlaces presentes en la molécula. La radiación en el infrarrojo tiene la energía suficiente para interactuar con las vibraciones de las moléculas sin llegar al excitamiento electrónico que se presenta en otros métodos analíticos instrumentales. La absorción de radiación en el infrarrojo se presenta cuando la frecuencia de la vibración de molécula es igual a la frecuencia de la radiación. También es importante mencionar que la absorción debe producir un cambio en el momento dipolar neto de la molécula, de no ser así, no se presentará absorción. Moléculas como O₂, H₂, N₂, son transparentes

a la radiación del infrarrojo ya que no sufren un cambio neto en su momento dipolar. La absorción de la radiación de infrarrojo es lo que se obtiene como señal característica de un grupo funcional, la cual se ve afectada por el entorno de los demás grupos de la molécula⁵².

En el presente trabajo se utilizó FTIR para observar si el surfactante se ha eliminado del óxido metálico, ya que es una molécula orgánica, se buscan señales características a la cadena alifática y al grupo polar del surfactante. Del mismo modo se busca observar la señal metal-oxígeno característica de los óxidos que normalmente se encuentran entre los 400 y 600cm⁻¹.

2.2.2.1. Metodología.

Las muestras para el FTIR se prepararon utilizando KBr para preparar la pastilla con una relación de 1:20 (muestra/KBr). Los análisis se realizaron en un equipo Perkin Elmer, Paragon 1000PC.

2.2.3. Difracción de Rayos X

Los Rayos X son dispersados por objetos del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Cuando los objetos tienen un arreglo periódico, como es el caso de un cristal, los rayos X dispersados tienen interferencias constructivas y destructivas, a las interferencias constructivas se le llama difracción. La difracción de rayos X utiliza el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un difractograma único. De esta forma las

estructuras cristalinas son reconocidas por comparación. Lo que se observa en un difractograma son las intensidades relativas en términos de θ o 2θ . El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg⁵².

2.2.3.1. Metodología

El análisis de difracción de rayos X se realizó con la finalidad de poder identificar las fases cristalinas de los óxidos sintetizados. El análisis se llevó a cabo por 1 hora con un barrido entre 5 y $90^\circ 2\theta$, con una rapidez de barrido de 0.05θ .

2.2.4. Análisis Textural.

El análisis textural consistió en determinar el área superficial de los nanomateriales, así como su distribución de poros por el método BET y BJH respectivamente.

Existen seis tipos de isothermas de adsorción como se muestra en la figura 12. Los materiales que presentan isothermas del tipo I se caracterizan por tener microporos. La curva crece casi verticalmente a presión relativa baja debido al llenado de los microporos, una vez lleno el volumen adsorbido se estabiliza (línea horizontal) y a presión relativa cercana a 1 ocurre la condensación del adsorbato. Estos materiales no presentan histéresis. La isoterma del tipo 2 es característica de materiales no porosos. Inicialmente, la curva crece rápidamente, pero a medida que el área superficial se va ocupando, el

crecimiento de la curva disminuye y en la región media comienzan a formarse multicapas. Finalmente, ocurre un crecimiento de la curva debido a la condensación del gas. Una curva del tipo 4 es muy parecida a la del tipo 2, solo que en la zona media crece más rápido y muestra histéresis. Los materiales mesoporosos y macroporosos (poros con diámetros mayores a 50nm) presentan este tipo de curvas. Los poros presentan una amplia distribución de tamaños y formas y pueden estar interconectados. El crecimiento de la curva en la zona media es causado precisamente por los poros, ya que las moléculas del gas experimentan más intensamente las fuerzas atractivas (comparado contra materiales no porosos) de las paredes del poro, lo que lleva a una condensación a menores presiones relativas. La histéresis se presenta debido a que el adsorbato debe evaporarse de las capas de líquido formado en las paredes del poro, lo que dificulta la evaporación provocando un retraso en la señal⁵³.

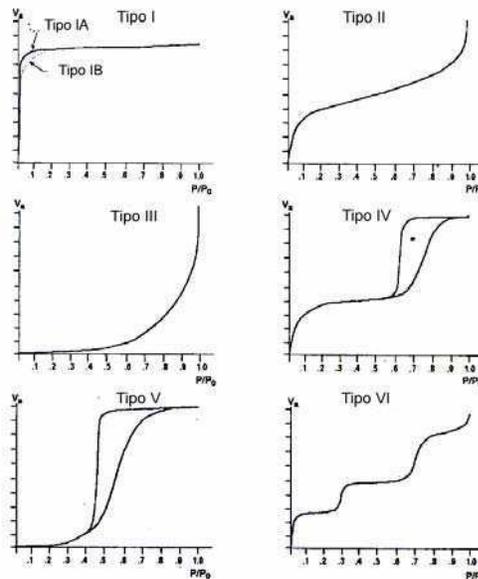


Figura 12. Tipos de isothermas de adsorción.

La figura 13⁵³ muestra dos curvas con histéresis, el inciso b presenta un curva más estrecha en la región de saturación, lo que indica un material mesoporoso, en cambio la curva “a” es característica de un material meso y macroporoso.

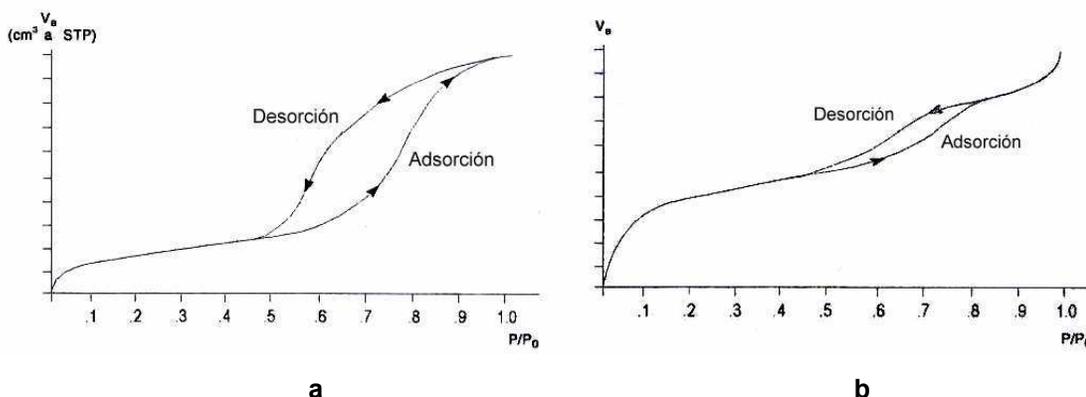
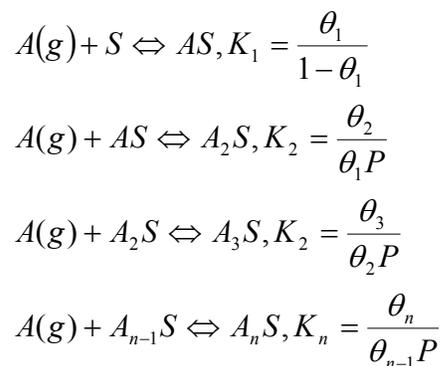


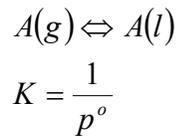
Figura 13. Curva de adsorción de materiales meso y macroporosos.

2.2.4.1. Isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET).

A diferencia de la isoterma de Langmuir que considera la formación de una monocapa en la superficie del sólido, la isoterma de BET considera la formación de multicapas⁵⁴. La formación de las multicapas es causada por las fuerzas intermoleculares del gas, que finalmente lo llevan a la licuefacción. Las etapas del proceso se muestran a continuación.



Cabe señalar que A_3S indica un sitio en la superficie que contiene tres moléculas una sobre otra. θ_1 es la fracción de sitios ocupados en la superficie, $1-\theta_1$ es la fracción de sitios vacíos y θ_n es la fracción de sitios en los que las moléculas A forman n capas. Como la segunda molécula se coloca sobre la primera, se considera que la interacción de las moléculas es similar a la interacción que tienen en el estado líquido, y así sucesivamente con las demás capas de moléculas A. Esto implica que $K_1=K_2=K_3=K_n=K$. El proceso se puede describir por la siguiente ecuación⁵⁵.



Donde p^o es la presión de vapor del líquido. Finalmente se puede demostrar que la ecuación de la isoterma de BET se describe por la ecuación 3⁵⁴.

$$\frac{p}{v(p^o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \left(\frac{c-1}{v_m c} \right) \left(\frac{p}{p^o} \right) \quad (3)$$

Donde “p” es la presión del gas, “v” es el volumen reducido a las condiciones estándar del gas adsorbido a la presión p y cierta temperatura, “ p^o ” = es la presión de vapor del líquido, “ v_m ” es el volumen de gas reducido, a las condiciones estándar y adsorbido cuando la superficie se cubre con una monocapa y $c = e^{-\left(\Delta H_1^o + \Delta H_{vap}^o\right)/RT}$.

La ecuación 3 es la ecuación de una línea recta, donde la pendiente es igual a $(c-1/v_m c)$ y la ordenada al origen es $1/v_m c$. Con estos datos se obtiene v_m y c.

Con la ecuación 4 se calcula el área superficial específica.

$$S = (vm)(Nav)(A) \quad (4)$$

Donde “S” es el área superficial específica, “Nav” es el Número de Avogadro, “A” es el área cubierta por una molécula, que para el nitrógeno a 77K tiene un valor de 16.2Å².

2.2.4.2. Método Barret, Joyner y Halenda (BJH).

Con el método BJH se determina la distribución promedio del diámetro de poro del material⁵⁶. Para calcular el diámetro del poro se utiliza la ecuación 5.

$$\ln\left(\frac{p^*}{p^o}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (5)$$

Donde

p^* = presión de condensación crítica.

γ = tensión superficial del líquido,

v = el volumen molar del adsorbato

θ = el ángulo de contacto entre el sólido y la fase condensada.

El principio se basa en que los poros del material deben estar llenos de nitrógeno (o cualquier otro gas) en un momento dado, típicamente cuando la presión relativa es del 99.5%. Siguiendo los cambios de la presión relativa (p/p^o) en la desorción, y considerando que los cambios se dan en etapas, el gas condensado saldrá de los poros en cada etapa y representará el volumen del poro en dicha etapa. El gas que queda remanente en los poros en esa etapa, se calcula utilizando una ecuación para el espesor del gas adsorbido. De ésta

forma el término r_m de la ecuación 5 se transforma en $(r-t)$. Otro punto importante a considerar, es la morfología del poro, si es cilíndrico por ejemplo, el volumen del poro queda expresado por $v = \pi r^2 L$, de ésta forma se puede obtener la longitud del poro y por la relación del área del cilindro ($a = 2\pi r L$) se puede determinar el área del poro. Éste proceso se debe repetir a lo largo de la curva de desorción para obtener el promedio del diámetro del poro⁵³.

2.2.4.3. Análisis de Microporos.

Lakshminarayanan y Gamby afirman que poros con diámetros menores a 2 nm (microporos) no pueden ser penetrados por los electrolitos, es decir, parte del área superficial del material es inaccesible. Debido a lo anterior, es necesario restar el área proveniente de los microporos al área total, para obtener el área que es accesible a los electrolitos.

Para calcular el área de los microporos se utiliza el “método t”. Donde “t” representa el espesor de gas adsorbido en las paredes de los poros. Con la ecuación (6) se calcula “t”.

$$t(\text{Å}) = \left(\frac{13.99}{\log \frac{P_o}{P} + 0.034} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Al graficar el volumen adsorbido contra “t” se obtiene una línea recta. Si la línea recta pasa a través del origen, el material no presenta microporos y el área superficial del material se obtiene por la ecuación (7).

$$S_t = \frac{V_{liq}}{t} \times 10^4 \quad (7)$$

Donde S_t = área superficial total, V_{liq} = volumen de gas adsorbido.

Cuando el material presenta microporos la línea recta de la gráfica V vs t presenta un intercepto positivo, equivalente al volumen de los microporos. El área de los microporos se calcula con la ecuación (8).

$$S_{micro} = S_{BET} - (V_{liq}/t) \times 10^4 \quad (8)$$

2.2.4.4. Metodología

Las muestras se desgasificaron a 50°C. Las isotermas de adsorción-desorción se realizaron a una temperatura de 77 K. Los experimentos se realizaron en un equipo Quantacrome, modelo Autosorb II.

2.3. Caracterización Electroquímica.

Para determinar si los nanomateriales sintetizados tienen un uso potencial como electrodos en capacitores electroquímicos, se determinó la capacitancia, se estudió el efecto de la velocidad de barrido y la estabilidad frente a ciclos de carga-descarga por voltamperometría cíclica. También se utilizó cronopotenciometría como segundo método para la determinación de la capacitancia. Para los óxidos de manganeso se utilizó Na_2SO_4 (Alfa Aesar) como electrolito, para los de hierro Na_2SO_4 y Na_2SO_3 (Alfa Aesar) como

electrolitos. Para los óxidos de vanadio se utilizaron Na_2SO_4 , Na_2SO_3 y NaCl (Alfa Aesar) como electrolitos. Todos los electrolitos se prepararon con una concentración de 0.1M.

2.3.1. Preparación de los Electroodos.

Los electrodos se prepararon como materiales compuestos del óxido metálico de interés, carbón conductor (Degussa) con $80\text{m}^2/\text{g}$ y politetrafluoroetileno (PTFE, suspensión al 60%w, Aldrich). Para los electrodos de óxidos de manganeso se utilizó la siguiente composición en peso: 80%, 15% y 5% del óxido, carbón y PTFE. Para los óxidos de hierro y vanadio la composición fue la siguiente: 65% del óxido metálico, 30% del carbón y 5% de PTFE. Una vez mezclados los materiales se agregaron unas gotas de etanol para obtener una mezcla “pastosa” y después se pasó un rodillo sobre la mezcla para obtener películas con un espesor entre 80 y 100μ .⁵ Las películas se colocaron sobre una malla de acero inoxidable con un tamaño de poro de 104μ , que sirve como soporte. El área del electrodo es de 0.38cm^2 . Se utilizó un separador de fibra de vidrio humedecido con una solución 0.1M de electrolito. Los electrodos fueron ensamblados en una celda tipo Swagelok.

2.3.2. Voltamperometría Cíclica.

La voltamperometría cíclica es un método que consta en hacer un barrido de potencial desde un voltaje inicial hasta un punto final, en donde el sentido del

barrido se invierte en determinado momento, hacia el potencial inicial para completar el ciclo. El sistema responde generando una corriente, que en ciertos intervalos de potencial, ésta corriente puede ser causada por la doble capa eléctrica y en otros, por un proceso faradaico^{58,59,60}. Si se aplica un barrido de potencial a una velocidad constante y lineal con el tiempo (voltamperometría cíclica), el sistema responderá generando una corriente. Los electrolitos viajarán hacia la superficie de los electrodos como muestra la figura 14, obviamente en ausencia de transferencia de masa y de reacciones químicas.

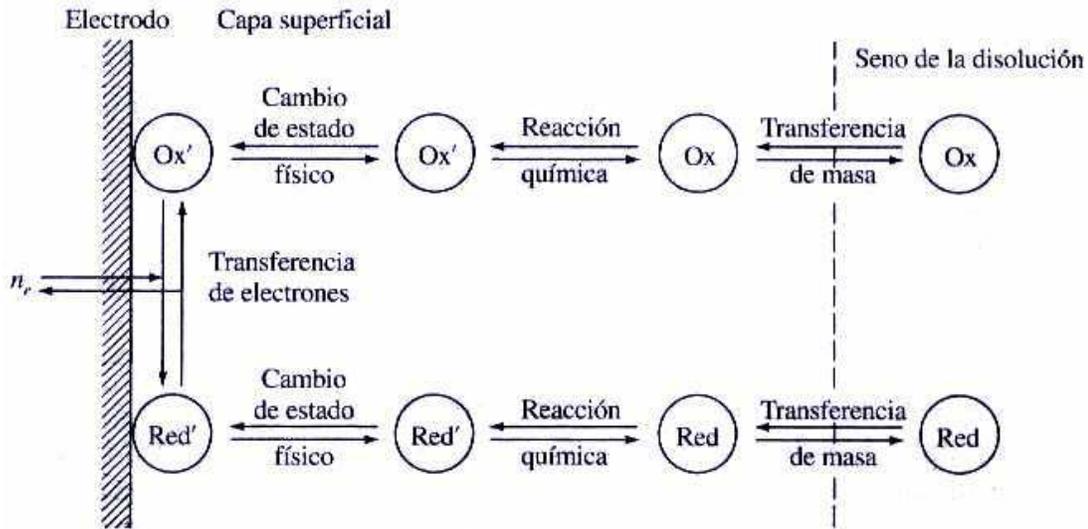


Figura 14. Etapas del proceso electroquímico.

Si el proceso de carga y descarga es reversible, la curva (I vs V) generada por el sistema será simétrica (imagen espejo). Si la capacitancia es independiente del potencial aplicado (en barridos en dirección positiva y negativa), la curva tendrá la forma de un rectángulo. Si la capacitancia es dependiente del potencial, la curva presentará picos que serán simétricos (imagen espejo) en la curva de carga-descarga (figura 15). La forma de la curva depende del

mecanismo para almacenar la carga, el potencial aplicado y las velocidades de los procesos involucrados. Si la curva no es simétrica el material no se comporta de forma pseudocapacitiva. La capacitancia específica se puede estimar del área debajo de una de las curvas (carga o descarga) de I vs V como muestra la ecuación (9).

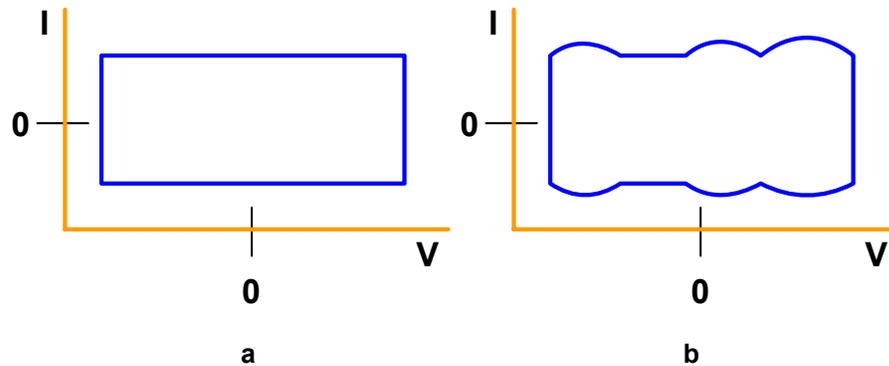


Figura 15. Voltamperogramas de SCs. a) Independiente del potencial, b) dependiente del potencial.

$$C(F/g) = \frac{\int I dt}{m \Delta V} = \frac{Q}{m \Delta V} \quad (9)$$

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

La velocidad de barrido que se le aplica al sistema no debe sobrepasar la velocidad a la cual se efectúan los mecanismos de carga y descarga, de lo contrario el equilibrio en el sistema no se establecerá impidiendo que la carga y descarga del sistema no sea máxima, afectando de éste modo a la capacitancia o incluso evitando que el sistema se comporte como un pseudocapacitor. El

potencial aplicado es otro factor a considerar, entre mayor sea la ventana de potencial mayor será la energía almacenada del capacitor (ver ecuación 2). El número de ciclos (carga-descarga) es otro factor a considerar, debido a que se puede determinar la estabilidad del sistema en función del número de procesos de carga y descarga.

2.3.2.1. Metodología

En los análisis de voltamperometría cíclica (Gamry PC4/759) se estudió el efecto de la velocidad de barrido en la respuesta pseudocapacitiva de los nanomateriales sintetizados. Una vez establecida la ventana de potencial, al sistema se le sometía a dos ciclos, tomando en cuenta el segundo ciclo para los cálculos de la capacitancia y para determinar si el comportamiento del material es pseudocapacitivo. La capacitancia se obtiene de la ecuación (9).

La carga se obtiene del área debajo de una de las curvas del voltamperograma (región catódica o anódica). Se estudió el efecto del electrolito para el caso de los óxidos de hierro y vanadio. Se estudió el efecto de ciclos de carga y descarga, realizando 200 ciclos a la velocidad de barrido que presentó mayor capacitancia. La masa considerada es sólo del material activo.

2.3.3. Carga-Descarga Galvanostática.

Al aplicar una corriente constante al sistema durante un intervalo de tiempo, los iones migrarán hacia la superficie de los electrodos quedando almacenados en

la superficie de los electrodos, generando una diferencia de potencial entre los electrodos (se carga el sistema). Si en un momento determinado, se invierte la corriente aplicada durante un lapso de tiempo, el sistema se descargará. Cargar y descargar galvanostáticamente (cronopotenciometría) un CE es otra forma de observar el comportamiento pseudocapacitivo y determinar la pseudocapacitancia. Al graficar el potencial contra el tiempo se obtiene una respuesta lineal con pendiente positiva al cargar al sistema y al descargarlo se obtiene una pendiente negativa, sólo si el material muestra un comportamiento pseudocapacitivo. Por otra parte también es posible encontrar sistemas que presentan una caída óhmica provocada por la resistencia de los iones al movimiento hacia o desde los electrodos y por el mecanismo que ocurre en la interfase electrodo-electrolito.

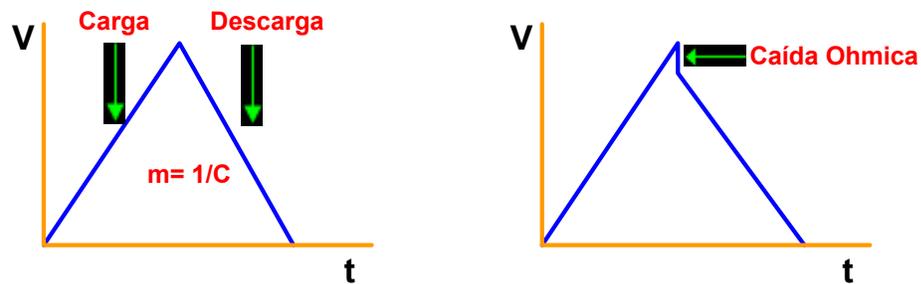


Figura 16. Cronopotenciogramas de SCs.

La capacitancia se puede calcular del cronopotenciograma. Normalmente se elige la curva de descarga para realizar los cálculos como muestra la ecuación 7. También es posible calcular la energía específica y la potencia específica, por las ecuaciones 11 y 12 respectivamente.

$$C = \frac{I}{m(\partial V/\partial t)} = \frac{I}{m(\Delta V/\Delta t)} \quad (10)$$

$$E = \frac{I\Delta Vt}{m(3600s)} \quad (11)$$

$$P = \frac{I\Delta V}{m} \quad (12)$$

Donde “C” es la capacitancia específica del material en (F/g), “ΔV” la ventana de potencial,

“I” es la corriente aplicada en A, “t” el tiempo de descarga y “m” es la masa de material activo en kg.

2.3.3.1. Metodología.

A los óxidos de hierro que presentaron la mejor respuesta capacitiva, se les realizaron ciclos de carga-descarga (2 ciclos). La corriente constante aplicada fue de 1mA (en un área geométrica de electrodo de 0.38 cm²). La capacitancia, la energía y potencia específicas se obtuvieron de acuerdo a las ecuaciones 10, 11 y 12 respectivamente, de la descarga perteneciente al segundo ciclo. Solamente se consideró la masa del material activo en los cálculos.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados presentados en este capítulo fueron obtenidos según la metodología descrita del capítulo 2.

3.1. Óxidos de Manganeso

Se presentan los resultados obtenidos de los óxidos de manganeso con sus variaciones en la síntesis y el lavado del material.

3.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Muestra RM3-L.

Para la muestra RM3-L se obtuvieron aglomerados de nanopartículas (figura 17). Los aglomerados presentan bordes curvados por lo que posiblemente están conformados por partículas esféricas con un tamaño alrededor de los 100nm.

A pesar de utilizar dos surfactantes (CTAB y Triton X-100) no se logró obtener un sistema con nanopartículas que fuera estable. Si bien, no se ha encontrado reportada la síntesis de óxidos de manganeso con KMnO_4 como

precursor y CTAB y Triton X-100 como surfactantes, tampoco un diagrama de fases con estos dos surfactantes en la literatura. Sin embargo Du y colaboradores⁶¹ han reportado la formación de micelas conformadas por estos dos surfactantes. Probablemente la presencia de KMnO_4 en el sistema desestabiliza a las micelas, por lo que las partículas tienden a aglomerarse. No está claro el porqué los surfactantes no evitaron la aglomeración de las partículas. Los surfactantes si interactuaron con los óxidos, agregándose tal vez en la superficie, como lo indican los espectros de infrarrojo en una sección posterior.

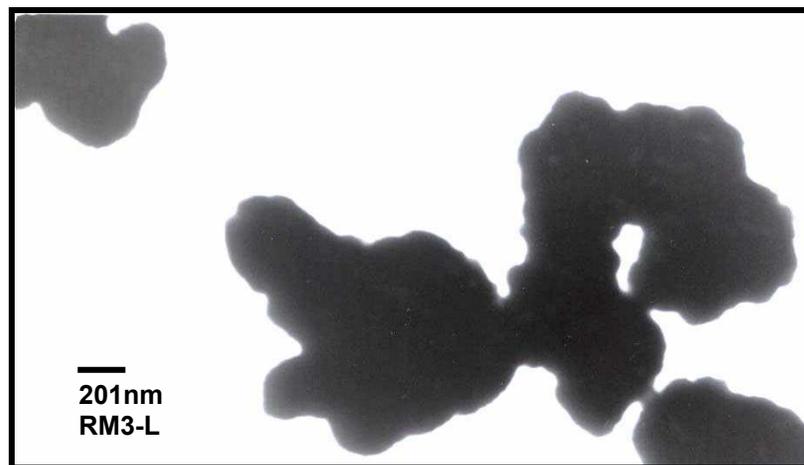


Figura 17. Imágenes MET del compuesto RM3-L.

Muestra K1-L.

En la figura 18 a, se pueden observar pequeños aglomerados con partículas por debajo de los 100nm de la muestra K1-L antes de recibir el lavado con etanol a ebullición. Debido a los bordes curvados, las partículas parecen ser esféricas.

La figura 18 b, muestra a diferencia de la figura 18 a, un crecimiento de los aglomerados como se puede observar en la micrografía. Una posible explicación al crecimiento de los aglomerados, es que al remover el surfactante del óxido, el cuál interactuaba en la interfase óxido-solución evitando que las partículas se unieran, las partículas comenzaron a unirse y a crecer. Por otra parte, el lavado a una temperatura cercana a los 80°C, favoreció el crecimiento de las partículas.

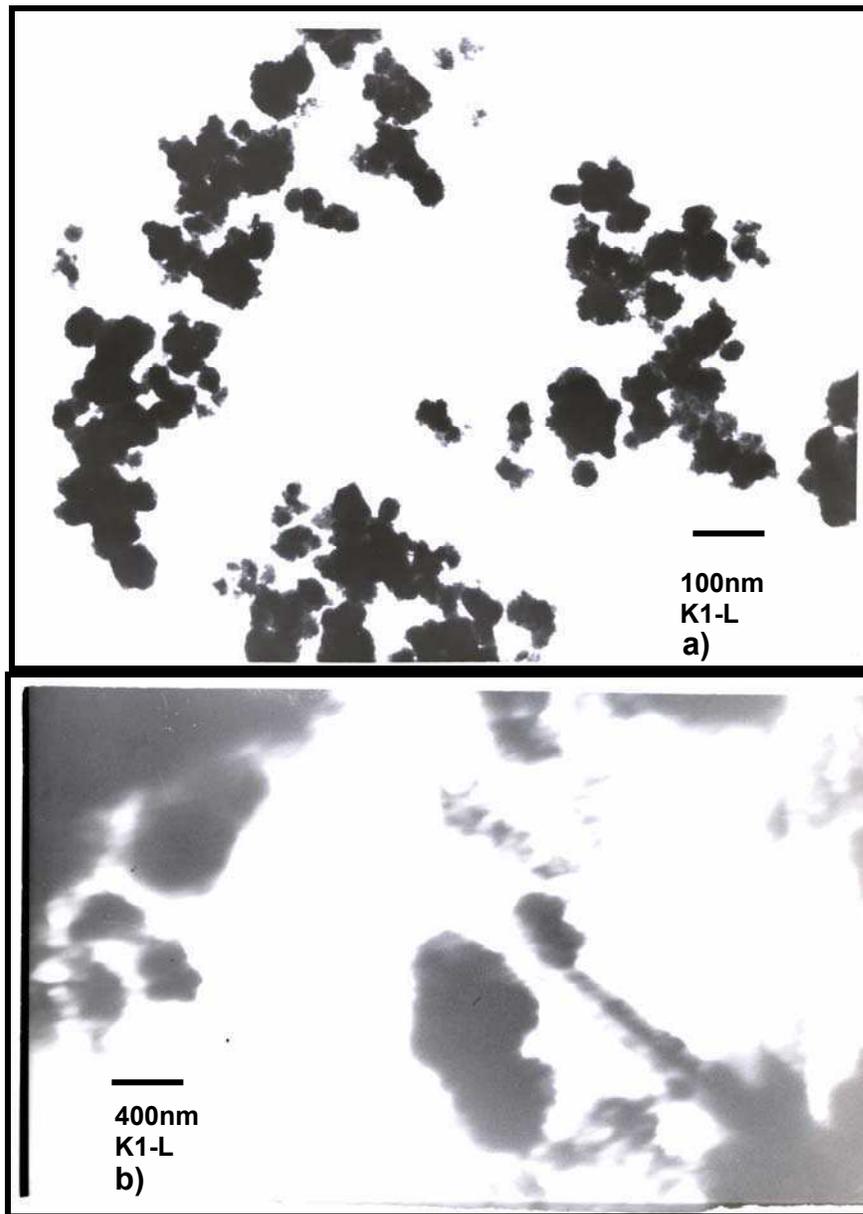


Figura 18. Imágenes de MET del experimento K1-L.

3.1.2. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR).

Se muestran a continuación los espectros de infrarrojo de los óxidos de manganeso. El compuesto RM3-L y K1-L presentaron el mismo espectro de infrarrojo, el cual se muestra en la figura 19.

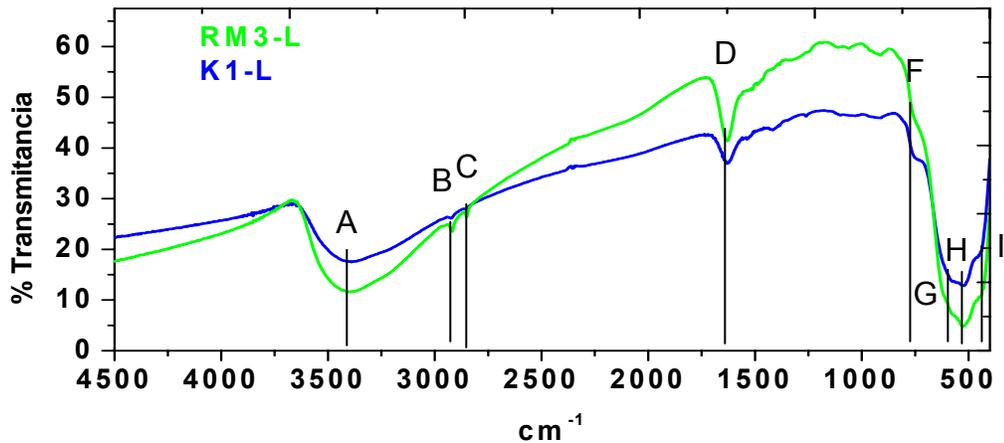


Figura 19. FTIR de RM3-L y K1-L.

Señales de las muestras RM3-L y K1-L.

A: 3393 cm^{-1} , causada por la presencia de O-H en el óxido.

B: 2929 cm^{-1} , causada por el estiramiento asimétrico de C-H perteneciente a la cadena del surfactante.

C: 2821 cm^{-1} , causada por el estiramiento simétrico de C-H perteneciente a la cadena del surfactante.

D: 1642 cm^{-1} , causada por la presencia de H_2O en el óxido.

F: 750 cm^{-1} , G: 580 cm^{-1} , H: 530 cm^{-1} y I: 445 cm^{-1} , causadas por el enlace Mn-O de la fase $\alpha\text{-MnO}_2$.

Muestra RM3-L.

El compuesto sintetizado en un sistema acuoso con dos surfactantes con CTAB y Triton X-100 con KMnO_4 como precursor (RM3-L), presentó un espectro de infrarrojo con la presencia del surfactante.

Muestra K1-L.

Para el compuesto K1-L se encontró la presencia de surfactante en el espectro de infrarrojo.

Gibot y Laffont⁶³ sintetizaron nanopartículas de Mn_3O_4 en presencia de CTAB, KMnO_4 e hidracina monohidratada con un tiempo de reacción de 1 hora y a 70°C . El espectro de infrarrojo que ellos encontraron no muestra señales del surfactante después de haber sido lavada la muestra con agua deionizada y etanol. Aunque las condiciones de reacción son diferentes, parece ser que el surfactante CTAB requiere de mayor tiempo para interactuar con el KMnO_4 y agregarse en la estructura del óxido.

Relación entre estructura cristalina y espectros de FTIR

Roy y White⁶⁴ encontraron que los compuestos (óxidos de metales de transición) con el mismo tipo de estructura cristalina presentan espectros de infrarrojo similares. También encontraron que los espectros de polimorfos del

mismo compuesto no son similares, a menos que los cambios estructurales como el número de coordinación de los átomos, el carácter del enlace (covalente, iónico) y las distancias de los enlaces metal-oxígeno no cambien demasiado. Esto explica porque la señal del enlace Mn-O de diferentes óxidos de manganeso aparece a diferentes números de onda, diferente intensidad y anchura de pico. Roy y White encontraron que para la fase ramsdellita (α -MnO₂) asignan cuatro picos 660, 580, 530 y 470 cm⁻¹. Mientras que para la fase pirolusita (β -MnO₂) asignan un pico ancho e intenso en 606 cm⁻¹ al igual que Tang y colaboradores⁶⁵. Las vibraciones de los enlaces que absorben o transmiten radiación de infrarrojo dependen de la estructura cristalina o la estructura del compuesto, debido a esto, se puede relacionar el espectro de infrarrojo con una estructura cristalina. Para que una vibración de un enlace pueda absorber es necesario un cambio en el momento dipolar del enlace, por lo cual, estructuras con una alta simetría (muy simétricas) tendrán menos señales en el espectro de infrarrojo y serán anchas, como es el caso de la pirolusita que tiene una estructura con mayor simetría que la ramsdellita.

Para las muestras RM3-L y K1-L presentaron señales en el espectro de infrarrojo de 750, 580, 530 y 445 cm⁻¹, causadas por el enlace Mn-O. Como ya se mencionó Roy y White encontraron valores muy parecidos para la fase ramsdellita, (660, 580, 530 y 470 cm⁻¹) a los encontrados en estos óxidos, y pertenecen a la fase α -MnO₂. La señal en 660 cm⁻¹ está ausente en estos compuestos, sin embargo las otras tres señales prácticamente no difieren. Shao y colaboradores⁶⁶ afirman que las señales de 580, 530 y 670 cm⁻¹ pertenecen a la fase Mn₂O₃ y es la señal de 670 cm⁻¹ la que distingue⁶³ a ésta fase de otros

óxidos de manganeso, por lo que se puede asumir que tampoco presentan ésta fase. Igualmente afirman que las señales a 638, 535 y 417 cm^{-1} pertenecen a la fase Mn_3O_4 , señales que no pertenecen a los compuestos aquí sintetizados. Las señales 514, 482 y 423 cm^{-1} pertenecen a una fase de birnesita con iones potasio según Ooi y colaboradores. Estas señales tampoco se encuentran en los compuestos en cuestión. Chen y colaboradores⁶⁷ reportaron las señales para $\alpha\text{-MnO}_2$ 710, 579, 527 y 462 cm^{-1} y para $\gamma\text{-MnOOH}$ 645, 592, 488 y 446 cm^{-1} . Se observa que la fase $\gamma\text{-MnOOH}$ no corresponde a estos óxidos. Para la fase $\alpha\text{-MnO}_2$ la única señal que difiere es la de 710 cm^{-1} por 750 cm^{-1} encontrada en estos óxidos. Sin embargo Suib y colaboradores⁶⁸ encontraron que el espectro de infrarrojo del criptomelano ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) con una simetría monoclinica, presenta las señales en 725, 573, 525 y 450 cm^{-1} , señales que son muy similares a las encontradas en los espectros de los óxidos RM3-L y K1-L junto con las muestras lavadas. Potter y Rossman⁶⁹ encontraron que no hay diferencia en el espectro de infrarrojo entre una muestra de criptomelano con simetría tetragonal y uno con simetría monoclinica. Por lo tanto podemos asignar a estos compuestos la fase $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, la simetría de la estructura cristalina, tetragonal o monoclinica no se logró determinar por FTIR.

Ferreira y Alves⁷⁰ obtuvieron una birnesita de estructura $\text{Na}_{0.55}\text{MnO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, las señales en el espectro de infrarrojo que obtuvieron de su compuesto fueron 635, 519 y 481 cm^{-1} , por lo que también esta fase queda descartada para los óxidos RM3-L y K1-L.

Las señales encontradas en los espectros de infrarrojo entre 3464-3375 se deben a la presencia de O-H causada por la presencia de agua ya que ninguna fase perteneció a un oxihidroxido, las señales entre 1642-1625 indican la presencia de agua. Según Potter y Rossman⁶⁹ la anchura del pico entre 3464-3375 se debe a que las moléculas de agua no presentan un arreglo periódico en la estructura.

3.1.3. Difracción de Rayos X (XRD).

El difractograma de los óxidos de manganeso se presenta a continuación.

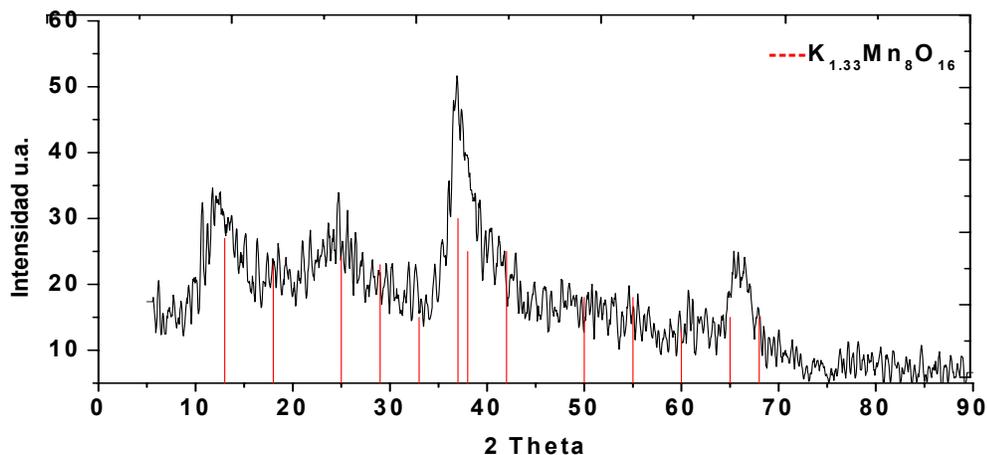


Figura 20. Difractograma de las muestras, M3-L, RM3-L, MXA3-L y K1-L.

El difractograma de la figura 20 es común para los óxidos de manganeso RM3-L y K1-L. El difractograma obtenido experimentalmente revela que los óxidos pertenecen a un sistema tetragonal con la fase correspondiente a $K_{1.33}Mn_8O_{16}$, el número del patrón es 77-1796 (JCPDS). La figura 21 muestra la estructura asignada por Zhang y colaboradores⁶² a ésta fase, donde señalan que el estado

de oxidación promedio del manganeso es de +3.84. El espectro de infrarrojo ayudó a determinar que la fase es γ $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ al presentar las bandas características de los óxidos de manganeso que contienen potasio, como ya se discutió en la sección anterior y que no se trata de alguna otra fase de manganeso.

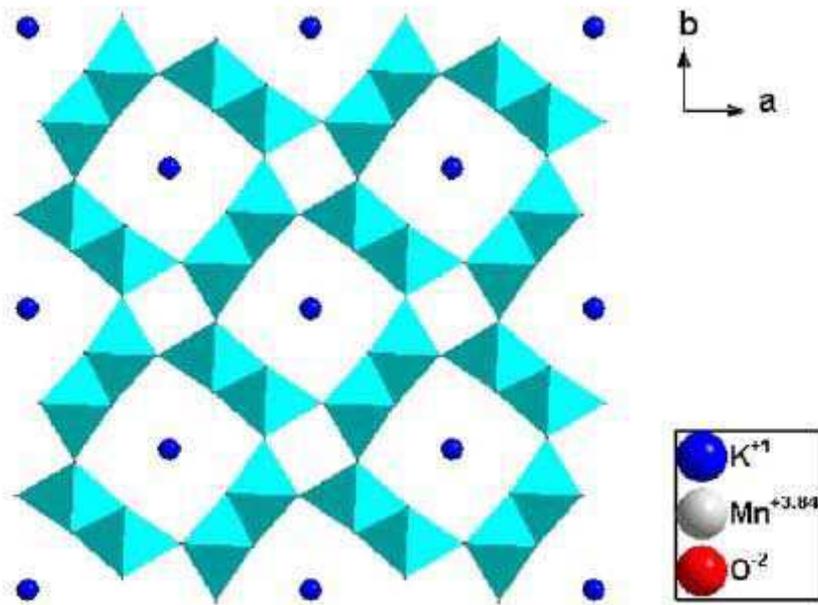


Figura 21. Estructura de $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ proyectada en el plano 001.

Cuando los picos son anchos y no se encuentran bien definidos, hecho que es común cuando se obtienen difractogramas de nanocompuestos, los espectros de infrarrojo son de gran utilidad para poder distinguir la fase que se encuentra presente. Gibot y Laffont⁶³, distinguen entre dos difractogramas similares utilizando FTIR, al descartar la fase γ - Mn_2O_3 por ausencia de la señal en 670 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo característica de esta fase y determinar que su compuesto presenta la fase Mn_3O_4 .

En la literatura no está claro el porqué algunos de los difractogramas de nanopartículas presentan picos bien definidos y en otros difractogramas se obtienen picos anchos. Algunos autores afirman que si el pico es intenso y estrecho se trata de nanocristales^{62,70,71}, mientras otros afirman que si el pico es ancho es señal de que las partículas son del orden de nanómetros, esto apoyado por las predicciones de la bien conocida ecuación de Debye-Scherrer^{67,72,73}. Existen otras interpretaciones sobre la forma de los picos, Kim y Kumar⁷⁴ afirman que los picos anchos se deben a la presencia de nanocristales o a una mezcla de una fase amorfa con una cristalina. En el difractograma de la figura 20 los picos son anchos, así que lo más razonable es que los compuestos pueden ser una mezcla de una fase amorfa y una cristalina, ya que el análisis del espectro de infrarrojo muestra señales de una fase cristalina ($K_{1.33}Mn_8O_{16}$). Otra posible explicación de lo que provoca lo ancho del pico, es la presencia de surfactante en el óxido, el cual no debe estar ordenado en la estructura cristalina del óxido. También es posible que el origen de los picos anchos se deba a una distribución aleatoria de los nanocristales en los aglomerados. Tener una absoluta certeza del estado en que se encuentran estos materiales no es posible, debido a la falta de una explicación para las observaciones contradictorias que se encuentran en la literatura.

3.1.4. Análisis Textural.

A continuación se presentan las isotermas de adsorción-desorción, el área superficial específica y la distribución de tamaños de poros para los óxidos de manganeso RM3-L y K1-L.

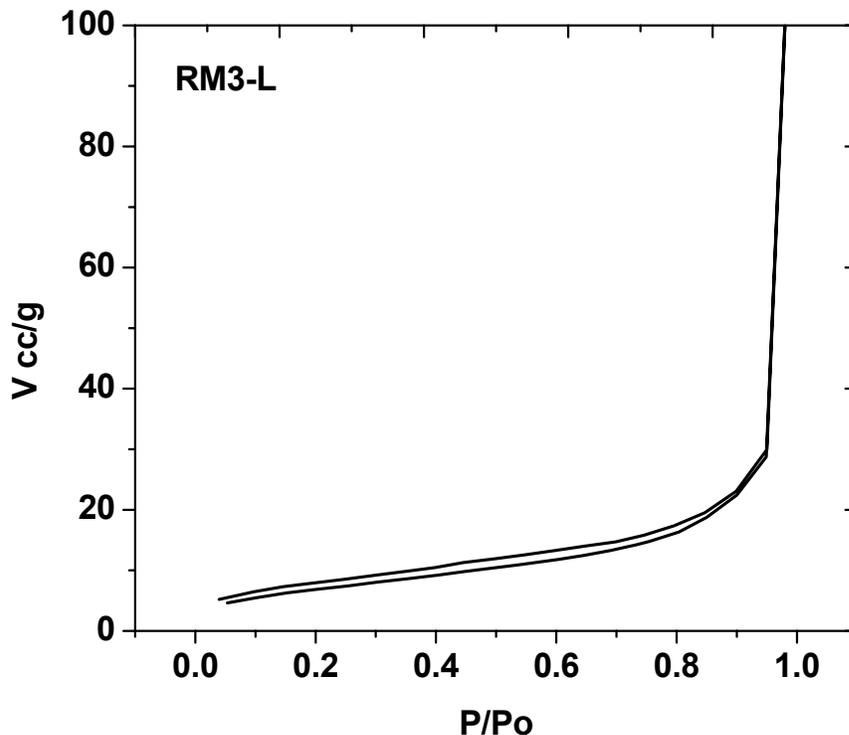


Figura 22. Isotermas de adsorción-desorción del experimento RM3-L.

La figura 22 muestra la isoterma de adsorción-desorción del compuesto RM3-L. La curva muestra una histéresis estrecha, lo que indica la presencia de mesoporos y un volumen bajo de gas adsorbido. La figura 23 muestra el resultado obtenido de la isoterma de adsorción-desorción del compuesto K1-L. El volumen adsorbido es mayor al compuesto RM3-L. Ambos compuestos presentaron una histéresis estrecha, lo que indica la presencia de mesoporos.

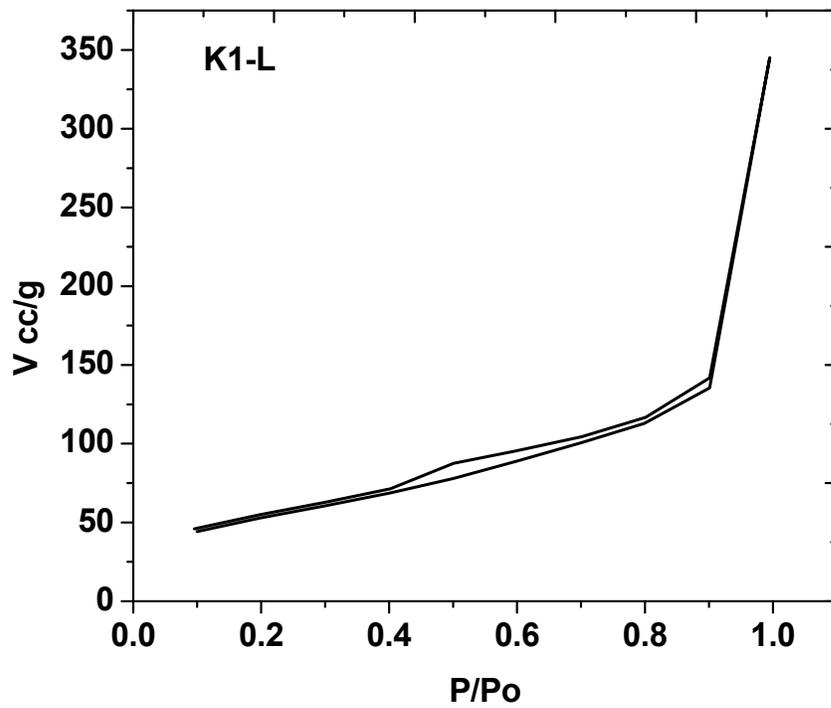


Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción del experimento K1-L.

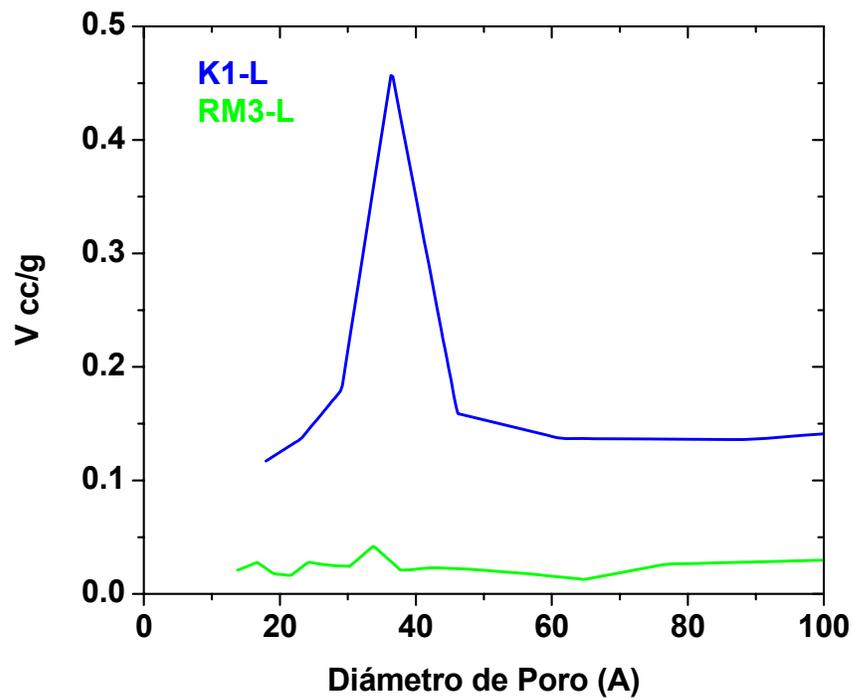


Figura 24. Distribución de tamaño de poro de los experimentos RM3-L y K1-L.

La figura 24 muestra la distribución de tamaño de poro de los compuestos RM3-L y K1-L. Las dos distribuciones de tamaño de poro son muy similares, 3.5 y 3.6 nm respectivamente. La tabla 6 muestra un resumen del análisis textural de los óxidos de manganeso.

TABLA 6.
ANÁLISIS TEXTURAL DE ÓXIDOS DE MANGANESO

Muestra	Área (m ² /g)	Distribución de Tamaño de Poro (nm)	Área de Microporos (m ² /g)	Área Disponible (m ² /g)	Promedio de Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro (cm ³ /g)
RM3-L	25.6	3.5	0	25.6	33	0.21
K1-L	190	3.6	0	190	11	0.5

De las curvas de adsorción-desorción de los experimentos RM3-L y K1-L se observan isothermas con histéresis. Según De Boer⁵⁷ existen 5 tipos de histéresis que se pueden asociar con la morfología de los poros. El tipo de histéresis obtenida en los experimentos se asocian a una morfología cilíndrica con ambas caras del cilindro abiertas. El hecho de que las curvas de la histéresis sean estrechas, es señal de que se obtuvieron mesoporos como se mencionó con anterioridad. Sin embargo como el promedio de diámetro de poro y la distribución de tamaño de poro difieren, es lógico pensar que la distribución de tamaño de poro no es estrecha. Ninguno de los dos óxidos presentó microporos, por lo que toda el área obtenida por el método BET es accesible a los electrolitos.

3.1.5. Caracterización Electroquímica.

La caracterización electroquímica de los óxidos de manganeso se muestra a continuación. La figura 25 muestra los voltamperogramas correspondientes al óxido de manganeso RM3-L y K1-L, los cuales presentan un comportamiento pseudocapacitivo, ya que sus curvas son simétricas. La tabla 7 reporta los valores de la capacitancia específica de estos óxidos.

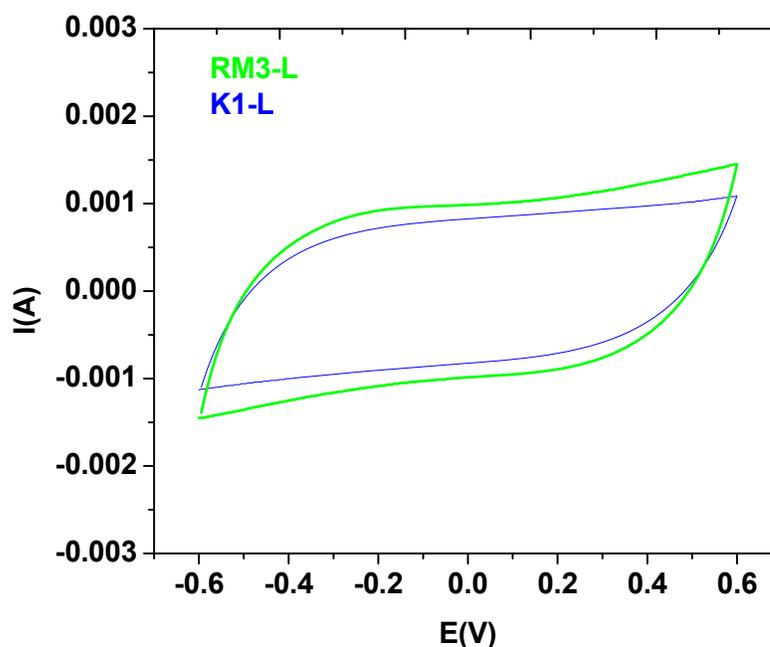


Figura 25. Voltamperogramas en función del número de horas de lavado para RM3-L.

TABLA 7.

CAPACITANCIA ESPECÍFICA DE MnO₂

Muestra	Velocidad de Barrido (mV/s)	Capacitancia (F/g)	ΔV (V)
RM3-L	2	88	1.2
K1-L	2	70	1.2

Efecto del ciclado en la capacitancia.

A los óxidos RM3-L y K1-L se realizaron ciclos de carga-descarga para observar el comportamiento de la capacitancia. La capacitancia se midió en función de 200 ciclos de carga-descarga a una velocidad de barrido de 2mV/s, la figura 26 muestra los resultados obtenidos.

La capacitancia del compuesto RM3-L decae rápidamente en los primeros ciclos y se estabiliza en los 63F/g. Por lo tanto la verdadera capacitancia de éste compuesto es 63 F/g, al menos en 200 ciclos.

En cambio el compuesto K1-L aumenta su capacitancia (78F/g) en los primeros ciclos y luego decae para estabilizarse en 66F/g. Es importante mencionar que un número mayor de ciclos daría una mayor información sobre el comportamiento de la capacitancia.

La variación de la capacitancia en función del número de ciclos puede ser causada por reacciones secundarias en el material lo que conlleva a un cambio en la estructura del material y a una disminución o pérdida de la pseudocapacitancia. Una estabilización de la capacitancia, posiblemente se debe a que el sistema ha llegado al equilibrio y no sufre más transformaciones durante los ciclos de carga-descarga^{21,22,34}.

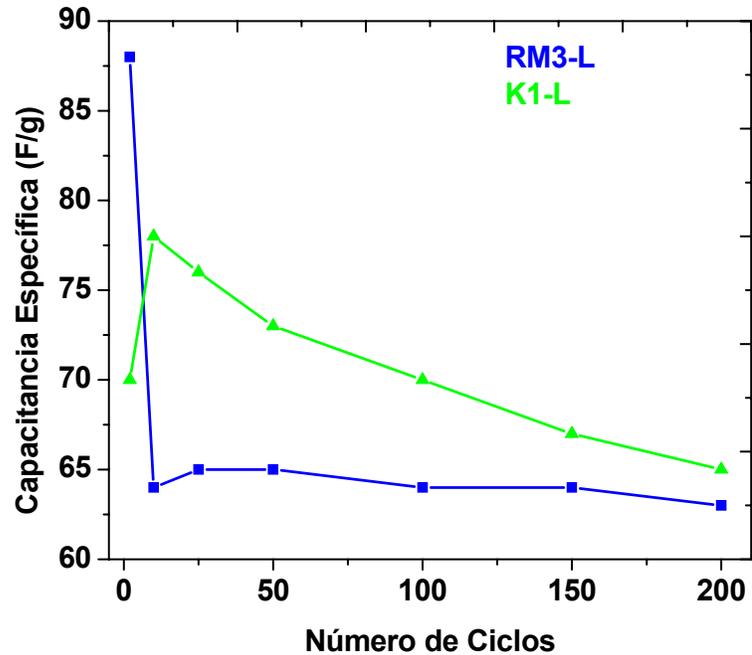


Figura 26. Capacitancia en función del número de ciclos para los óxidos de MnO₂.

Efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia.

El compuesto RM3-L presentó un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de 20mV/s como lo muestra la figura 27. La figura 29 muestra como al aumentar la velocidad de barrido la capacitancia disminuyó, como ya se mencionó con anterioridad, la disminución es causada por un proceso pseudofaradaico que no se llevó a cabo completamente.

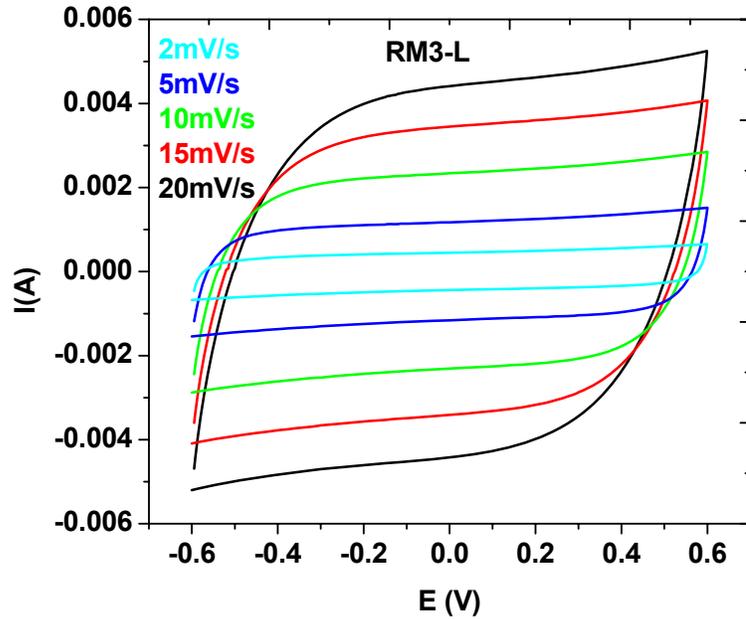


Figura 27. Efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia del óxido RM3-L.

Para el compuesto K1-L se observa un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 10mV/s (figura 28). A una velocidad de 15mV/s el comportamiento pseudocapacitivo se pierde. La figura 28 muestra como el incremento en la velocidad de barrido disminuye la capacitancia específica del compuesto, igualmente, causado por un proceso pseudocapacitivo incompleto.

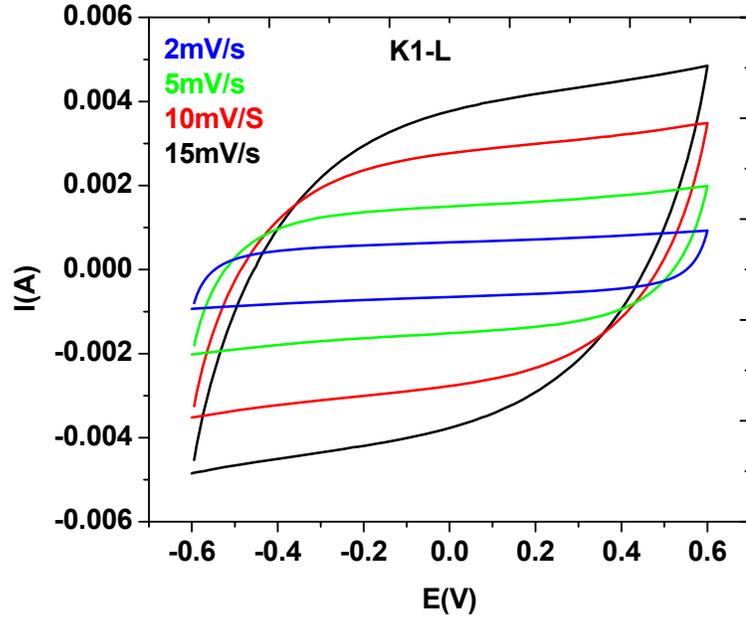


Figura 28. Efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia especifica del óxido K1-L.

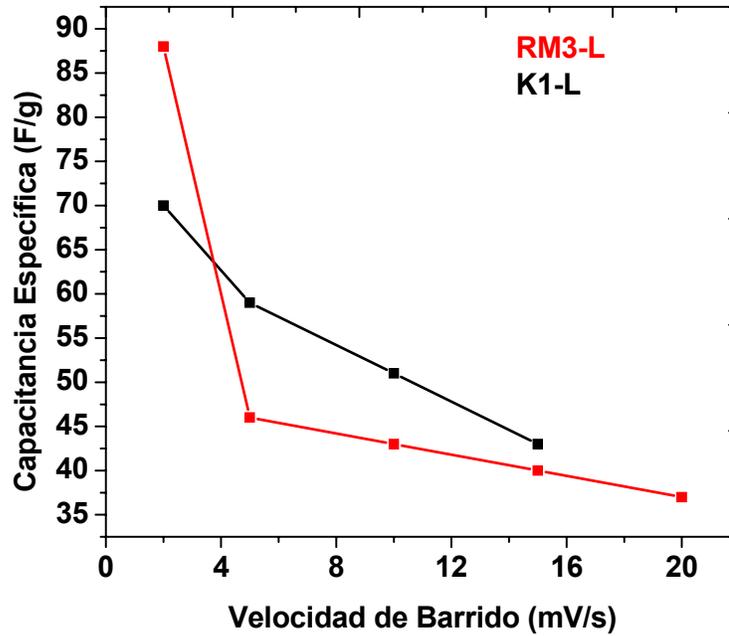


Figura 29. Efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia específica de los compuestos RM3-L y K1-L.

La figura 29 muestra que al aumentar la velocidad de barrido, la capacitancia disminuye para los óxidos RM3-L y K1-L. Esto posiblemente es debido a que la

velocidad de barrido excede la velocidad a la cual el proceso pseudocapacitivo se lleva a cabo. Bélanger y colaboradores²² atribuyen la disminución de la capacitancia a una difusión lenta de los iones hacia los poros y grietas del material. Reddy y Ravinder⁷ están de acuerdo con Bélanger y afirman que las altas velocidades de barrido evitan que los iones puedan migrar hacia el interior de los poros y grietas, quedando disponible solamente el área superficial externa del material, por lo cual disminuye la capacitancia. A bajas velocidades de barrido, los iones tienen tiempo de migrar y de utilizar toda el área superficial del material (interna y externa) y la capacitancia es mayor. La figura 30 (a) muestra la capacitancia específica del compuesto K1-L en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al extrapolar la velocidad de barrido hacia el infinito se obtiene la capacitancia específica externa del material (C_e), que es la carga almacenada en el área específica del material. La figura 30 (b) muestra la capacitancia específica del compuesto K1-L en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al extrapolar a velocidad de barrido cero, se obtiene la capacitancia específica total del material (C_T), que es la carga almacenada en toda el área superficial del material. La diferencia de éstas dos capacitancias ($C_T - C_e$) es la capacitancia específica interna (C_i), la cual corresponde a la carga almacenada en el área superficial interna y menos accesible para los iones^{7,22,26}. La capacitancia externa del material (C_e) es de 31.24 F/g. La capacitancia específica total del material es 83.64 F/g, que solo se puede obtener a bajas velocidades de barrido. La capacitancia específica interna es 52.4 F/g, la cual es difícil de obtener porque a altas velocidades de barrido los iones no pueden migrar a toda el área superficial del material. A una

velocidad de barrido de 2mV/s se alcanza el 84% de la capacitancia total (70F/g).

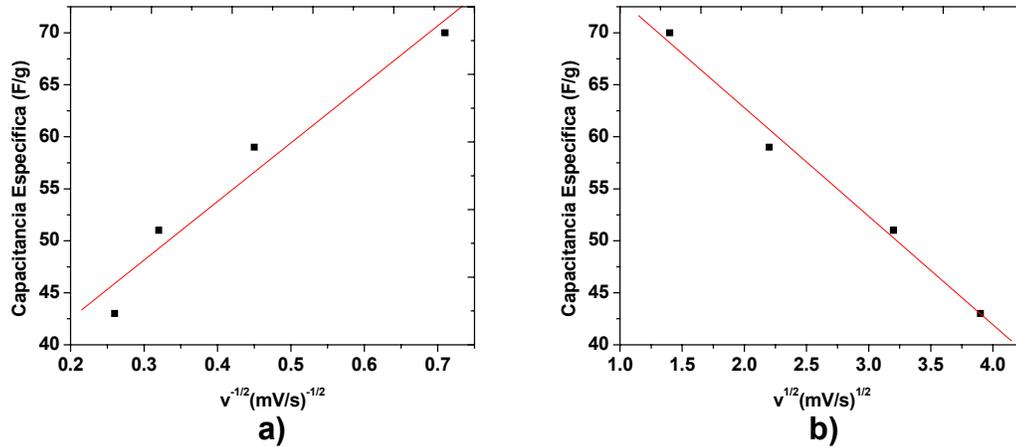


Figura 30. Capacitancia vs (a) $v^{-1/2}$ y (b) $v^{1/2}$.

Efecto del estado de oxidación en la capacitancia.

En la literatura se encuentra reportado que el estado de oxidación promedio en óxidos de manganeso utilizados como electrodos en capacitores electroquímicos es cercano a 4. Wei y colaboradores²¹ reportaron para su óxido un estado de oxidación promedio para el Mn de +4 (168 F/g). Bélanger y colaboradores²² reportaron un estado de oxidación promedio para el Mn de +3.85 (166 F/g). Chen y colaboradores⁷⁵ reportaron un estado de oxidación para Mn de +4 (240 F/g, película delgada). Bach y colaboradores⁷⁶ encontraron un estado de oxidación promedio para la birnesita (Mn) que obtuvieron de +3.68 (31 F/g). Montes y colaboradores⁷³ afirman que la fase MnO_2 tiene como estado de oxidación del manganeso una valencia de +4, para Mn_2O_3 , el Mn tiene un estado de oxidación de +3, la fase Mn_3O_4 , presenta una mezcla de

estados de oxidación de +3 y +2. Wen y colaboradores⁷⁷ determinaron los estados de oxidación promedio de las fases Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 , como +2.7, +3 y +4 respectivamente. Los compuestos RM3-L, K1-L que presentaron la fase $\text{K}_{1.33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ que Zhang y colaboradores⁶² afirman que el estado de oxidación promedio de esta fase es de +3.84, presentaron voltamperogramas con un comportamiento pseudocapacitivo a diferentes velocidades de barrido (figura 26 y figura 27).

Efecto del surfactante en la capacitancia.

Al comparar RM3-L con el compuesto K1-L, que presentaron la misma fase, con un área superficial de $26 \text{ m}^2/\text{g}$ y $190 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente y con un espectro de infrarrojo similar, sólo queda atribuir a la presencia del surfactante la diferencia en capacitancia específica de estos dos materiales. En la preparación de cada compuesto se utilizó CTAB, pero sólo en la síntesis de RM3-L se utilizó además Triton X-100, al parecer la diferencia de capacitancias (88 y 70 F/g) se puede deber a la presencia de CTAB y Triton X-100 en la muestra RM3-L.

3.2. Óxidos de Hierro.

Los resultados correspondientes a los óxidos de hierro X2-C, X6-C, Z4ee-L y Z4-C se muestran a continuación.

3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.

La figura 31 muestra las imágenes MET de los óxidos de hierro obtenidos por 3 reacciones diferentes. El inciso a) muestra las nanopartículas del óxido de hierro X2-C, el cual fue calcinado a 220°C por 2 horas. Se pueden observar aglomerados con un tamaño alrededor de los 100nm, las partículas más pequeñas que se encontraron tienen un tamaño alrededor de 5nm. La distribución del tamaño de partícula es amplia.

El inciso b) de la figura 31 pertenece a la muestra X6-C que presenta aglomerados con un tamaño alrededor de los 100nm. Ésta muestra también fue calcinada a 220°C por dos horas. A diferencia del inciso a), no se encontró una distribución de tamaño tan amplia, tampoco un tamaño de partícula por debajo de los 10nm.

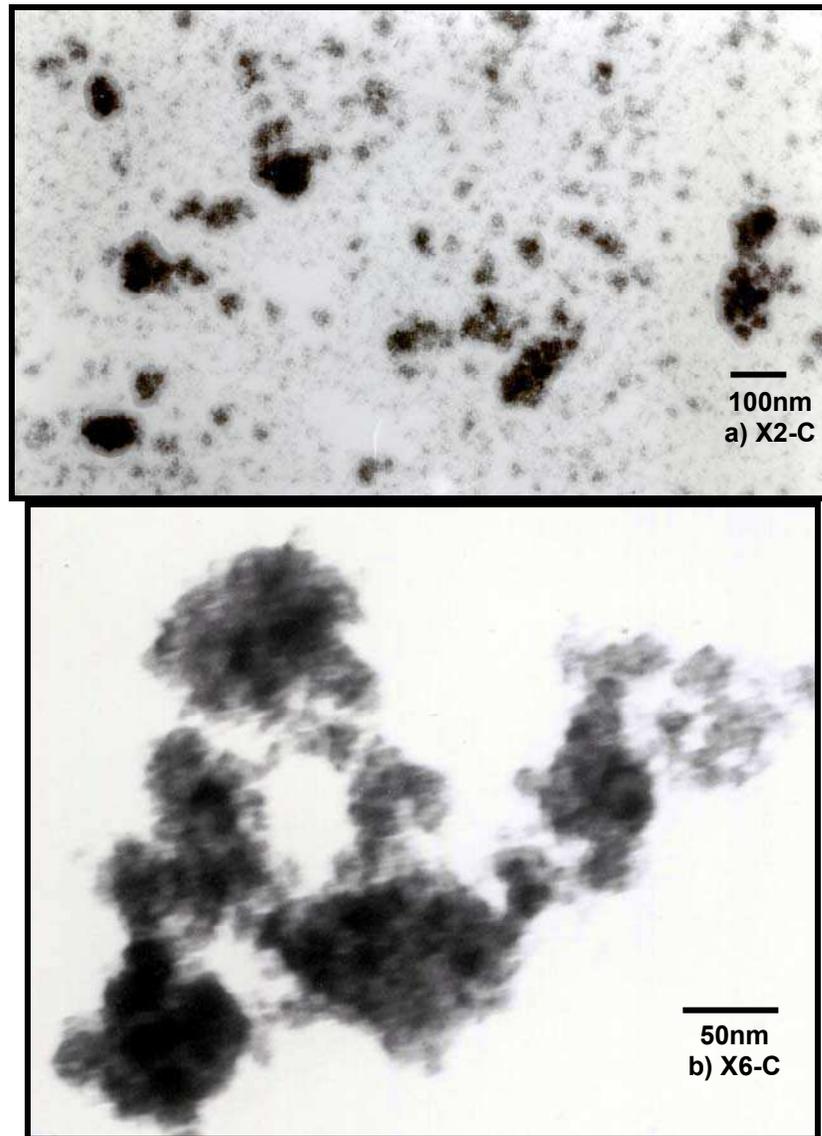


Figura 31. Imágenes de MET de los óxidos X2-C, X6-C y Z4-Lee.

3.2.2. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR).

La figura 32 muestra los espectros de infrarrojo de los óxidos de hierro sintetizados (X2-C y X6-C). El espectro de infrarrojo no muestra la presencia de surfactante.

Señales de los compuestos X2-C y X6-C.

A: 3404 cm^{-1} , causada por el doblamiento de O-H.

B: 1625 cm^{-1} , causada por el O-H de moléculas de agua.

C: 1393 cm^{-1} , causada por la presencia del grupo NO_3^- .

D, E: $1143, 1036$ causado por las vibraciones en el plano de Fe-O de la fase γ -FeOOH

F, G, H: $669, 581$ y 442 cm^{-1} , causada por el estiramiento Fe-O de la fase β -FeOOH.

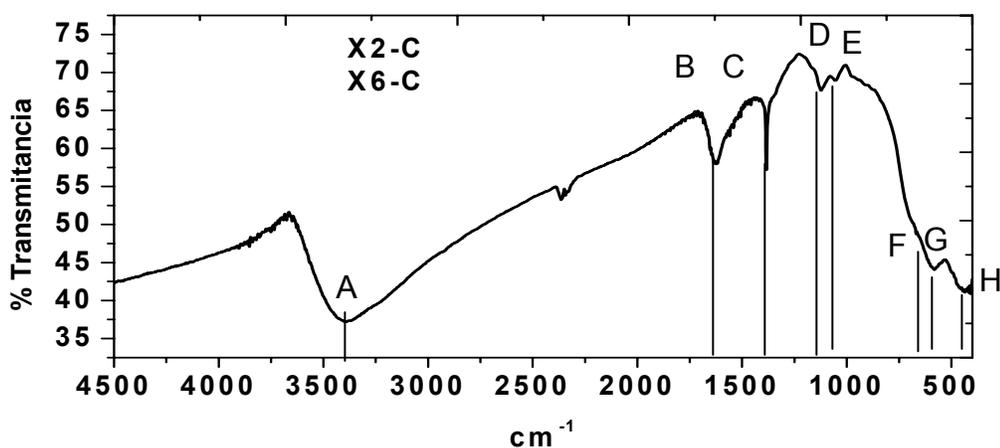


Figura 32. FTIR de los óxidos de hierro X2-C y X6-C.

Los espectros de infrarrojo de las muestras X2-C, X6-C, muestran la presencia de OH debido a las señales a los 3404 y 1625 cm^{-1} . El análisis del espectro revela la presencia de dos fases de oxihidroxidos de hierro, la fase γ -FeOOH con señales en 1143 y 1036 cm^{-1} y la fase β -FeOOH con señales en $669, 581$ y 442 cm^{-1} . Para la fase γ -FeOOH en la literatura^{64,85,86} se reportan los valores de $1166-1145, 1026-1013, 753-735, 604, 600$ y 476 cm^{-1} , que están de acuerdo con las señales encontradas en la figura 32. Para la fase β -FeOOH en la literatura⁸⁷ se reportan los valores de $667, 588$ y 441 cm^{-1} . La señal en 1393

cm⁻¹ revela que los compuestos tienen la presencia del ión NO₃⁻, proveniente del lavado con una solución caliente al 1% de NH₄NO₃. A pesar del calentamiento a 220°C por dos horas los grupos OH⁻ no fueron eliminados y no se obtuvo la fase Fe₂O₃.

3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas de las muestras X2-C y X6-C se muestran a continuación. El difractograma de la muestra X2-C (ver figura 33) no muestra la presencia de ningún pico, posiblemente debido al tamaño de las partículas de 5nm y aglomerados de 100nm^{67,72,73}, por lo que no se le puede asociar con ningún patrón conocido. Por medio del análisis de FTIR, considerado por algunos autores más preciso que la difracción de rayos X⁸⁸, se encontraron las señales correspondientes a las fases β-FeOOH y γ-FeOOH en el compuesto X2-C, pero debido a la pobre cristalinidad del material (ver figura 33) no se puede tener certeza de la presencia de estas fases en el material. En el caso del compuesto X6-C, su difractograma de la figura 34 si presenta picos anchos. Al comparar el difractograma contra los patrones de las fases α-FeOOH, β-FeOOH, γ-FeOOH, parecería que las tres fases concuerdan con el difractograma, ya que éste presenta picos anchos que envuelven a los picos de los patrones. Sin embargo el análisis de FTIR descarta la fase α-FeOOH, dejando así una mezcla de las fases β-FeOOH y γ-FeOOH para el compuesto X6-C. El número de patrón para cada fase es 80-1770 y 44-1415 (JCPDS) respectivamente. Sin embargo de acuerdo al difractograma obtenido, el material solamente presenta una

cristalinidad parcial. Esto implica que una calcinación a 220°C por 2 horas no se formó completamente Fe_2O_3 , y se requiere una mayor temperatura o un mayor tiempo de calcinación.

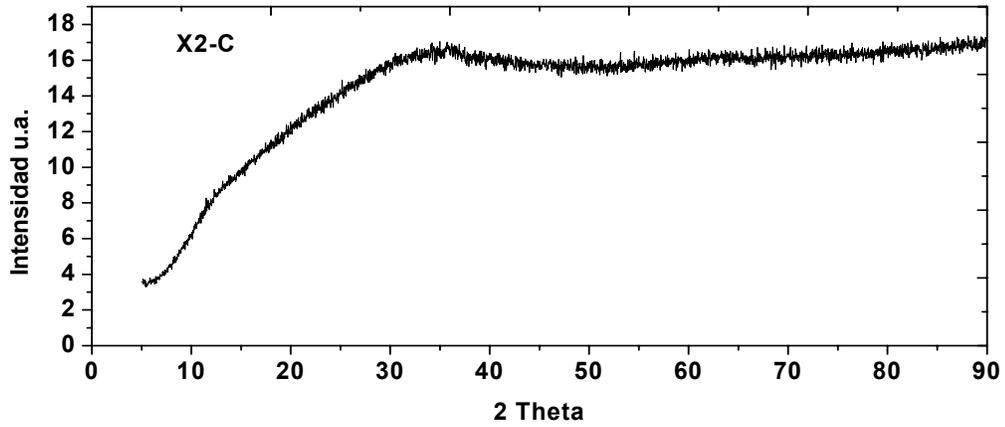


Figura 33. Diffractograma de la muestra X2-C

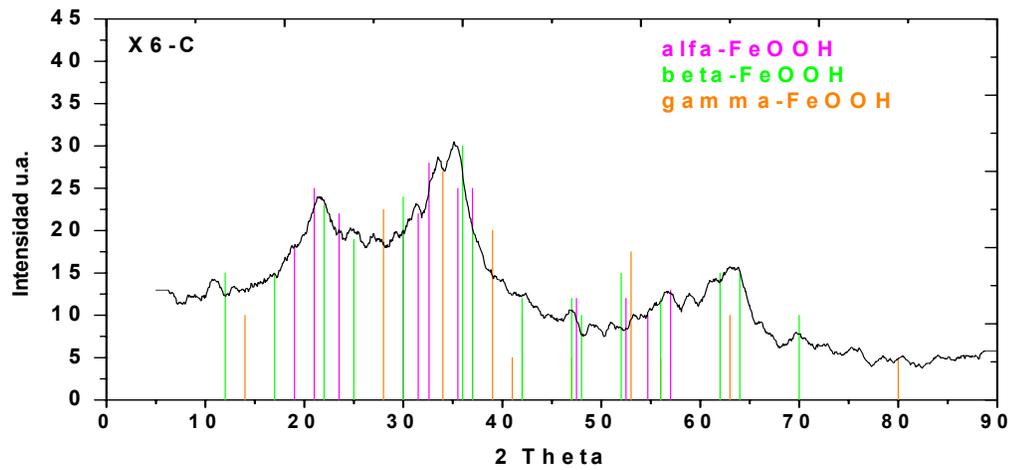


Figura 34. Diffractograma de la muestra X6-C.

3.2.4. Análisis Textural.

La isoterma de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poro se muestran en la figura 35 y figura 36 respectivamente. Las isotermas de X2-C y X6-C muestran histéresis con una morfología de poro cilíndrica según la clasificación de De Boer⁶⁰. Ambos compuestos adsorben cantidades similares de nitrógeno. El área superficial obtenida en los compuestos X2-C y X6-C es elevada, de 311 y 317 m²/g respectivamente. El análisis de microporos nos indica que la contribución de estos al área superficial es de 73 y 178 m²/g respectivamente. El hecho que la distribución de tamaño de poro y el promedio de diámetro de poro sean de 3.6nm y 4nm respectivamente, para los dos compuestos, nos dice que ambos tienen una distribución de poros estrecha alrededor de los 4 nm. Lo que implica que las condiciones (síntesis similares de ambos compuestos) llevan a obtener materiales mesoporosos con diámetros de poro uniformes.

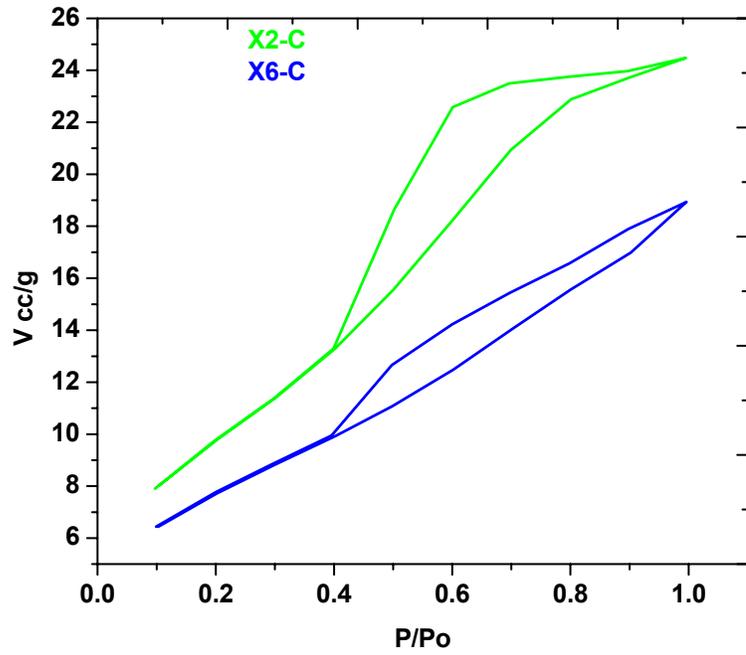


Figura 35. Isotherma de adsorción-desorción de los óxidos de hierro.

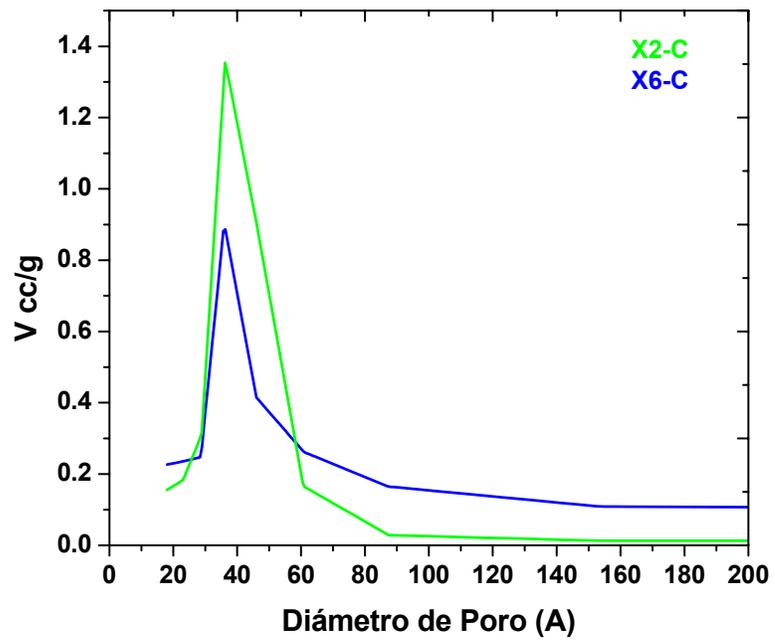


Figura 36. Distribución de tamaño de poro de los óxidos de hierro.

La tabla 8 muestra los resultados del análisis textural de los óxidos de hierro.

TABLA 8.
ANÁLISIS TEXTURAL DE ÓXIDOS DE HIERRO

Muestra	Área Superficial (m²/g)	Distribución de Tamaño de Poro (nm)	Área de Microporos (m²/g)	Área Disponible (m²/g)	Promedio de Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro (cm³/g)
X2-C	311	3.6	73	238	4	0.33
X6-C	317	3.6	178	139	4	0.34

3.2.5. Caracterización Electroquímica.

El comportamiento pseudocapacitivo de los óxidos X2-C y X6-C de los óxidos de hierro se muestra en los voltamperogramas a diferentes velocidades (figura 37, figura 38). El electrolito utilizado fue Na₂SO₄ con una concentración 0.1M.

El compuesto X2-C presentó un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 25mV/s (figura 37). Las curvas que se observan en el voltamperograma fueron las que se acercan más a la curva ideal con forma rectangular. Este óxido puede trabajar con una ventana electroquímica de 1V.

El compuesto X6-C presentó un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 15mV/s. De nuevo se muestra que las curvas de los voltamperogramas son casi totalmente rectangulares, acercándose al comportamiento ideal (figura 38). La ventana electroquímica para éste óxido también es de 1V.

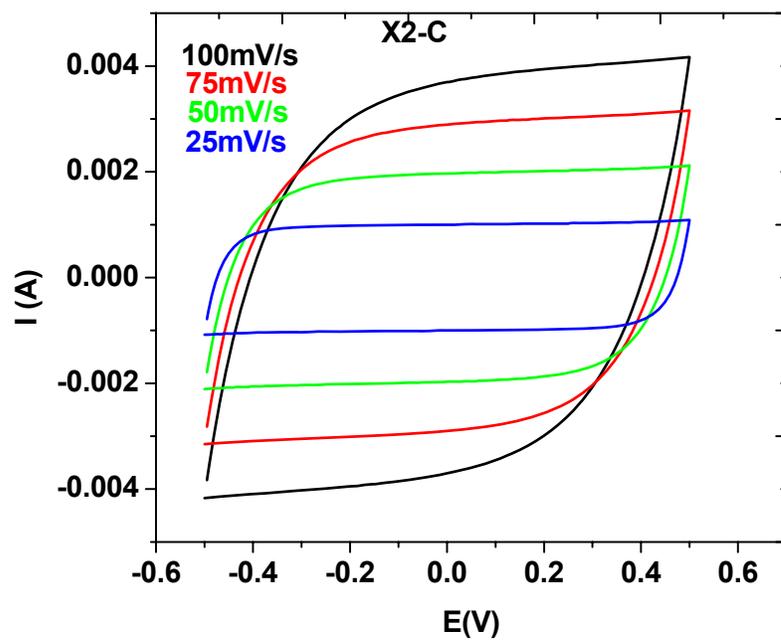
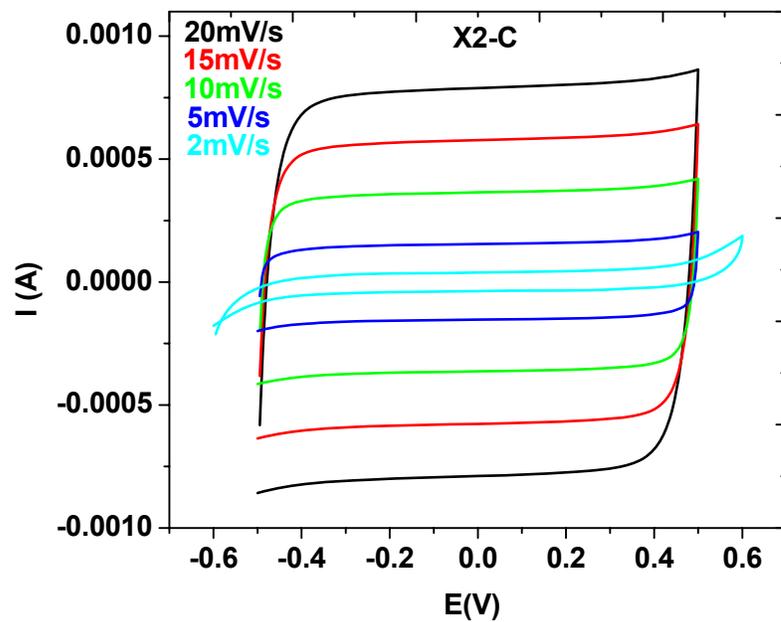


Figura 37. Voltamperogramas de la muestra X2-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolyto 0.1M Na₂SO₄.

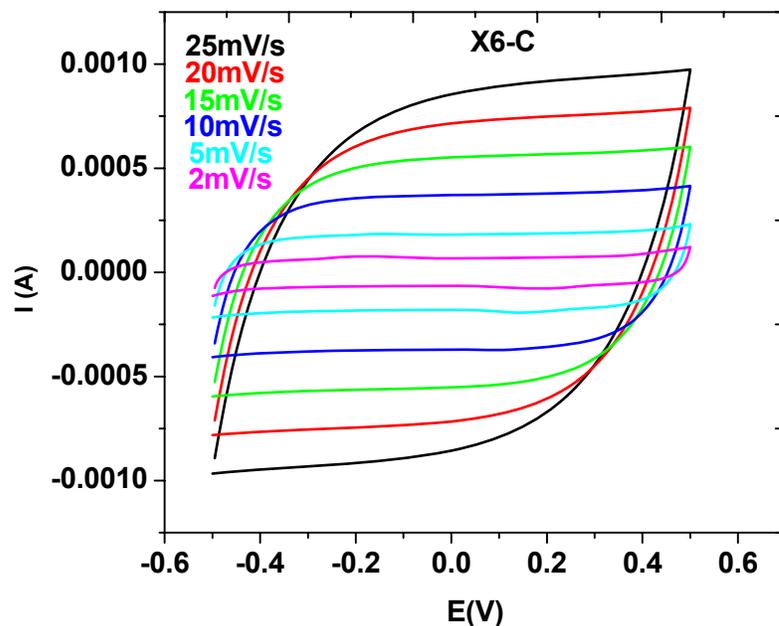


Figura 38. Voltamperograma de la muestra X6-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolyte 0.1M Na₂SO₄.

La tabla 9 muestra la capacitancia específica de las muestras X2-C y X6-C a diferentes velocidades de barrido. Los cálculos se realizaron con las curvas del voltamperograma del segundo ciclo.

TABLA 9.

CAPACITANCIA ESPECÍFICA A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO

Velocidad de Barrido (mV/s)	Capacitancia Específica X2-C (F/g)	Capacitancia Específica X6-C (F/g)	ΔV (V)
2	5	8	1
5	8	9	1
10	9	9	1
15	9	8	1
20	10		1
25	10		1

Electrolito: 0.1M Na₂SO₄.

Los voltamperogramas del óxido X2-C se muestran en la figura 37 y presentan un comportamiento pseudocapacitivo ideal, incluso al aumentar la velocidad de barrido desde 2mV/s hasta 25mV/s. No son numerosos los materiales que soporten una velocidad mayor a los 2mV/s en la literatura, sobre todo si se

tratan de pseudocapacitores. Otro aspecto sobre éste material es que la capacitancia se incrementa ligeramente al aumentar la velocidad de barrido, este fenómeno no se ha encontrado reportado en la literatura. En el caso de X6-C muestra un comportamiento pseudocapacitivo (figura 38) hasta una velocidad de 15mV/s y prácticamente manteniendo constante su capacitancia en el rango de velocidades aplicadas (mantener la capacitancia constante al aumentar la velocidad de barrido tampoco ha sido reportado en la literatura).

Efecto del Electrolito (Na_2SO_3).

La figura 39 muestra el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto X2-C utilizando como electrolito una solución 0.1M de Na_2SO_3 . El compuesto presenta un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 15mV/s con una ventana electroquímica de 1V.

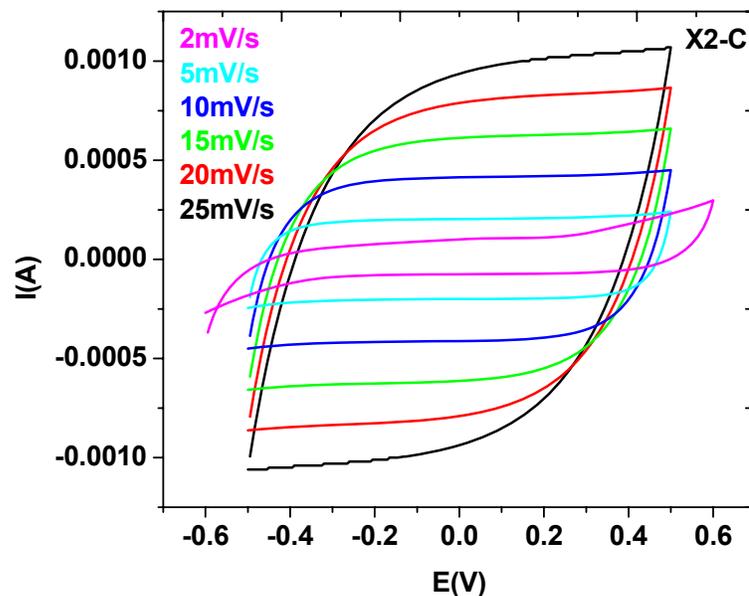


Figura 39. Voltamperogramas de la muestra X2-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolito 0.1M Na₂SO₃.

En presencia de una solución 0.1M de Na₂SO₃ el compuesto X6-C presentó un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 15mV/s (figura 40). La ventana electroquímica también fue de 1V.

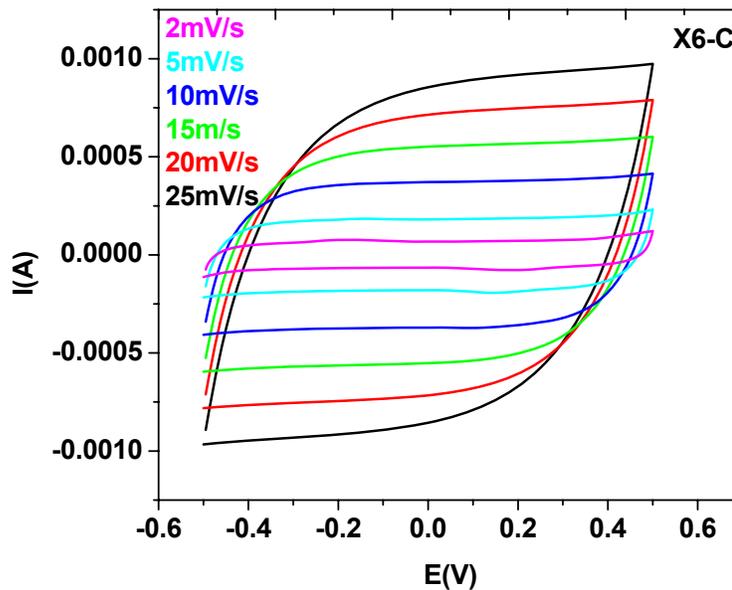


Figura 40. Voltamperogramas de la muestra X6-C a diferentes velocidades de barrido. Electrolito 0.1M Na₂SO₃.

La tabla 10 muestra la capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido en presencia de una solución 0.1M de Na₂SO₃ para los compuestos X2-C y X6-C.

TABLA 10.

CAPACITANCIA ESPECÍFICA A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO

Velocidad de Barrido (mV/s)	Capacitancia Específica X2-C (F/g)	Capacitancia Específica X6-C (F/g)	ΔV (V)
2	10	9	1
5	9	8	1

10	8	8	1
15	8	7	1

Electrolito: 0.1M Na₂SO₃.

Al comparar Na₂SO₄ y Na₂SO₃ como electrolitos, no tienen un efecto significativo en la magnitud de la capacitancia específica obtenida en X2-C y X6-C. Sin embargo afectan el comportamiento pseudocapacitivo de estos materiales, ya que en presencia de Na₂SO₄ se puede llegar hasta una velocidad de barrido de 25mV/s y en presencia de Na₂SO₃ solo hasta 15mV/s (para X2-C). En el caso de X6-C, en ambos electrolitos se alcanza una velocidad de barrido de 15mV/s. Además el efecto de la velocidad de barrido con cada electrolito es diferente. Con Na₂SO₄ para X2-C aumenta la capacitancia y con Na₂SO₃ la capacitancia disminuye. Para X6-C con ambos electrolitos la capacitancia se mantiene constante. La ventana de operación de los dos materiales es de 1 volt en ambos electrolitos.

Efecto de la velocidad de Barrido.

La figura 41 muestra el efecto de la velocidad de barrido en la capacitancia de los compuestos X2-C y X6-C. Cuando se utilizó como electrolito Na₂SO₄, la capacitancia se incremento al aumentar la velocidad de barrido para el compuesto X2-C. En el caso del compuesto X6-C permaneció constante. Éste comportamiento no se encuentra reportado en la literatura. Al utilizar Na₂SO₃ la capacitancia disminuyó al incrementarse la velocidad de barrido. Como ya se discutió en la sección 3.1.5. éste comportamiento posiblemente se debe a que los iones no tienen tiempo suficiente para migrar a la superficie del material, por lo que la carga almacenada es menor.

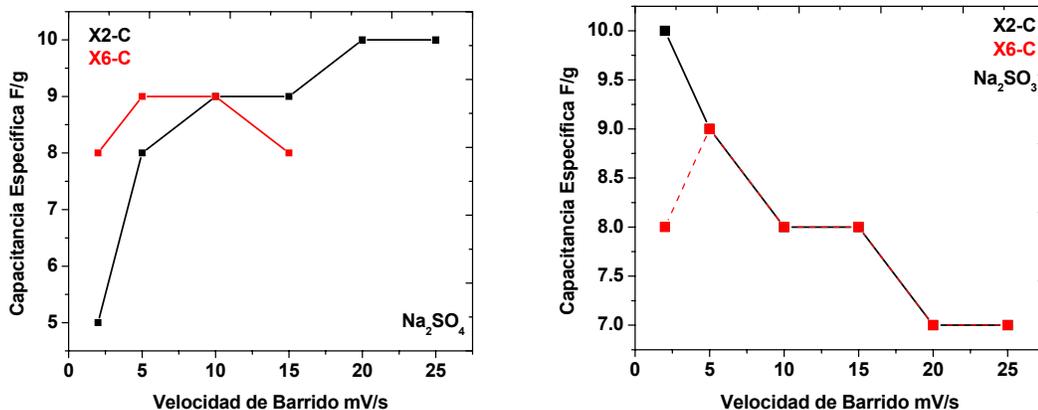


Figura 41. Capacitancia en función de la velocidad de barrido. a) Na₂SO₄ y b) Na₂SO₃.

Como la capacitancia se incrementa al incrementarse la velocidad de barrido, los resultados obtenidos, C_e y C_T no tienen sentido, por lo que se obtuvieron C_e y C_T en presencia de Na₂SO₃ (figura 42). La capacitancia externa es de 6.7 F/g y la capacitancias total es de 10.5 F/g, por lo tanto la capacitancia interna es 3.8 F/g. A una velocidad de barrido de 2 mV/s se alcanza un 95% de la capacitancia total del compuesto X2-C.

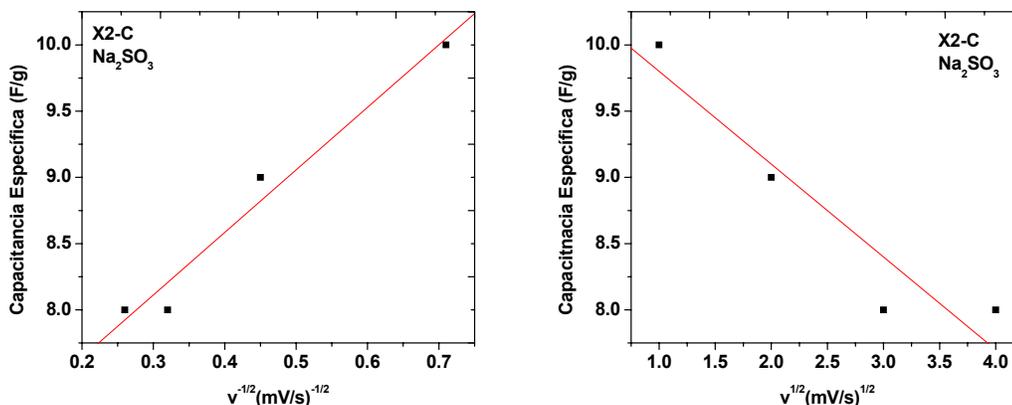


Figura 42. Capacitancia vs (a) $v^{-1/2}$ y (b) $v^{1/2}$.

Efecto del ciclado.

Como el compuesto X2-C mostró la capacitancia más elevada al incrementarse la velocidad de barrido y presento un comportamiento pseudocapacitivo a una mayor velocidad de barrido, se estudió el efecto del número ciclos sobre la capacitancia. Las velocidades de barrido fueron de 5mV/s y 15mV/s (figura 43) Los datos fueron obtenidos por voltamperometría cíclica utilizando como electrolito Na₂SO₄.

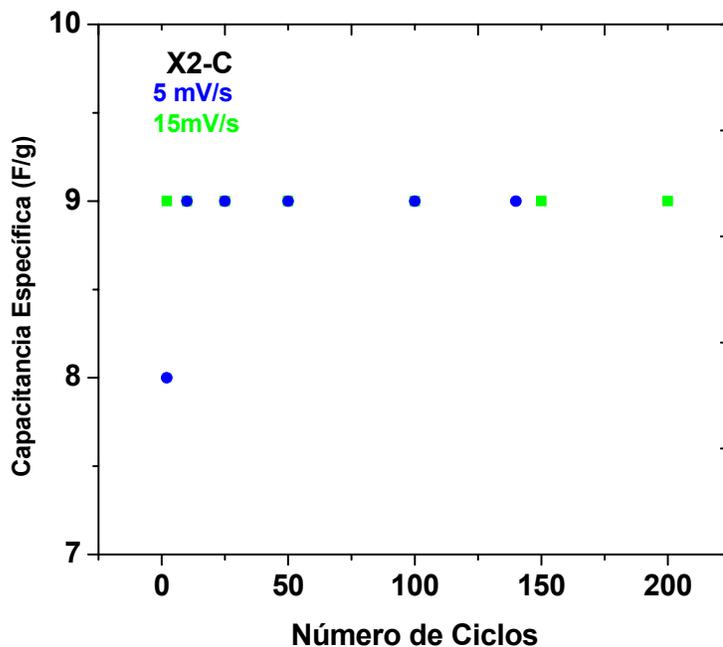


Figura 43. Capacitancia en función del número de ciclos.

Ciclos de carga-descarga a corriente constante (cronopotenciometría).

La figura 44 muestra los ciclos de carga y descarga del compuesto X2-C. Se puede observar que compuesto se comporta como un pseudocapacitor, ya que las curvas obtenidas son lineales. También presenta una pequeña caída óhmica

lo que reduce el potencial de aplicación a 1.15 volts. La energía específica y la potencia específica son de 4.75 Wh/Kg y 295 W/h.

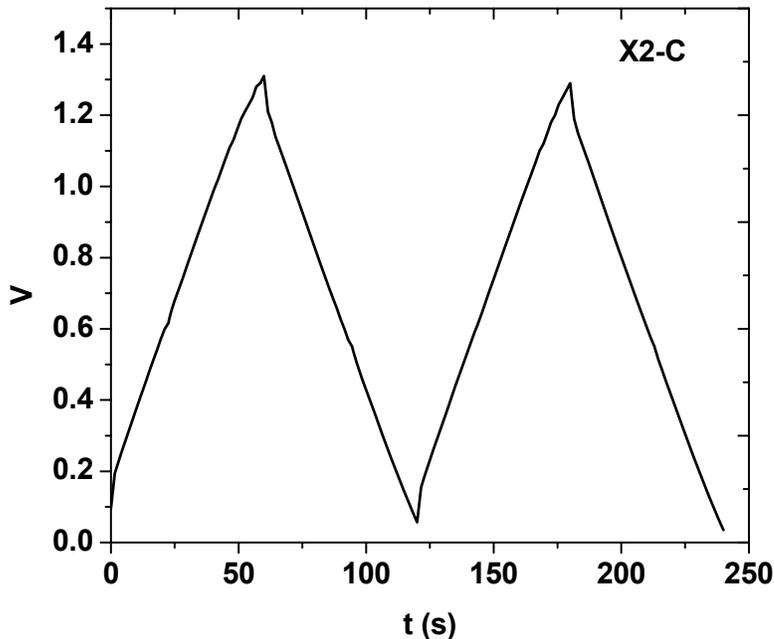


Figura 44. Cronopotenciograma del compuesto X2-C.

La tabla 11 muestra la capacitancia obtenida por voltametría cíclica y por cronopotenciometría. Para el compuesto X2-C la capacitancia obtenida por voltametría cíclica depende de la velocidad de barrido, por lo que a velocidades de 20 y 25 mV/s la capacitancia (obtenida por voltametría cíclica) no difiere del valor obtenido por cronopotenciometría.

TABLA 11.

CAPACITANCIA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y CRONOPONTEIOMETRÍA (X2-C)

Velocidad de Barrido (mV/s)	Capacitancia Específica (F/g)	Cronopotenciometría (F/g)
2	5	10
5	8	-
10	9	-
15	9	-
20	10	-
25	10	-

La ventana de potencial utilizada en voltamperometría cíclica fue de 1volt para todas las velocidades de barrido.

Al utilizar la gráfica de Ragone para colocar los valores de potencia específica y energía específica del compuesto X2-C (x), se observa que cae en la región de supercapacitores (figura 45).

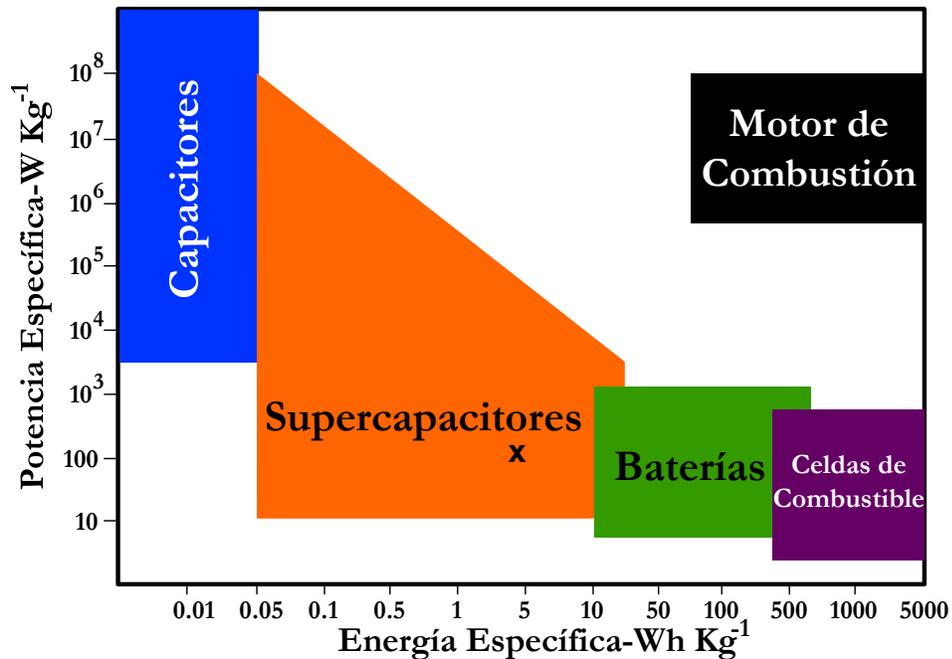


Figura 45. Gráfica de Ragone del compuesto X2-C.

Efecto de los parámetros texturales en la capacitancia.

La capacitancia es ligeramente mayor al aumentar las velocidades de barrido para el compuesto X2-C comparado con el compuesto X6-C. Probablemente se debe a que el compuesto X2-C tiene una mayor área disponible ($238m^2/g$) que el compuesto X6-C ($139m^2/g$), lo que al final de cuentas permite tener una mayor capacitancia. Sin embargo, la diferencia de las capacitancias no es substancial, por lo que el área disponible no es el principal factor que afecta a la capacitancia. Posiblemente el promedio de diámetro de poro y la distribución de

tamaño de poro influyan en la capacitancia. Para estos compuestos los valores son 4 y 3.6 nm respectivamente. Lo que implica que los iones tienen la misma facilidad o dificultad para acceder a la superficie activa de estos materiales. Reddy⁸² argumenta que el tamaño de los iones hidratados no es un factor determinante para influir en la capacitancia, ya que los iones de los electrolitos tienen prácticamente el mismo radio de hidratación (0.33-0.38 nm). Los valores del radio de la esfera de hidratación de los electrolitos utilizados en éste proyecto se presentan en la tabla 12.

TABLA 12.
TAMAÑO DE IONES

Ion	Radio del Cristal (nm)	Radio de la Esfera de hidratación (nm)	Conductividad (cm ² /
Na ⁺	0.095	0.358	
SO ₄ ⁻²	0.29	0.379	
SO ₃ ⁻²			
Cl ⁻	0.181	0.332	

Referencia: 94. El radio de la esfera de hidratación es el tamaño del ión más el tamaño de las moléculas de agua que hidratan al ión en la solución.

Los valores del radio de la esfera de hidratación de los iones, sugieren que un diámetro de poro de 4 nm es suficiente para permitir el acceso a la superficie activa de los materiales. Sin embargo Béguin y Frackowiak¹⁸ argumentan que el tamaño de poro debe de ser adaptado al tamaño de los iones hidratados para permitir un rápido transporte de los iones. Al considerar que los microporos no pueden ser accesados por los iones, es lógico pensar que existe un tamaño de poro óptimo para un mayor almacenamiento de carga y que tal vez sea específico para cada sistema (material y electrolito). Por otro lado, si observamos a los óxidos de manganeso (sintetizados en éste proyecto) que presentaron una capacitancia de 70 y 88 F/g, el promedio de diámetro de poro

era mayor a los 7nm, un valor mayor que el valor encontrado en X2-C y X6-C. Por lo que se puede pensar que un diámetro de poro de 4 nm es inaccesible para iones de los electrolitos utilizados en estos sistemas, lo que explicaría una baja carga almacenada en éstos óxidos (comparándolos contra los óxidos de manganeso). Esto implica que el diámetro de poro ideal en pseudocapacitores podría ser mayor o igual a los 7nm para que los iones hidratados puedan penetrar a toda la superficie del material.

3.3. Óxidos de Vanadio

Se obtuvo un solo óxido de vanadio y los resultados de la caracterización estructural y electroquímica se muestran a continuación.

3.3.1. Microscopia Electrónica de Transmisión

Las imágenes MET muestran que el óxido de vanadio sintetizado tiene una nanoarquitectura de nanotubos (figura 46). Los nanotubos tienen un diámetro alrededor de los 15nm y una longitud que varía desde los 600nm hasta los 1000nm. Esencialmente toda la muestra tiene la misma nanoarquitectura, en algunas zonas los nanotubos se aglomeran. Las condiciones de reacción permitieron controlar la morfología de las nanopartículas.

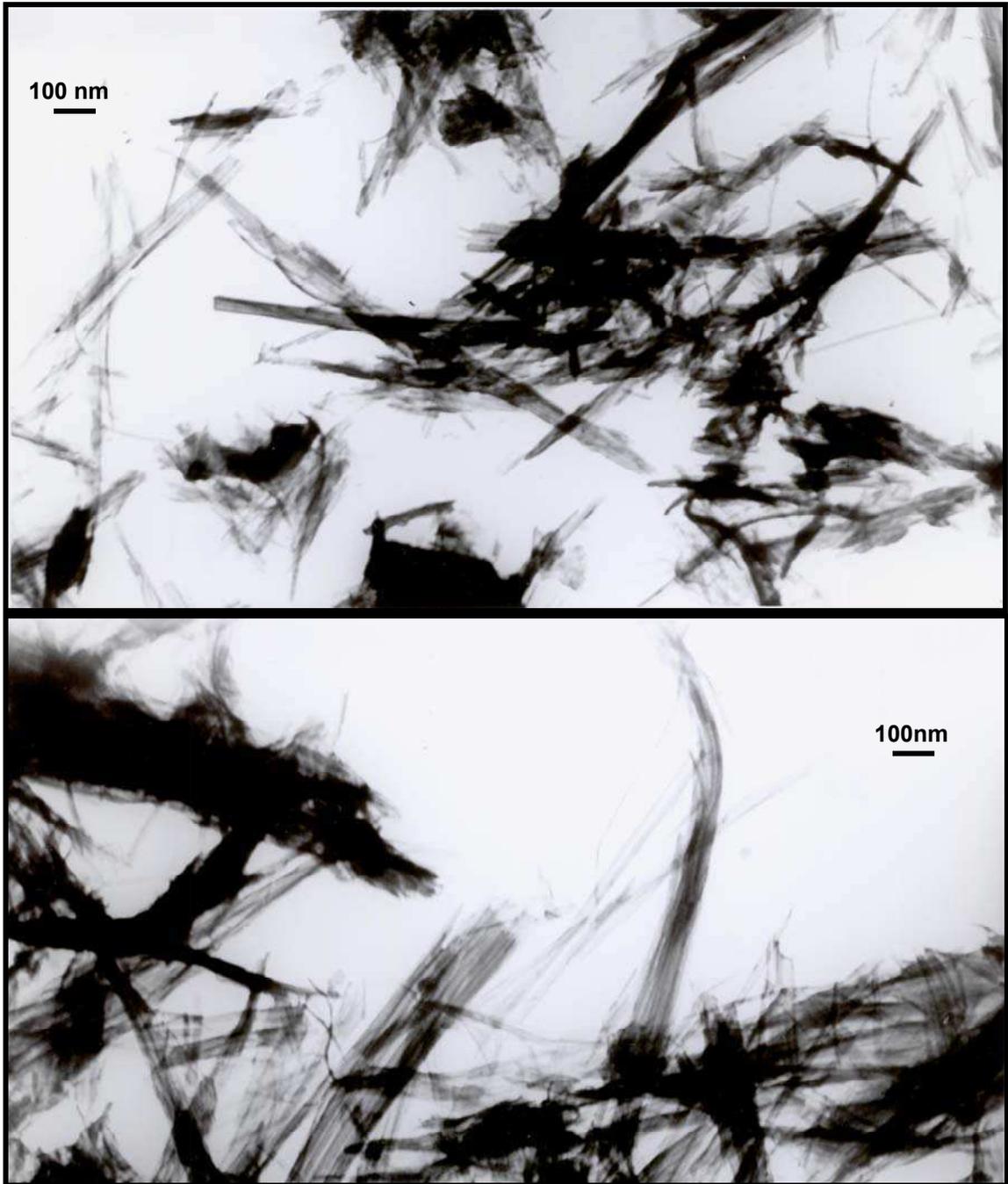


Figura 46. Imágenes MET de los nanotubos de óxido de vanadio.

3.3.2. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR).

El espectro de infrarrojo del óxido de vanadio obtenido (V2-L) se muestra a continuación. Adicionalmente éste compuesto recibió dos tipos de lavados, uno con etanol a ebullición por 72 horas (V2-Lee72) y otro con una solución 0.5M de

acetato de sodio en etanol calentado a ebullición por 72 horas. (V2-Leea-72). Ninguno de los dos lavados fue efectivo, por lo que tanto el óxido sin lavado como los lavados, presentaron la presencia del surfactante en el espectro de infrarrojo (figura 47).

Señales de los compuestos V2-L, V2-Lee72 y V2-Leea72.

A: 3375 cm^{-1} , del doblamiento de los grupos O-H.

B: 2910 cm^{-1} , causada por el estiramiento asimétrico de C-H perteneciente a la cadena del surfactante.

C: 2839 cm^{-1} , causada por el estiramiento simétrico de C-H perteneciente a la cadena del surfactante.

D: 1625 cm^{-1} , causada por el doblamiento O-H de la molécula de agua.

E: 1482 cm^{-1} , causado por el doblamiento C-H de los grupos metilenos del surfactante.

F: 1410 cm^{-1} , causado por el estiramiento asimétrico C-H del grupo metilo del surfactante.

G, H, I, J, K, L, M y N: $990, 965, 840, 745, 670, 609, 518, 482\text{ cm}^{-1}$, causado por el estiramiento V-O de V_2O_5 .

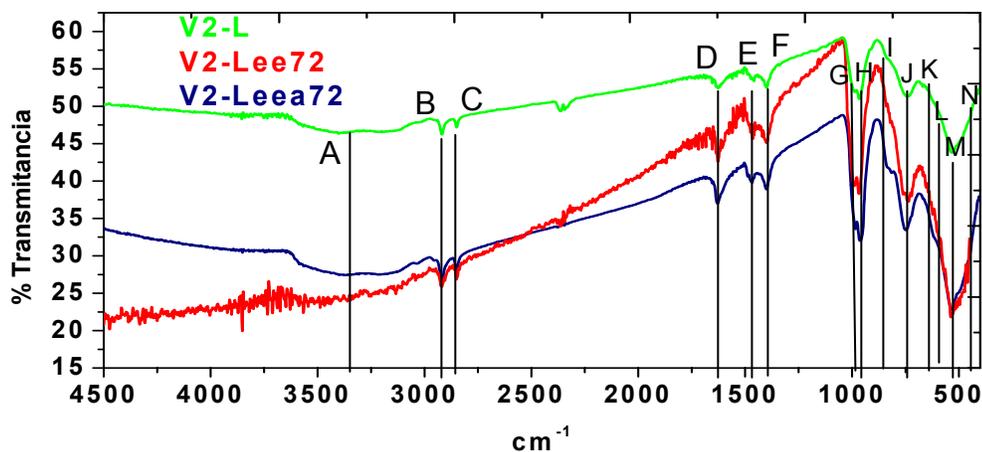


Figura 47. FTIR del óxido de vanadio.

Fabri y Baraldi⁹⁵ estudiaron el espectro de infrarrojo de tres óxidos de vanadio, V_2O_3 , V_2O_4 y V_2O_5 , Pinna y colaboradores⁹⁶ obtuvieron α - V_2O_5 y comparando sus resultados (1022-1000, 980-963, 840, 745, 665, 610, 537-515 y 475 cm^{-1}) con los encontrados en ésta investigación se puede afirmar que el óxido de vanadio obtenido presenta la fase α - V_2O_5 incluso para la muestras lavadas por los métodos ya descritos. La razón por la cual las señales de 1022 y 980 cm^{-1} se encuentran en el espectro de la figura 47, se debe a la presencia del surfactante, que provoca que el enlace V-O sea más rígido y por lo tanto se necesita una mayor energía para hacerlo vibrar, por lo que la señal aparece a números de onda más bajos.

3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Los patrones de difracción obtenidos para el óxido sintetizado y lavados con etanol (V2-L, V2-Leea y V2-Lee72) son similares, incluso el óxido lavado con la solución de acetato de sodio en etanol (V2-Leea) muestra un poco más de

definición de los picos, aunque los tres difractogramas presentaron la fase α - V_2O_5 , que fue confirmado por el análisis de FTIR. El hecho de que los patrones de difracción sean esencialmente iguales para las tres muestras es otro indicador de que el surfactante no pudo ser eliminado totalmente de la estructura de ninguno de los tres óxidos (figura 48).

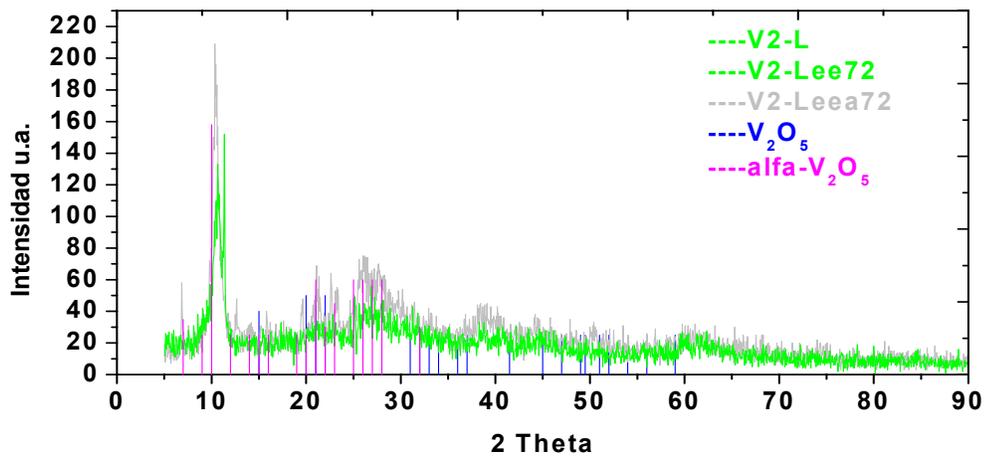


Figura 48. Difractograma de los óxidos de vanadio.

La estructura de la fase α - V_2O_5 está formada por capas, las cuales están compuestas por unidades de VO_5 con geometría piramidal cuadrada, que comparten esquinas y orillas. Las capas están unidas por interacciones V-O⁹⁷ (figura 49).

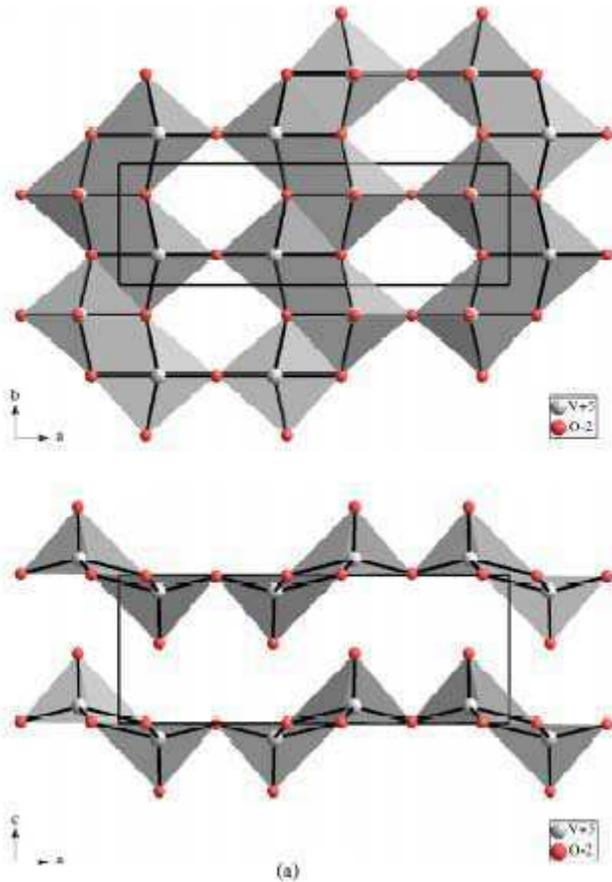


Figura 49. Estructura cristalina de α - V_2O_5 .

3.3.4. Análisis Textural

Las isothermas de adsorción del óxido de vanadio y las muestras que fueron lavadas se muestran en la figura 50. Los tres compuestos esencialmente no presentan histéresis. El área superficial obtenida para las muestras V2-L y V2-Lee72 es la misma ($26\text{m}^2/\text{g}$) y es ligeramente mayor en la muestra V2-Lee (30 m^2/g). Lo anterior implica que los lavados no fueron efectivos, ya que los espectros de infrarrojo muestran la presencia de surfactante lo que provoca una menor área superficial.

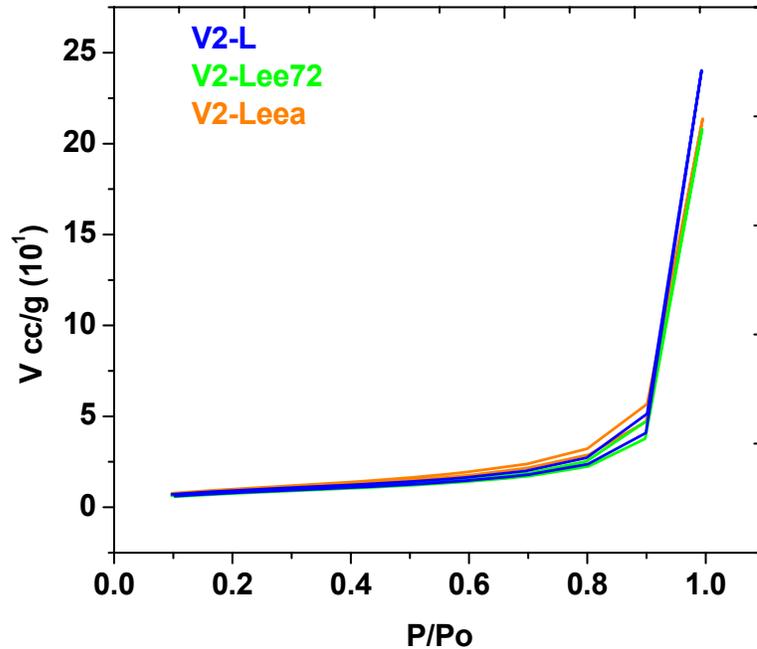


Figura 50. Isotherma de adsorción-desorción de los óxidos de vanadio.

La distribución de tamaño de poro que se muestra en la figura 51 de los tres óxidos de vanadio, se observa que no hay una distribución estrecha. Los diámetros de poros caen en la región de mesoporos y macroporos. No se encontraron microporos en ninguna muestra y el promedio de diámetro de poro difiere de la distribución de tamaño de poro.

La tabla 13 nos muestra los resultados del análisis textural del óxido de vanadio y las dos muestras que fueron lavadas. Se puede observar que el óxido de vanadio tiene 26 m²/g de área superficial, mismo área que presenta la muestra que fue lavada con etanol a ebullición por 72 horas (V2-Lee72), indicando que el lavado no removió al surfactante. El lavado con la solución de

acetato de sodio y etanol (0.5M) removió parte del surfactante por lo que el óxido presentó un área superficial de 30 m²/g.

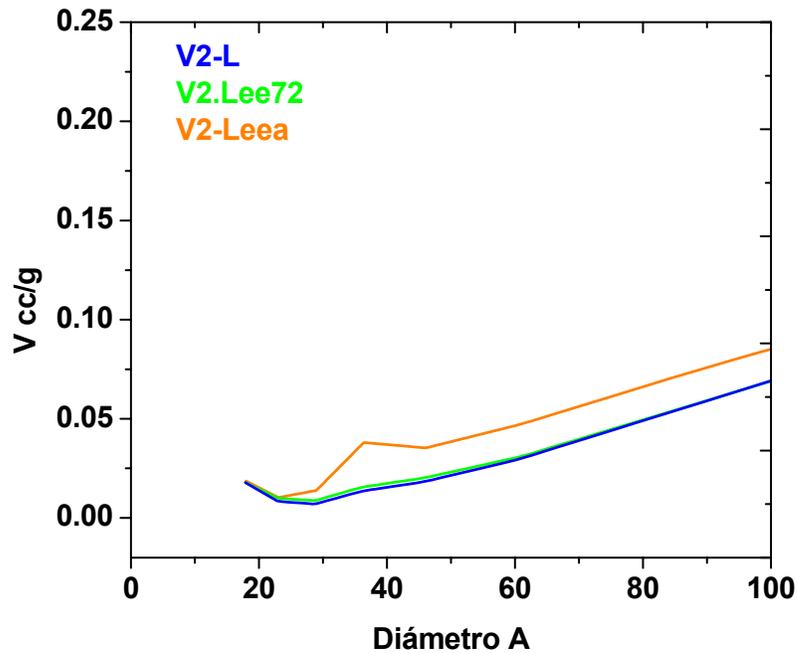


Figura 51. Distribución de tamaño de poros de los óxidos de vanadio.

TABLA 13.

ANÁLISIS TEXTURAL DE LOS ÓXIDOS DE VANADIO

Muestra	Área Superfiical (m ² /g)	Distribución de Tamaño de Poro (nm)	Área de Microporos (m ² /g)	Área Disponible (m ² /g)	Promedio de Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro(cm ³ /g)
V2-L	26	1.8	0	26	48	0.31
V2-Lee72	26	1.8	0	26	44	0.28
V2-Leea	30	3.6	0	30	37	0.28

3.3.5. Caracterización Electroquímica.

Identificación de materiales con comportamiento pseudocapacitivo.

Para determinar si el óxido de vanadio presenta un comportamiento pseudocapacitivo se realizaron voltamperometrias cíclicas con tres diferentes electrolitos (NaCl , Na_2SO_3 y Na_2SO_4) con una concentración 0.1M. Los resultados se muestran en la figura 52. El óxido de vanadio presenta un comportamiento pseudocapacitivo con los tres electrolitos, aunque el mejor comportamiento se obtuvo con NaCl y Na_2SO_3 . La tabla 14 muestra la capacitancia específica obtenida a una velocidad de barrido de 2mV/s, a una velocidad mayor, no se obtuvo un comportamiento pseudocapacitivo. El valor más alto se obtuvo en presencia de NaCl (62 F/g). La ventana electroquímica que se aplicó al óxido de vanadio fue de 1.2 volts con los tres electrolitos.

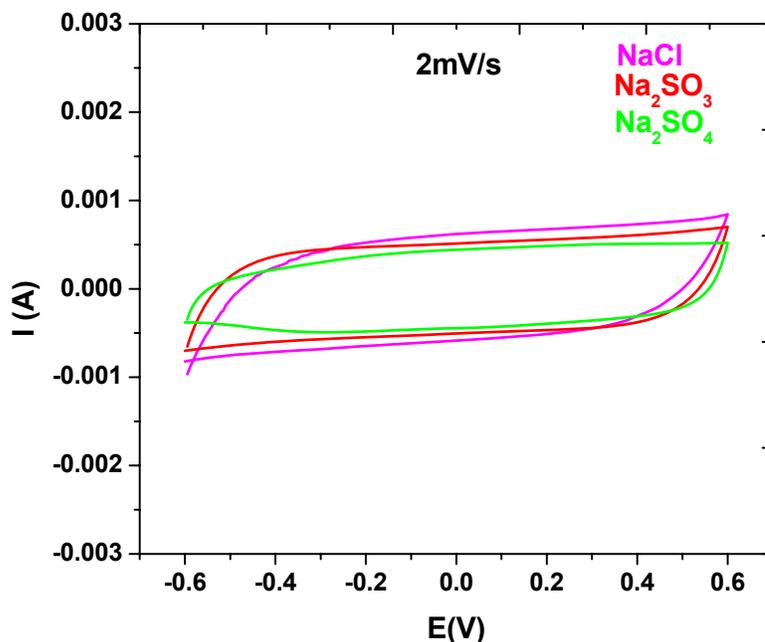


Figura 52. Voltamperogramas del óxido del vanadio con diferentes electrolitos.

TABLA 14.**CAPACITANCIA ESPECÍFICA DEL ÓXIDO DE VANADO EN DIFERENTES ELECTROLITOS**

Electrolito	Capacitancia Específica.
NaCl	62
Na ₂ SO ₄	54
Na ₂ SO ₃	58

Se eligió como electrolito NaCl 0.1M y se determinó la capacitancia de las muestras lavadas. Una muestra se lavó con una solución de acetato de sodio en etanol (V2-Leea) y otra muestra se lavó con etanol a ebullición por 72 horas (V2-Lee72). La figura 53 muestra los voltamperogramas obtenidos. Las tres muestras (incluyendo el óxido sin lavado) presentaron un comportamiento muy similar, pero el que se acerca más al ideal, es el óxido que no recibió lavado. Esto se puede observar en los voltamperogramas obtenidos, a un voltaje entre 0.2 y 0.4 volts hay una pérdida notoria de la respuesta ideal para la muestra V2-Lee72, en el caso de la muestra V2-Leea ésta pérdida es más sutil. El electrolito utilizado fue NaCl y la velocidad de barrido fue de 2mV/s.

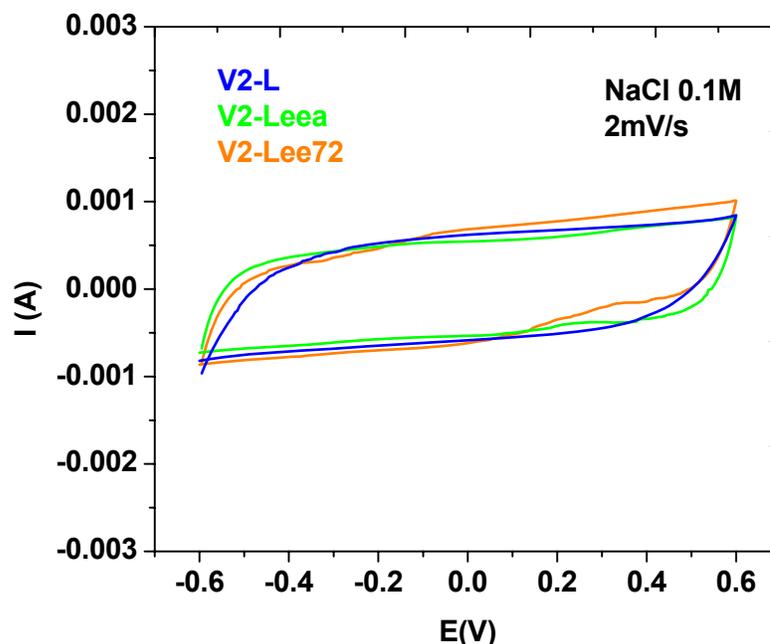


Figura 53. Voltamperogramas de V_2O_5 en función del lavado.

La tabla 15 muestra la capacitancia específica de las muestras de V_2O_5 . Los valores son similares para los tres óxidos y presentan la misma ventana electroquímica (1.2 volts). Los cálculos se realizaron a una velocidad de barrido de 2mV/s, ya que a una velocidad mayor no presentaron un comportamiento pseudocapacitivo como se puede observar de la figura 54.

TABLA 15.

CAPACITANCIA EN FUNCIÓN DEL LAVADO DE V_2O_5

Muestra	Velocidad de Barrido (2mV/s)	Capacitancia (F/g)	ΔV (V)
V2-L	2	62	1.2
V2-Leea	2	58	1.2
V2-Lee72	2	56	1.2

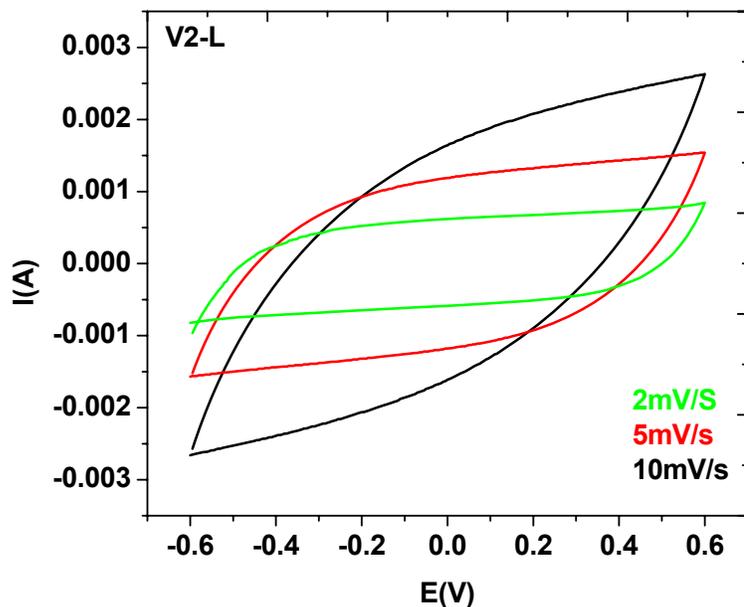


Figura 54. Voltamperograma del compuesto V2-L a diferentes velocidades de barrido. Electrolito NaCl 0.1M.

Efecto de la velocidad de barrido.

El compuesto V2-L solamente presenta un comportamiento pseudocapacitivo a una velocidad de 2 mV/s, a una mayor velocidad, éste comportamiento se pierde debido a que los procesos pseudofaradaicos no se llevan a cabo completamente. La capacitancia externa del material es 12 F/g y la capacitancia total del material es de 78 F/g, por lo que la capacitancia interna es de 66 F/g (figura 55). A una velocidad de barrido de 2mV/s se alcanza un 80% de la capacitancia total.

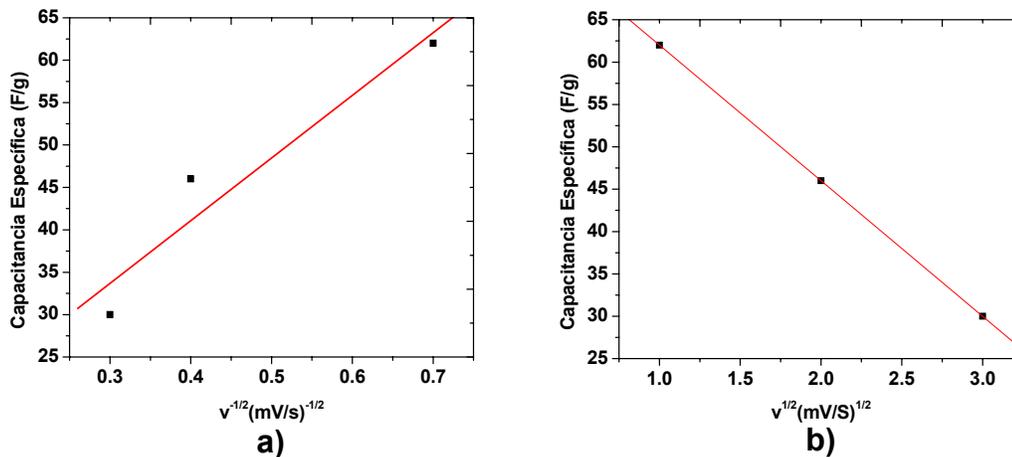


Figura 55. Capacitancia vs (a) $v^{-1/2}$ y (b) $v^{1/2}$.

Efecto del número de ciclos.

El óxido de vanadio que no fue lavado (V2-L) presentó la más alta capacitancia y se estudió el efecto del número de ciclos en la capacitancia. Se realizaron 200 ciclos a una velocidad de barrido de 2mV/s, utilizando NaCl (0.1M) como electrolito. La capacitancia se incrementa en los primeros 10 ciclos para luego decrecer hasta llegar a un valor de 58 F/g (figura 56), lo que indica que el material sufre reacciones secundarias y que la capacitancia practica es de 58 F/g. Sin embargo, los compuestos de Konstantinov y colaboradores⁹⁹ se degradan al llegar al veinteavo ciclo. El compuesto de Reddy⁹⁸ pierde su capacitancia al llegar al ciclo número cien. Por lo menos el compuesto V2-L tolera doscientos ciclos con tan sólo una pérdida del 7% de su capacitancia, lo que lo hace un candidato ideal para estudios posteriores.

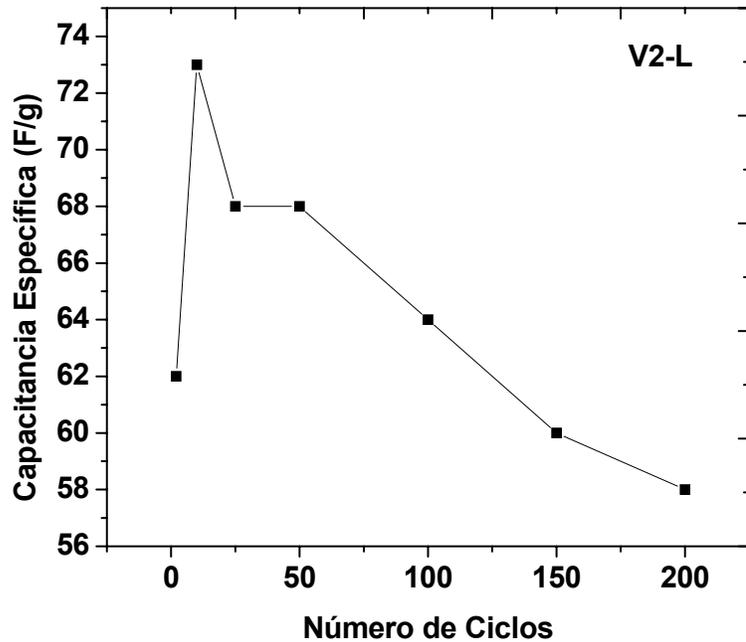


Figura 56. Capacitancia en función del número de ciclos para V_2O_5 .

La capacitancia de las muestras V2-Lee72 y V2-Leea se determinó utilizando como electrolito NaCl 0.1M. Las dos muestras lavadas también presentaron un comportamiento pseudocapacitivo (figura 53) La mayor capacitancia obtenida fue la del compuesto que no recibió tratamiento de lavado (V2-L) a pesar que el compuesto V2-Leea presentó una mayor área superficial, debido a que el compuesto V2-L tiene un promedio de diámetro de poro más grande que para el compuesto V2-Leea, es decir en promedio es más accesible. De nuevo se presenta la influencia del tamaño de poro sobre la capacitancia. El voltaje de operación de estos materiales es de 1.2 volts.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

4.1. Conclusiones

Se presentan a continuación las conclusiones obtenidas en ésta investigación.

- Se lograron obtener materiales nanoestructurados mediante micelas, los cuales presentaron un comportamiento pseudocapacitivo. Los valores de capacitancia específica caen en los rangos reportados en la literatura.
- El análisis de FTIR fue determinante para encontrar las fases cristalinas de todos los óxidos sintetizados.
- El área superficial accesible, determinada por el diámetro promedio de poro es un factor importante para la capacitancia, así como el estado de oxidación de los metales de transición de los óxidos.

4.1.1. Óxidos de Manganeso

- Dos óxidos de manganeso mostraron la capacitancia más elevada encontrada en éste proyecto 88 F/g y 70F/g. Después de realizar 200 ciclos de carga-descarga la capacitancia de ambos disminuyó a 63 y 65 F/g respectivamente.

4.1.2. Óxidos de Hierro

- Nuevas fases, no reportadas en la literatura, de oxhidroxidos de hierro se reportan con comportamiento pseudocapacitivo α -FeOOH, β -FeOOH y γ -FeOOH.
- Se logró obtener utilizando micelas nanopartículas mesoporosas con un tamaño de partícula por debajo de los 10nm y con una porosidad uniforme (4nm de diámetro de poro).
- Los óxidos de hierro mostraron tener el mejor comportamiento pseudocapacitivo y soportando velocidad de barrido hasta de 25mv/s. Lo más interesante es que la capacitancia se incrementa al aumentar la velocidad de barrido, al menos hasta los 25mV/s. La capacitancia específica fue pobre para estos materiales.

4.1.3. Óxidos de Vanadio

- La síntesis dirigida por micelas permitió obtener nanotubos de V_2O_5 con un diámetro de poro de 15nm.
- El análisis del espectro de infrarrojo permitió determinar que el óxido obtenido era efectivamente V_2O_5 , gracias al artículo de Fabri y Baraldi que estudiaron los espectros de infrarrojo de los óxidos de manganeso.
- El lavado con etanol no removió el surfactante y el lavado con una solución de acetato de sodio en etanol removió parcialmente al surfactante.

- El electrolito que presentó una mayor capacitancia fue NaCl 0.1M. La capacitancia más alta para el óxido de vanadio fue 62 .F/g, Después de realizar 200 ciclos el valor disminuyó a 58 F/g.

4.2. Recomendaciones

- Estudiar el mecanismo de síntesis para controlar la nanoestructura y nanoarquitectura de los materiales para controlar los parámetros estructurales que afectan a la capacitancia.
- Lavar más efectivamente, los óxidos de manganeso para tratar de eliminar el surfactante en un menor tiempo y evitar la disminución del promedio de diámetro de poros. En el caso del óxido de vanadio lavar por más tiempo y mayor cantidad de la solución de acetato de sodio en etanol para remover una mayor cantidad de surfactante.
- Estudiar la capacitancia con electrolitos que posean iones pequeños y a diferentes concentraciones.
- Aumentar el número de ciclos de carga y descarga para determinar que el comportamiento de la capacitancia es estable.
- Utilizar otras composiciones para la preparación de los electrodos de manganeso.
- Utilizar otros tipos de carbón para la elaboración de los electrodos.

REFERENCIAS

1. M. Winter, R. J. Brod. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? Chem. Rev. 2004, 104, 4245-4269.
2. Jeng-Kuei Chang and Wen-Ta Tsai. "Material Characterization and Electrochemical of Hydrous Manganese Oxide Electrodes Electrochemical Pseudocapacitors." Journal of The Electrochemical Society, 150 ~10! A1333-A1338-2003.
3. V. Subramanian, S. Devan, R. E. White. "An Approximate Solution for a Pseudocapacitor." Journal of Power Sources 135 (2004) 361–367.
4. Kalakodimi Rajendra Prasad, Kazumichi Koga,† and Norio Miura. "Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors." Chem. Mater. 2004, 16, 1845-1847.
5. A. Burke. "Ultracapacitors: Why, How, and Where is the Technology." Journal of Power Sources 91_2000.37–50.
6. Tsai W., Chang J.K. Material Characterization and Electrochemical Performance of Hydrous Manganese Oxide Electrodes for Use in Electrochemical Pseudocapacitors. Journal of The Electrochemical Society. 2003; 150:A1333-A1338.
7. Ravinder N. Reddy, Ramana G. Reddy. "Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material." Journal of Power Sources 132 (2004) 315–320.
8. K. Shukla, S. Sampath and K. Vijayamohan. "Electrochemical Supercapacitors: Energy Storage Beyond Batteries." Current science, 79, 2000, 1656-1661.
9. Oya A., Kurihara H., Shiraishi S., Solano AL., Amorós DC., Castelló DL. "Influence of Pore Structure and Surface Chemistry on Electric Double Layer Capacitance in Non-Aqueous Electrolyte". Carbon. 41, 2003, 1765-1775.
10. Smalley RE., Hauge RH., Kumar S., Sreekumar TV., Liu T. "SWMT/PAN Composite Film-Based Supercapacitors". Carbon 41, 2003, 2427-2451.
11. Wei B. Thomas S., Nahm K.S., Sephan A.M., Luo C., Subramanian V. "Supercapacitors from Activated Carbon Derived from Banana Fibers. J. Phys. Chem. C 111, 2007, 7527-7531.
12. Wachowska H., Delpoux S., Pietrzak R., Babel K. Jurewicz K. "Capacitance Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified by Activation and Ammoxidation". Carbon 44 2006, 2368-2375.
13. Zainal Z., Vimala R., Prabakaran S.R.S. "Nanostructured Mesoporous Carbon as Electrodes for Supercapacitors". Journal of Power Sources 161, 2006, 730-736.
14. Fricke J., Reichenauer G., Li W. "Carbon Aerogels Derived From Cresol-Resorcinol-Formaldehyde for Supercapacitors". Carbon 40, 2002, 2955-2959.
15. Zhang X., Li, W., Hu., H., Zhu Y."Resorcinol-Formaldehyde Based Porous Carbon as An Electrode Material For Supercapacitors. Carbon 45, 2007, 160-165.
16. Rojo J.M., Pico F., Salazar J.M.G., Ortego E.V., Soto P., Merino C."Carbon Nanofibers and Activated Carbon Nanofibers as electrodes in Supercapacitors."Carbon, 43, 551-557.
17. Oya A., Kurihara H., Shiraishi S., Solano Al., Amoros D.C., Castelló D.L."Influence of Pore Structure and Surface Chemistry on electric Double Layer Capacitance in Non-Aqueous Electrolyte. Carbon 41, 2003, 1765-1775.
18. Béguin F., Frackowiak E. "Electrochemical Storage of Energy in Carbon nanotubes and Nanostructured Carbons". Carbon, 40, 2002, 1775-1787.
19. Conway B.E. "Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications". Editorial Kluwer Academica/Plenum Publishers. Primera Edición. 1999.

20. Lin Cao, Mei Lu, and Hu-Lin Liz.. "Preparation of Mesoporous Nanocrystalline Co_3O_4 and Its Applicability of Porosity to the Formation of Electrochemical Capacitance." *Journal of The Electrochemical Society*, 152 ~5! A871-A875 -2005.
21. V. Subramanian, Hongwei Zhu, Robert Vajtai, P. M. Ajayan,‡ and Bingqing Wei. "Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO_2 Nanostructures" *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 20207-20214.
22. Mathieu Toupin, Thierry Brousse, and Daniel Be'langer. "Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide." *Chem. Mater.* 2002, 14, 3946-3952.
23. Wataru Sugimoto, Hideki Iwata, Katsunori Yokoshima, Yasushi Murakami, and Yoshio Takasu. "Proton and Electron Conductivity in Hydrous Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance." *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 7330-7338.
24. Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed. "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes." *Chem. Rev.* 2005, 105, 1025-1102.
25. Rahul P. Bagwe and Kartic C. Khilar. "Effects of the Intermicellar Exchange Rate and Cations on the Size of Silver Chloride Nanoparticles Formed in Reverse Micelles of AOT." *Langmuir* 1997, 13, 6432-6438.
26. Patrick Soudan, J. Gaudet, Daniel Guay, Daniel Be'langer, Robert Schul. "Electrochemical Properties of Ruthenium-Based Nanocrystalline Materials as Electrodes for Supercapacitors." *Chem. Mater.* 2002, 14, 1210-1215.
27. Suh-Cem Pang,a, Marc A. Anderson,a, Thomas W. Chapmanb. "Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide." *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2) 444-450 (2000).
28. Yong Wang, Jim Yang Lee, Hua Chun Zeng. "Polycrystalline SnO_2 Nanotubes Prepared via Infiltration Casting Nanocrystallites and Their Electrochemical Application." *Chem. Mater.* 2005, 17, 3899-3903.
29. Hagfeldt A., Boschloo G. "Spectroelectrochemistry of nanostructures NiO " *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 3039-3044.
30. Masaharu Nakayama, Akihiro Tanaka, Yoshimine Sato, Tsuyoshi Tonosaki, Kotaro Ogura. "Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties." *Langmuir* 2005, 21, 5907-5913.
31. Kyoungho Lee, Ying Wang, Guozhong Cao. "Dependence of Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Films on Their Nano- and Microstructures." *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 16700-16704.
32. Cottineau T., Toupin M., Delahayye T., Brousse T., B elanger D. "Nanostructured Transition Metal Oxides for Aqueous Hybrid Electrochemical Supercapacitors". *Applied Physics A.* 2006, 82, 599-606.
33. Miura N., Koga K., Prasad R.K. "Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors" *Chem. Mater.* 2004, 16, 1845-1847.
34. Guyomard D., B elanger D., Brousse T., Macheaux E. "Supercapacitor Behavior of New Substituted Manganese Dioxides" *Journal of Power Sources.* 2007, 165, 651-655.
35. Yang S.,Y., Cao P., G., Cheng J. " Characterization of Sol-Gel Derived NiO_x Xerogels as Supercapacitors" *Journal of Power Sources.* 2006, 159, 734-741.
36. Whitesides M.G., Nuzzo G.R., Kriebel K.J., Estroff A.L., Love C.J. "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology" *Chem Rev.* 105, 1103-1169, 2005.

37. Hupp T.J., Schatz C.G., Bailey C. R., Hao E. Li S. "Síntesis an Optical Properties of Branched Gold Nanocrystals" *Nano Letters*, 2004, 4, 327-330.
38. Murphy J. C, Gearheart L., Jana R. N. "Wet Chemical síntesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods" *J. Phys. Chem. B*. 2001, 105, 4065-4067.
39. Limin Qi, Jiming Ma, Humin Cheng, and Zhenguo Zhao. "Reverse Micelle Based Formation of BaCO₃ Nanowires." *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 3460-3463.
40. Dominic Walsh and Stephen Mann. "Chemical Synthesis of Microskeletal Calcium Phosphate in Bicontinuous Microemulsions." *Chem. Mater.* 1996, 8, 1944-1953.
41. J.H. Fendler. "Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry." *Chem. Rev.* 1907, 87. 877-899.
42. Maron SH, Lando JB. "Fisicoquímica Fundamental". Editorial Limusa. Primera Edición. 1978.
43. Porter M.R. "Handbook of Surfactants" Editorial Blackie academic & Professional. Segunda Edición. 1994.
44. Yujie Xiong, Yi Xie, Jun Yang, Rong Zhang, Changzheng Wu and Guoan Du. "In situ micelle-template-interface reaction route to CdS nanotubes and nanowires." *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3712-3716.
45. Dennis M. Vriezema, Marta Comellas Aragone's, Johannes A. A. W. Elemans, Jeroen J. L. M. Cornelissen, Alan E. Rowan, and Roeland J. M. Nolte. "Self-Assembled Nanoreactors." *Chem. Rev.* 2005, 105, 1445-1489.
46. Wei-Qiang Han and Alex Zettl. "Functionalized Boron Nitride Nanotubes with a Stannic Oxide Coating: A Novel Chemical Route to Full Coverage." *J. am. chem. soc.* 2003, 125, 2062-2063.
47. C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, M. Nath. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78, 1853.
48. Jing-Jong Shyue† and Mark R. De Guire. "Single-Step Preparation of Mesoporous, Anatase-Based Titanium-Vanadium Oxide and Its Application." *J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 12736-12742.
49. Sergey V. Krivovichev, Volker Kahlenberg, Ivan G. Tananaev,§ Reinhard Kaindl, Edgar Mersdorf, Boris F. Myasoedov. "Highly Porous Uranyl Selenate Nanotubules." *J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 1072-1073.
50. Tianyou Peng, Akira Hasegawa, Jianrong Qiu, and Kazuyuki Hirao. "Fabrication of Titania Tubules with High Surface Area and Well-Developed Mesostructural Walls by Surfactant-Mediated Templating Method." *Chem. Mater.* 2003, 15, 2011-2016.
51. Shackelford J.F. "Ciencia de Materiales para Ingenieros". Tercera Edición. Editorial Pearson Educación. 1995.
52. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. "Análisis Instrumental" Quinta Edición. Editorial Mc Graw Hill. 1992.
53. Orr C. Webb P.A. "Analytical Methods in Fine Partile Technology" Micromeritics. 1197.
54. Teller E., Emmett P.H., Brunauer S. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309-319.
55. Castellan G.W. "Fisicoquímica" Segunda Edición. Editorial Pearson Educación. 1998.
56. Halenda P.P., Joyner L.G., Barreto E.P. "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373-380.
57. de Boer J. "The Structure and Properties of Porous Materials" Editorial Butterwothrsh, Primera Eidción. Londres. 1958.
58. Mabbott G.A. "An Introduction to Cyclic Voltammetry". *Jouranl of Chemical education.* 1983, 60, 697-701.

59. Nelly M.J., Petersern R.A., O'Connell K.M., Evans D.H. "Cyclic Voltammetry". *Journal of Chemical Education*. 1983, 60, 290-292.
60. Heineman W.R., Kissinger P.T. "Cyclic Voltammetry" *Journal of Chemical Education*. 1983, 60, 702-706.
61. Du. Y.R., Shen L.F., Yu J.Y., Mao S. Z. Miao X.J., Zhang L., Cheng G.Z., Zhao S., Yuan H.Z. "Mixed Micelles of Triton X-100 and Cetyl Trimethylammonium Bromide in Aqueous Solution Studied by ¹H NMR. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4611-4615.
62. Zhang Y., Chen Y., Yao Q.Z., Zhou G.T., Fu S. y Fan H., "Formation of α -Mn₂O₃ nanorods via a hydrothermal-assisted cleavage-decomposition mechanism". *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180, 1218-1223.
63. Gibot P., Laffont L. "Hydrophilic and Hydrophobic nano-sized Mn₃O₄ Particles". *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180, 695-701.
64. Roy R., White W.B. "Infrared Spetra-Crystal Structure Correlations: II. Comparision of Simple Polymorphic Minerals". *The American Mineralogist*, 1964, 49, 16701687.
65. Tang W., Yang X., Liu Z., Ooi K. „Preparation of β -MnO₂ Nanocrystal/acetylene Balck Composites for Lithium Batteries. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, 13, 5989-2995.
66. Shao C., Guan H., Liu Y., Li., Yang X. "Preparation of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ Naofibers via an Electrospinning Technique". *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 2628-2631.
67. Chen L., Dai L., Wang Z., Yang R. „Synthesis and Characterization of single-Crystalline Nanorods of α -MnO₂ y γ -MnOOH". *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93, 149-153.
68. Suib S.L., Aindow M., Shen X., Cai J., Son Y., Liu J. "Size Control, Metal Substitution, and Catalytic Application of Cryptomelane Nanomaterials Prepared Using Cross-linking Reagents". *Chem Mater*, 2004, 16, 276-285.
69. Potter R.M., Rossman G.R. " The Tetravalent Manganese Oxides: Identification, hydration, and Structural Relationships by Infrared Spectroscopy". *American Mineralogist*, 1979, 64, 1199-1218.
70. Ferreira O. P., Alves O. L., Otubo L., Tomano R. "One-Dimensional Nanostructures from Layered Manganese Oxide". *Crystal Growth & Design*, 2006, 6, 601-606.
71. Sharma P.K., Whittingham M.S. " The Role of Tetraethyl Ammonium Hydroxide on the Phase Determination and Electrical Properties of γ -MnOOH Synthesized by Hydrothermal". *Materials Letters* 2001, 48, 319-323.
72. Suib S.L., Aindow M., Crisostomo V.M.B., Kumar R., Gomez S., Sithambaram S., Shen X., Ding Y. "Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method". *Chem. Mater.* 2005, 17, 5382-5389.
73. Montes M., López T., Odriozola J.A., Centeno M.A., Barrio I., Nouisir S., Frías D. "Synthesis and Characterization of Cryptomelane- and Birnessite- Type Oxides: Precursor Effect". *Materials Characterization* 2007, 58, 776-781.
74. Kim K.B., Kumar V.G. "Organizad and Highly Dispersed Growth of MnO₂ nano-rods by Sonochemical Hydrolysis of Mn(3)acetate". *Ultrasonics Sonochemistry* 2006, 13, 549-556.
75. Chen J., Cheng F., Chou S. "Electrodeposition Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured γ -MnO₂ films" *Journal of Power Sources* 2006, 162, 727-734.
76. Bach S., Franger S., Farcy J., Pereira-Ramos J.P., Baffier N. "Synthesis, Structural and Electrochemical Characterizations of the Sol-Gel Birnessite MnO_{1.84}·0.6H₂O" *Journal of Power Sources* 2002, 19, 262-275.
77. Wen C., Kuzuoka Y., OtomoJ., Ogura M., Kobayashi T., Yamada K., Takahashi H. "Characteristics of MnO_x Electrochemical Capacitors with Solid Electrolyte (CsHSO₄) Operated at Elevated Temperatures. *Solid State Ionics* 2004,175, 507-510.

78. Qu D., Shi H. "Studies of Activated Carbons Used in Double-Layer Capacitors" *Journal of Power Sources* 1998, 74, 99, 107.
79. Pan N., Du C. "Supercapacitors Using Carbon Nanotubes Films by Electrophoretic Deposition" *Journal of Power Sources* 2006, 160, 1487-1494.
80. Tsou T., Hu C. "Capacitive and Textural Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition" *Electrochimica Acta* 2002, 47, 3523-3532.
81. Hu C., Tsou T. "The Optimization of Specific Capacitance of Amorphous Manganese Oxide for Electrochemical Supercapacitors Using Experimental Strategies" *Journal of Power Sources* 2003, 115, 179-186.
82. Reddy R. G., Reddy R. N. "Sol-Gel MnO₂ as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors". *Journal of Power Sources* 2003, 124, 330-337.
83. Zhitomirsky I., Nagarajan N., Wei J. „Manganese Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors“. *Journal of Materials Processing Technology* 2007, 186, 356-361.
84. Brousse T., Bélanger D., Toupin M. "Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor" *Chem. Mater.* 2004, 16, 3184-3190.
85. Kutty T.R.N., Subbanna G.N., Sudakar C. "Effect of Anions on the Phase Stability of γ -FeOOH Nanoparticles and The Magnetic Properties of Gamma-Ferric Oxide Derived from Lepidocrocite" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2003, 64, 2337-2349.
86. Wei Y., Sun Y., Zhu M., Li P., Liu H. "Fe(II)-Induced Transformation from Ferrihydrite to Lepidocrocite and Goethite" *Journal of Solid State Chemistry* 2007, 180, 2121-2128.
87. Fu S., Liu X., Xiao H., Huang C. "Preparation and Characterization of Shuttle-Like α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Supermolecular Template." *Journal of Solid State Chemistry* 2005, 178, 2798-2803.
88. Belin T., Millot N. G., Caillot T., Aymes D., Niepce J.C. "Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis Conditions on the γ -Fe₂O₃ Vacancies Ordering and Lattice Parameters." *Journal of Solid State Chemistry* 2002, 163, 459-465.
89. Suzuki S., Suzuki T., Kimura M., Takagi Y., Shinoda K., Tohji K., Waseda Y. "EXAFS Characterization of Ferric Oxyhydroxides." *Applied Surface Science* 2001, 169-170, 109-112.
90. Wu N., "Nanocrystalline Oxide Supercapacitors" *Materials Chemistry and Physics* 2002, 75, 6-11.
91. Brousse T., Bélanger D. "A Hybrid Fe₃O₄-MnO₂ Capacitor in Mild Aqueous Electrolyte." *Electrochemical Solid State Letters*, 2003, 6, A244-A248.
92. Wu N., Wang S., Han C., Wu D., Shiue L. "Electrochemical Capacitor of Magnetite in Aqueous Electrolytes." *Journal of Power Sources* 2003, 113, 173-178.
93. Zhitomirsky I., Nagarajan N. "Cathodic Electrosynthesis of Iron Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors." *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, 36, 1399-1405.
94. Nightingale E.R. "Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ion." *J. Phys. Chem.* 1959, 63, 1381-1387.
95. Fabbri G., Baraldi P. "Infrared Spectra of Stoichiometric Oxides of Vanadium". *Analytical Chemistry*, 1972, 44, 1325-1326.
96. Pinna N., Willinger M., Weiss K., Urban J., Schlogl R. "Local Structure of Nanoscopic Materials: V₂O₅ Nanorods and Nanowires." *Nano Letters* 2003, 3, 1131-1134.
97. Cansen M., Schön C., Cancarevic Z., Orosel D., Balog. "V₂O₅ Phase Diagram Revisited at High Pressures and High Temperaturas." *Journal of Alloys and Compounds* 2007, 429, 87-98.

98. Reddy G. R., Reddy R.N. "Porous Structured Vanadium Oxide Electrode Material for Electrochemical Capacitor." *Journal of Power Sources* 2006, 156, 700-704.
99. Konstantinov K., Lao Z. J., Tournaire Y., Wang G. X., Ng S. H., Liu H. K. "Synthesis of Vanadium Pentoxide Powers with Enhanced Surface-area for Electrochemical capacitors." *Journal of Power Sources* 2006, 162, 1451-1454.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Raúl Lucio Porto

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS DIRIGIDA POR MICELAS PARA USO POTENCIAL COMO ELECTRODOS EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Campo de Estudio: Química de los Materiales

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey Nuevo León, el 7 de julio de 1979.

Educación: Egresado del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, grado obtenido Licenciado en Ciencias Químicas en 2003.

Experiencia Profesional: Maestro de la Universidad Autónoma de Nuevo León, asistente de investigación en el Laboratorio de Investigación del Vidro desde 2005.