

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



DESARROLLO DE CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS
PARA TEXTILES INTELIGENTES BASADOS EN
FOSFATO DE MANGANESO Y NANOFIBRAS
POLIMÉRICAS DE POLIAMIDA 6,6

Por

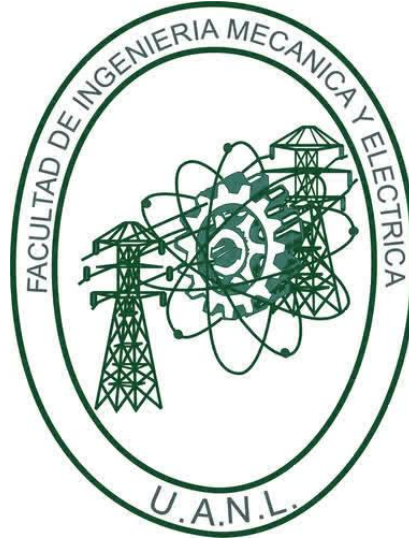
ING. MARÍA GUADALUPE BAUTISTA SÁNCHEZ

Como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRÍA**
en **CIENCIAS DE LA INGENIERÍA** con orientación en
NANOTECNOLOGÍA.

Cd. Universitaria
Septiembre
2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



DESARROLLO DE CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS
PARA TEXTILES INTELIGENTES BASADOS EN
FOSFATO DE MANGANESO Y NANOFIBRAS
POLIMÉRICAS DE POLIAMIDA 6,6

Por

ING. MARÍA GUADALUPE BAUTISTA SÁNCHEZ

Como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRÍA**
en **CIENCIAS DE LA INGENIERÍA** con orientación en
NANOTECNOLOGÍA.

Cd. Universitaria
Septiembre
2018

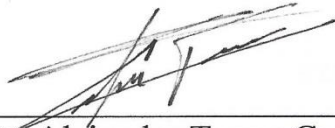
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA


Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis (DESARROLLO DE CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS PARA TEXTILES INTELIGENTES BASADOS EN FOSFATO DE MANGANESO Y NANOFIBRAS POLIMÉRICAS DE POLIAMIDA 6,6), realizada por la alumna, Ingeniera María Guadalupe Bautista Sánchez, con número de matrícula 1507032, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRÍA en CIENCIAS DE LA INGENIERÍA con orientación en NANOTECNOLOGÍA.

El Comité de Tesis

Dr. Virgilio Ángel González González
Presidente


Dr. Alejandro Torres Castro
Secretario


Dr. Javier Rivera De la Rosa
Vocal


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirección de Estudios de Posgrado
San Nicolás de los Garza, Nuevo León
Septiembre 2018

Dedicatorias

A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto y darme salud para poder lograr mis objetivos.

A mis padres Jesús y Jorge por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, porque me han brindado siempre todo su apoyo y su esfuerzo a lo largo de mi vida, por haberme formado y educado con principios y valores y por haberme enseñado que los caminos de la vida no son fáciles pero que siempre hay una opción para ser feliz. Por motivarme siempre a ser cada día mejor y no conformarme. Por permitirme soñar en grande y creer en mí. Gracias por todo su inmenso amor, su confianza y sus sabios consejos, los amo con todo mi corazón y los llevo siempre conmigo.

A mis hermanos Crisol y Jorgin por su cariño incondicional, sus consejos y complicidad, y porque siempre me alentaron a seguir adelante, especialmente mi hermana Cris que fue mi ejemplo a seguir en el camino profesional, que sentó en mí las bases de responsabilidad y deseos de superación para un futuro mejor, por su nobleza y gran corazón, porque siempre estuvo ahí para mí en los tiempos difíciles y ha sido mi admiración.

A mis sobrinos, Hugo, Valentín, Mariola, Carlitos y Felipe, que con su existencia y sus sonrisas alumbran mi vida. Por ser mi motivación y por demostrarles que los sueños si se cumplen, que el que persevera alcanza. Qué nunca les falte un sueño y la voluntad para poder alcanzarlos.

A Reynaldo, por ser el amor de mis días y mi compañero de aventuras, por haber tenido la perseverancia de emprender y terminar este viaje que comenzamos juntos desde el inicio. Porque sin tu apoyo y tu cariño esto no hubiera sido posible, gracias por tus palabras de aliento, por tu tiempo y tu paciencia pero sobre todo por ser la razón de mis risas diarias. A su familia que me brindó su apoyo y su cariño en este tiempo y me hizo sentir querida y parte de la familia. Por cumplir algún día todos nuestros sueños y acompañarnos siempre.

Agradecimientos

Gracias a todas las personas que con su ayuda hicieron posible este proyecto, por su tiempo, por sus conocimientos y por acompañarme durante esta larga travesía.

Gracias a las instituciones, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente y brindarme un lugar de trabajo para llevar a cabo el proyecto de investigación.

Al Ingeniero Reynaldo Hiracheta por formar parte del equipo de investigación, por los conocimientos transmitidos, por la paciencia y por enseñarme a enfrentar los problemas con actitud positiva.

A todos los profesores del posgrado por sus enseñanzas, su ayuda profesional y por alentarme cada día a continuar por el camino de la ciencia. Particularmente a la Dra. Selene Sepúlveda, al Dr. Juan Fco. Luna y al Dr. René Cienfuegos por brindarme su ayuda, sus consejos y su apoyo de manera desinteresada. Al coordinador de la maestría, el Dr. Virgilio González González por estar siempre dispuesto a atender las necesidades de los estudiantes y por haberme apoyado de la manera más amable en momentos difíciles de la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero que hicieron posible la realización del presente proyecto de investigación.

Al presidente, secretario y vocal por tomarse el tiempo de leer, revisar y corregir el presente trabajo. A todos mis amigos y compañeros de trabajo por haberme acompañado durante este largo camino, que con su ayuda y buenos momentos hicieron más ameno este proyecto.

CONTENIDO

Resumen	- 1 -
1. Introducción	- 2 -
2. Antecedentes	- 5 -
2.1. Capacitores Electroestáticos	- 5 -
2.2. Capacitores Electroquímicos	- 7 -
2.3. Capacitor de doble capa eléctrica	- 8 -
2.4. Pseudocapacitor	- 10 -
2.5. Tipos de mecanismos pseudocapacitivos.....	- 13 -
2.6. Sistemas de Almacenamiento de Energía	- 15 -
2.7. Diferencias entre un CE y las baterías	- 16 -
2.8. Fosfatos de Manganeso.....	- 18 -
2.9. Celdas Electroquímicas.....	- 23 -
2.9.1. Celda electroquímica de tres electrodos.....	- 23 -
2.9.2. Celda electroquímica de dos electrodos.....	- 24 -
2.10. Capacitores flexibles para Textiles Inteligentes.....	- 25 -
2.11. Preparación de nanofibras poliméricas por la técnica de electrohilado	- 32 -
2.12. Poliamida 6,6 (PA 66)	- 34 -
3. Hipótesis y Objetivos.....	- 35 -
3.1. Hipótesis	- 35 -
3.2. Objetivo general.....	- 35 -
3.3. Objetivos específicos	- 36 -
4. Parte experimental	- 36 -
4.1. Materiales y reactivos	- 36 -
4.2. Metodología general.	- 37 -
4.3. Síntesis y preparación de materiales	- 38 -
4.3.1. Síntesis de fosfato de manganeso	- 38 -
4.3.2. Preparación de la disolución de PA 66.	- 40 -
4.3.3. Preparación de las nanofibras poliméricas de PA 66.	- 42 -
4.4. Desarrollo de una máquina de electrohilado “Nanospider”.....	- 44 -
4.5. Metodología para la caracterización estructural de los fosfatos de manganeso.....	- 47 -

4.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	- 47 -
4.5.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	- 48 -
4.5.3. Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	- 48 -
4.5.4. Espectroscopia Raman	- 48 -
4.5.5. Fisisorción de N ₂	- 49 -
4.6. Metodología para la caracterización electroquímica.	- 49 -
4.6.1. Diseño y preparación de los electrodos para el análisis electroquímico	- 49 -
4.6.2. Metodología para la caracterización electroquímica.....	- 54 -
5. Resultados y discusión.....	- 55 -
5.1 Síntesis y caracterización del Fosfato de Manganeso	- 55 -
5.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 56 -
5.1.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	- 62 -
5.1.3. Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	- 67 -
5.1.4. Espectroscopia Raman	- 71 -
5.2. Caracterización de las nanofibras poliméricas de PA 66.....	- 74 -
5.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 74 -
5.3. Caracterización electroquímica de fosfato de manganeso	- 76 -
5.3.1. Voltamperometría cíclica (VC).....	- 76 -
5.3.2. Capacitancia específica con distinta rapidez de barrido.	- 86 -
5.4. Caracterización estructural y electroquímica del CE.....	- 92 -
5.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	- 93 -
5.4.2. Voltamperometría Cíclica (VC).....	- 95 -
5.4.3. Cronopotenciometría.....	- 99 -
5.4.4. Gráfica de Ragone.....	- 101 -
5.4.5. Prueba de Ciclado	- 103 -
6. Conclusiones y recomendaciones	- 104 -
6.1. Conclusiones.....	- 104 -
6.2. Recomendaciones	- 105 -
Lista de Figuras.....	- 106 -
Lista de Tablas.....	- 109 -
Anexos	- 110 -
Anexo A. Registros para patentes de utilidad de la Nanospider y Nanoimpresora 3D.-	- 110 -

A.1. Registro de patente de la Nanospider.....	- 110 -
A.2. Registro de patente de la Nanoimpresora 3D.....	- 111 -
Anexo B. Técnicas de Caracterización estructural.	- 112 -
B.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	- 112 -
B.2. Difracción de Rayos X (DRX)	- 113 -
B.3. Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	- 114 -
B.4. Espectroscopia Raman	- 115 -
B.5. Técnica fisisorción de N ₂	- 116 -
Técnica Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	- 117 -
Anexo C. Técnicas de Caracterización Electroquímica.....	- 118 -
C.1. Voltamperometría cíclica	- 118 -
C.2. Cronopotenciometría.....	- 119 -
C.3. Estabilidad del ciclo	- 121 -
Bibliografía	- 122 -

Resumen

En el siguiente proyecto se propone el desarrollo de capacitores electroquímicos mecánicamente flexibles basados en fosfatos de manganeso y fibras poliméricas de poliamida 6,6 para su aplicación en el desarrollo de materiales textiles inteligentes. Acorde a la literatura consultada, es la primera vez que se utilizan los fosfatos de manganeso sintetizados por el método de precipitación química, en electrodos para capacitores electroquímicos.

Los análisis para determinar la composición química, estructura cristalina y morfología de las partículas de fosfatos de manganeso se llevaron a cabo a través de las siguientes técnicas de caracterización, microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman y la técnica de fisisorción de N₂. La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante voltamperometria cíclica (VC).

El fosfato de manganeso previamente sintetizado y que se utilizó para preparar los electrodos presentó una morfología en forma de nanobarras y la magnitud de sus capacitancias específicas alcanzaron valores hasta de 146 Fg⁻¹ en el electrolito KOH 5M con una ventana de potencial de 0.7V. Como sustrato flexible se utilizaron las fibras poliméricas de poliamida 6,6, electrohiladas mediante una nueva máquina llamada “Nanospider” desarrollada con la colaboración del ingeniero Reynaldo Hiracheta Torres.

El capacitor electroquímico simétrico ensamblado se analizó mediante voltamperometría cíclica y cronopotenciometria, en donde demostró tener un comportamiento capacitivo y buenas características electroquímicas logrando una energía específica de 245.71⁻³ Wh kg⁻¹ y una potencia específica de 17.5 W kg⁻¹. Valores que indican que el fosfato de manganeso tiene potencial en aplicaciones de capacitores electroquímicos flexibles.

1. Introducción

El desarrollo de nuevos dispositivos que almacenen energía se ha vuelto un asunto de relevancia mundial ya que se ha comprobado que la población mundial se ha duplicado desde 1950 y está previsto un incremento del 50% a partir de 2050 (Figura 1). La historia ha demostrado que a medida que la gente tiene más poder adquisitivo utiliza más energía [1], lo que ha provocado la escasez de los combustibles fósiles.

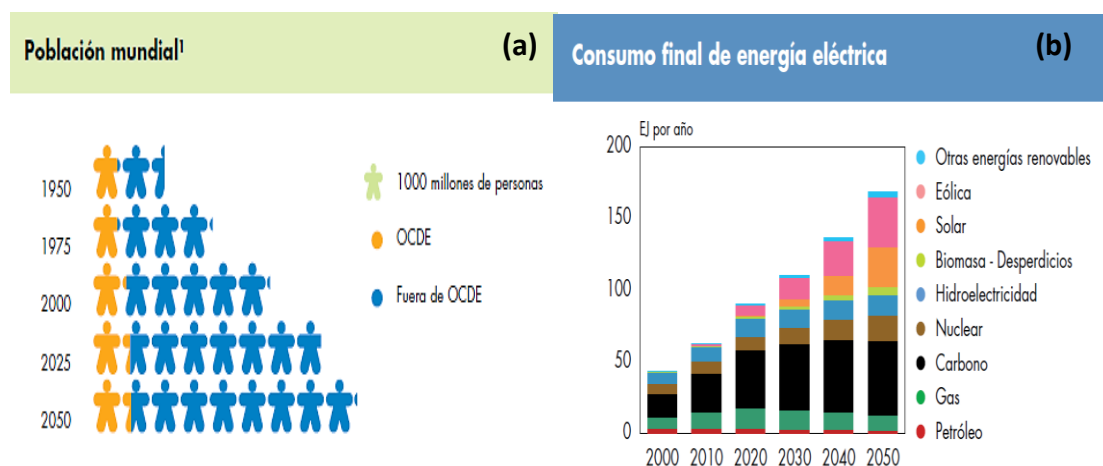


Figura 1. Gráfico que muestra como (a) incremento de la población, años 1950- 2050 (b) consumo de energía eléctrica, años 2000-2050; OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos, EJ: exajoule = 10^{18} joule [1].

Además las fuentes alternas como la solar y la eólica son incapaces de generar energía de forma continua, y las nuevas tecnologías como los vehículos eléctricos, los robots, y sensores inalámbricos, necesitan almacenar energía para operar de forma autónoma. Por tal motivo, actualmente existe una gran necesidad de almacenar la energía eléctrica, no sólo para dispositivos electrónicos portátiles, sino también para medios como el transporte, esto se debe al rápido desarrollo de la economía mundial y a la creciente población humana que ha hecho que el mercado de dispositivos electrónicos haya aumentado considerablemente y el consumo mundial de energía se haya acelerado de manera alarmante.

Con el aumento de la demanda de la energía, el desarrollo de dispositivos de almacenamiento y conversión de energías limpias, sostenibles y eficientes se ha convertido en uno de los enfoques necesarios para las comunidades científicas y tecnológicas del mundo.

Entre las diferentes tecnologías del almacenamiento y conversión de energía, se han reconocido a los sistemas electroquímicos como los más importantes, entre ellos se encuentran los dispositivos que son capaces de proporcionar altas densidades de energía (baterías) y altas densidades de potencia (capacitores electroquímicos) [2]. En particular, los capacitores electroquímicos (CEs) han recibido un interés cada vez mayor tanto en el mundo académico como en la industria, debido a que por lo general almacenan de 10 a 100 veces más energía por unidad de volumen o masa que los capacitores electrolíticos, además, pueden aceptar y entregar cargas eléctricas mucho más rápido que las baterías, y toleran muchos más ciclos de carga y descarga que las baterías recargables (1×10^5 ciclos) [3]. Sin embargo, es necesario incrementar la energía específica almacenada en los CEs (típicamente de 4 a 28 Whkg^{-1}) y alcanzar el rango proporcionado por las baterías (20 a 150 Whkg^{-1}), con tiempos de carga y descarga menores a 1s para poder alimentar a los modernos dispositivos electrónicos [4-6]. Para lograrlo, es necesario desarrollar nuevos materiales, nuevas formas de ensamblar los electrodos y el electrolito y aumentar nuestro conocimiento en lo referente a las interfaces electroquímicas a escala nanométrica [4][6].

Muchos dispositivos electrónicos portátiles podrían ser más eficientes si nuestra ropa también fuese capaz de almacenar energía eléctrica; el hecho de que la energía eléctrica domine nuestra vida y este en todas partes significa que el desarrollo de los tejidos textiles electrónicos inteligentes es importante. Un textil inteligente se caracteriza por llevar sistemas electrónicos embebidos, tales como circuitos integrados, sensores, detectores, conductores, diodos emisores de luz, baterías, etc., que le permiten responder con cierta autonomía a distintas necesidades del entorno [7]. Dispositivos como las baterías y las celdas solares en estado sólido se han integrado en textiles inteligentes para proveer energía pero con el inconveniente de

que incrementan la masa del sistema que provee energía y son sistemas rígidos desde un punto de vista mecánico, impactando en la flexibilidad del textil inteligente. Una solución a estos inconvenientes, es integrar los sistemas de almacenamiento de energía al entretejerlos de forma imperceptible con las fibras poliméricas que forman parte del tejido, lo que les permite ser flexibles y más eficientes (Figura 2). Ya que, además de generar electricidad, también es muy importante poder almacenar energía, el campo de los textiles inteligentes está creciendo pero sigue enfrentándose a dos desafíos principales: número uno, el almacenamiento de energía flexible aún no existe en una forma que sea directamente compatible con las telas cotidianas y número dos, para producir un "textil que almacene energía" como parte de una prenda, debe ser fabricado de manera sistemática, permitiendo la integración simultánea de múltiples componentes electrónicos [8].

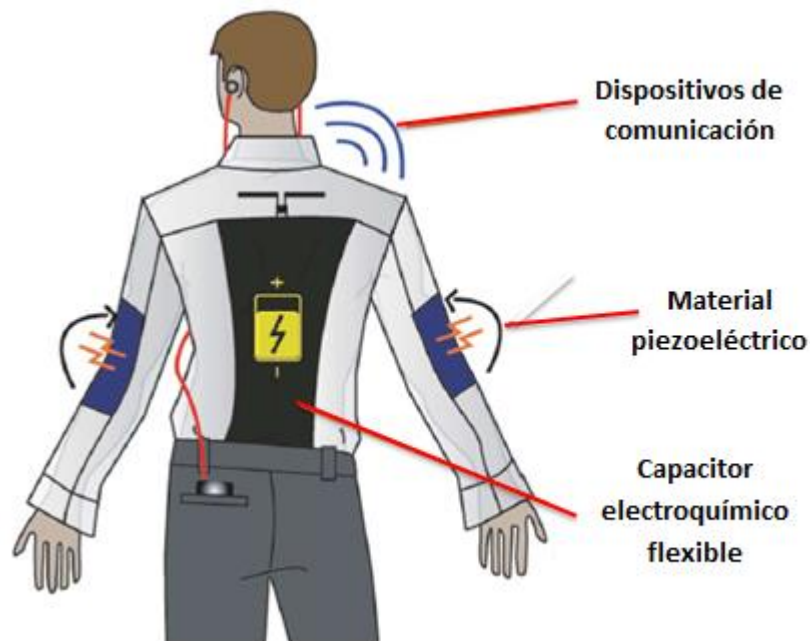


Figura 2 Esquema de un textil inteligente con capacitores electroquímicos integrados.

Para resolver los problemas antes mencionados, en esta tesis se desarrolló un CE flexible para su aplicación en la producción de textiles inteligentes. Para tal efecto, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de fosfatos de manganeso como una nueva posible alternativa para ser utilizados como electrodos en CEs. El extenso número de grupos funcionales de la superficie de estos compuestos, su estructura cristalina con túneles en una, dos y tres dimensiones y su conductividad electrónica y iónica, deberían permitirles almacenar energía a través de procesos electroquímicos superficiales para poder utilizarlos como electrodos en CEs.

Los electrodos fueron formados por nanofibras poliméricas de poliamida 6,6 (PA 66) funcionalizadas con nanotubos de carbono y fosfato de manganeso. Las fibras de PA 66 fueron obtenidas mediante el método de electrohilado en una nueva máquina llamada “Nanospider”, diseñada y construida en colaboración con el Ing. Reynaldo Hiracheta Torres (Apartado 4.4). Los nanotubos de carbono y el fosfato de manganeso fueron impresos en las fibras mediante una impresora 3D, el electrolito utilizado fue en estado sólido, basado en geles poliméricos con sales de metales alcalinos. De esta forma se ensambló un capacitor electroquímico (CE) totalmente en estado sólido y flexible, posteriormente se hicieron los análisis electroquímicos correspondientes.

2. Antecedentes

2.1. Capacitores Electroestáticos

Un condensador o capacitor electroestático es un dispositivo de almacenamiento de energía que consiste en dos placas conductoras (electrodos) separadas mediante un dieléctrico (aislante) (Figura 3). Cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico entre las placas, una acumula cargas positivas y la otra cargas negativas [9].

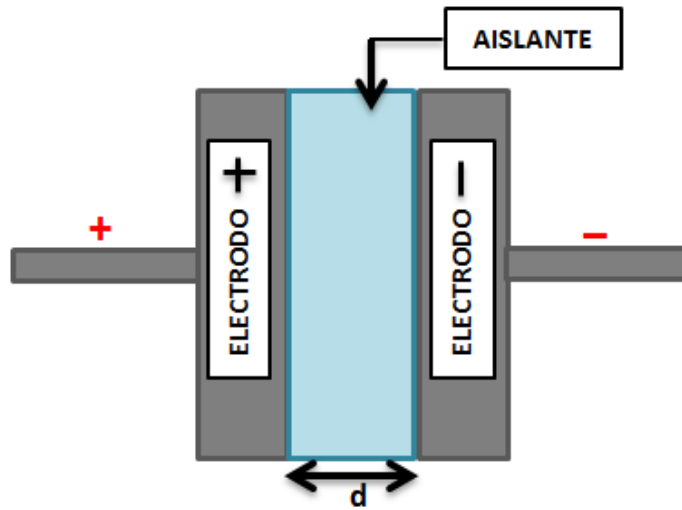


Figura 3. Esquema de un capacitor electroestático.

La capacitancia (C) de un capacitor se define como la capacidad que tiene dicho dispositivo para almacenar cargas eléctricas y se mide en Faradios (F) y se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{A \cdot \epsilon}{d} \quad (1)$$

Dónde A es el área superficial de las placas (área de contacto electrodo/electrolito) separadas a una distancia d y ϵ es la permitividad eléctrica del material aislante.

La energía E almacenada en un capacitor es directamente proporcional a su capacitancia y al voltaje al cuadrado aplicado entre sus terminales, como lo indica la ecuación 2:

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

Las cargas permanecen en sus placas correspondientes incluso después de la eliminación del diferencial de potencial eléctrico durante un lapso de tiempo (estado

cargado de un condensador) hasta que el capacitor libere la carga almacenada a una carga resistiva (estado descargado).

Los capacitores pueden almacenar energía en el rango de picofaradios y microfaradios. Sin embargo, las aplicaciones para estos condensadores electrostáticos están limitadas por su baja densidad de energía. La necesidad de incrementar la energía almacenada condujo a un nuevo tipo de dispositivo llamado capacitor electroquímico. A diferencia de los condensadores electrostáticos, los electrodos de un CE están compuestos de materiales porosos de gran área superficial, como materiales de partículas de carbono, por lo tanto, pueden almacenar más cargas. Además el diseño de los materiales electroactivos para CEs permite incrementar el almacenamiento de energía más que los capacitores electrostáticos [9].

2.2. Capacitores Electroquímicos

Los CEs, también llamados supercapacitores, son dispositivos de almacenamiento de energía y carga eléctrica con alta densidad de potencia. Constan de dos electrodos sumergidos en un polímero electrolito y un separador entre los dos electrodos que permite la transferencia de iones en el electrolito (Figura 4) [10].

Existen dos tipos de CEs que difieren en la forma de almacenar la energía, se conocen como capacitor de doble capa eléctrica y pseudocapacitor [9] [11-13].

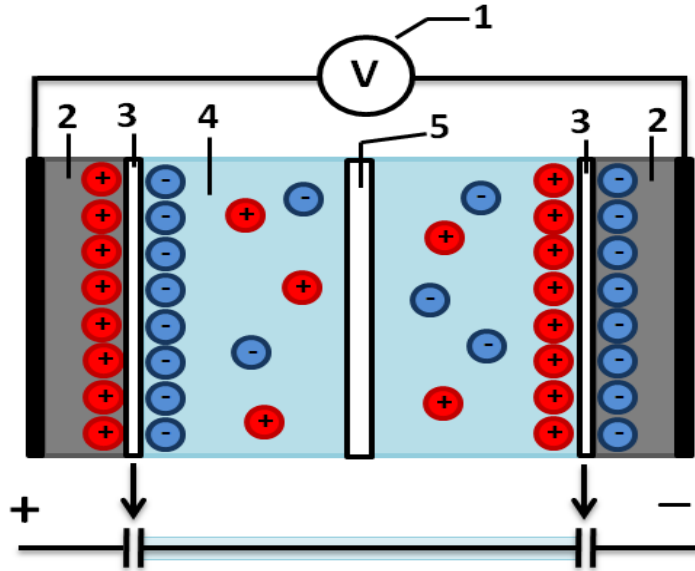


Figura 4. Esquema de un CE: 1) Fuente de alimentación, 2) Electrodo de material activo, 3) Doble capa, 4) Electrolito, 5) Separador [10].

A partir de estos CE se pueden crear dispositivos simétricos y asimétricos, los capacitores simétricos son aquellos en los cuales sus dos electrodos están preparados con el mismo material activo, y en los capacitores asimétricos sus electrodos son de distinto material activo.

2.3. Capacitor de doble capa eléctrica

El capacitor de doble capa eléctrica es un dispositivo que almacena energía electrostáticamente. Al aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre sus dos electrodos, uno se va a cargar positivamente y el otro negativamente, cuando esto sucede los iones del electrolito se adsorben en la superficie del electrodo de carga opuesta, formando así lo que se conoce como doble capa eléctrica (Figura 5), cabe mencionar que es un proceso superficial y ocurre en un tiempo aproximado de 10^{-8} s y no existe una transferencia de cargas eléctricas entre el electrodo y el electrolito [14].

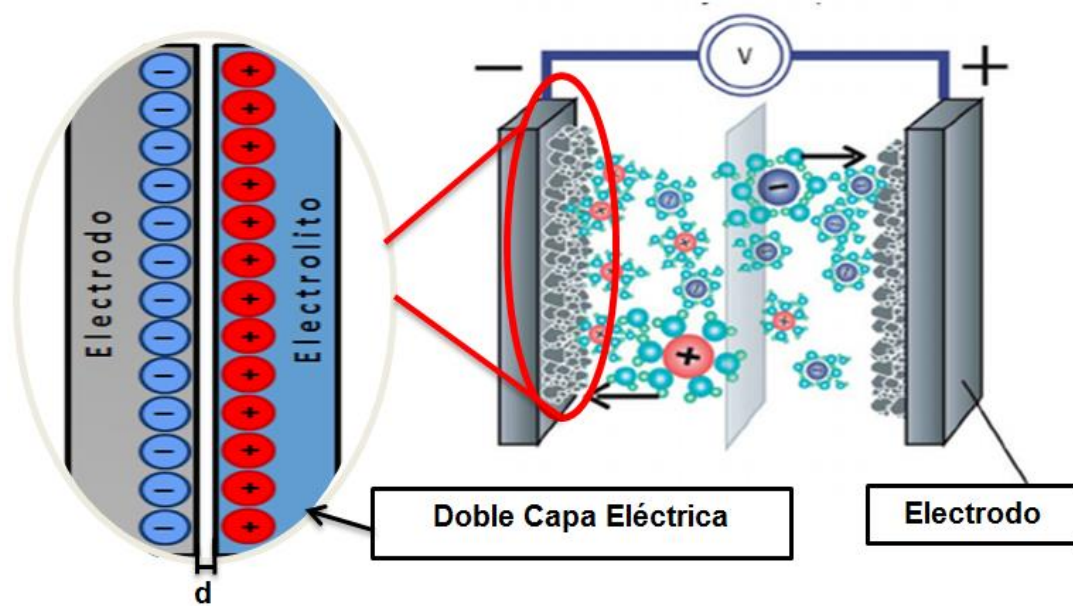


Figura 5. Esquema de la doble capa eléctrica en un capacitor electroquímico [60].

Cada doble capa eléctrica localizada en cada uno de los electrodos se comporta como un condensador electrostático (Figura 3), por lo tanto en un capacitor de doble capa eléctrica se tienen dos condensadores electrostáticos en serie. La capacitancia es directamente proporcional al área de superficie de cada electrodo o placa e inversamente proporcional a la distancia entre los electrodos (ver ecuación 1) [15]. En un condensador electrostático, la distancia entre los electrodos es el espesor del separador (dieléctrico), del orden de decenas de micrómetros, mientras que en un capacitor de doble capa eléctrica la distancia es del orden de nanómetros (una milésima de un micrómetro), lo que indica que un capacitor de doble capa eléctrica debe tener una capacidad mucho más alta que la del condensador electrostático de acuerdo con la ecuación 1[16], aproximadamente de 10 a 100 veces más carga por unidad de volumen. Además de una distancia de separación más corta (del orden de Angstrom), un área significativamente mayor en la interface electrodo/electrolito que la del capacitor electrostático permite un incremento en la capacitancia del capacitor de doble capa eléctrica. Así mismo, una buena conductividad iónica facilitará una

mayor movilidad de iones del electrolito en los poros de los electrodos para mejorar aún más el rendimiento del capacitor de doble capa eléctrica [17-18].

Normalmente, el carbón activado (CA) se utiliza comúnmente en los capacitores de doble capa eléctrica comerciales, un tipo de carbono abundante y económico. El CA puede exhibir valores de capacitancia específicos de 100-120 F/g en electrolitos acuosos y 50-150 F/g en electrolitos orgánicos [19]. Pero para mejorar aún más la capacidad del material de CA, otros avances han diseñado sofisticadas estructuras de carbono, como los materiales de carbón poroso, nanotubos de carbono y grafeno, para ser ampliamente estudiados como capacitores de doble capa eléctrica debido a la combinación de gran área superficial y baja densidad que estos materiales poseen. La ausencia de reacciones redox en los electrodos de estos materiales permite que la rapidez de carga y descarga y también la estabilidad durante el ciclado sea mayor que en el caso de los pseudocapacitores y baterías. Además, la energía almacenada (4 a 10 Whkg⁻¹) (5) y la capacitancia específica que se encuentra en el rango de 50 a 100 Fg⁻¹ son menores a los valores alcanzados por los pseudocapacitores [3] [5].

2.4. Pseudocapacitor

Otro de los CEs es el pseudocapacitor (Figura 6), y su almacenamiento de carga ocurre mediante un proceso electroquímico que implica la transferencia de electrones mediante reacciones de reducción-oxidación (redox) [13] [15]. La oxidación-reducción ocurre cuando dos átomos diferentes, uno de ellos pierde un electrón y el otro lo gana, esto permite que cada átomo que se encuentre en la superficie del electrodo pueda almacenar un electrón [15] [13]. Su proceso es similar a la de una batería, sin embargo, las tasas de transferencia son más rápidas debido a que la reacción redox está localizada en la superficie del electrodo y en las baterías se lleva a cabo en todo el electrodo [12].

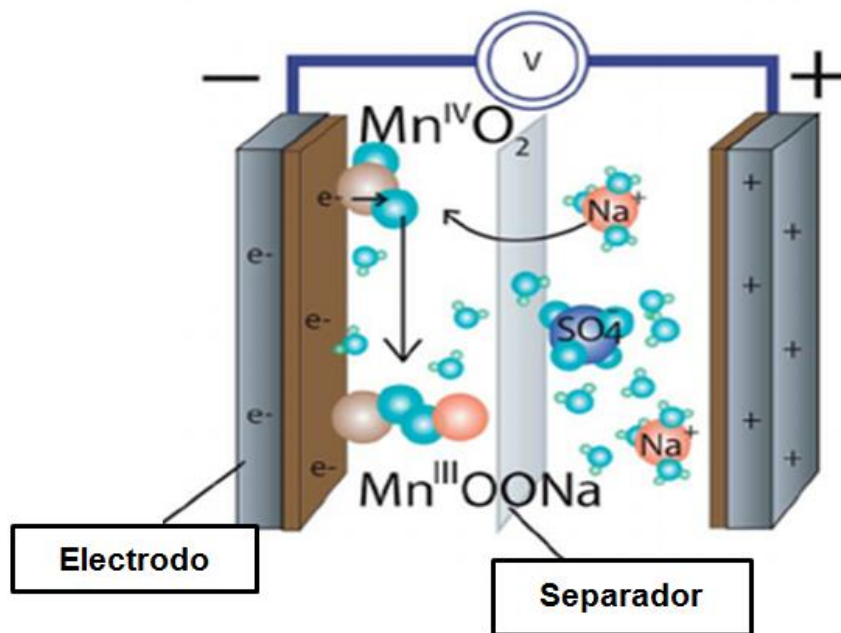
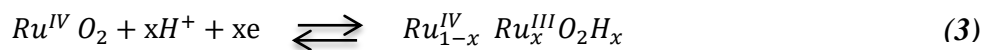


Figura 6. Esquema de un pseudocapacitor de MnO_2 [60].

Cuando se aplica una diferencia de voltaje al pseudocapacitor, los átomos o iones cargados en el electrolito se mueven hacia el electrodo de carga opuesta. Entre la superficie del electrodo y electrolito adyacente, se forma la doble capa eléctrica que mencionamos anteriormente. La carga almacenada resulta de las reacciones redox superficiales [15].

Los óxidos de metales de transición como RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 son utilizados como electrodos en pseudocapacitores, ya que poseen varios estados de oxidación. Esto permite que más de un electrón pueda ser almacenado mediante reacciones electroquímicas aumentando la capacitancia de los CEs y por ende la energía almacenada (10 a 28 Whkg^{-1}) en comparación con los CEs de doble capa eléctrica [3] [5] [11]. Sin embargo, los pseudocapacitores poseen una menor potencia específica en comparación con los de doble capa eléctrica.

Los dos óxidos más estudiados son RuO_2 , y MnO_2 y los procesos de carga y descarga quedan descritos por las ecuaciones 3 y 4 respectivamente [5].



El $RuO_x \cdot xH_2O$ posee la mayor capacitancia (870 Fg^{-1}) entre los óxidos metálicos, gracias a la inserción de protones en su estructura amorfa, los pseudocapacitores de RuO_2 pueden ser capaces de alcanzar mayores densidades de energía y potencia que los capacitores de doble capa eléctrica [20]. Sin embargo su alta toxicidad, el medio ácido concentrado necesario para su funcionamiento y su alto costo limitan su uso comercial.

En este sentido, la investigación y el desarrollo de materiales electroactivos para CEs actualmente buscan alternativas que sean de bajo costo: metales de transición como el óxido de manganeso, el óxido de cobalto, el óxido de níquel y los polímeros conductores [9]. Por ejemplo, el MnO_2 posee capacitancias teóricas de 1100 a 1300 Fg^{-1} [13], es de bajo costo, es abundante en la naturaleza y es amigable con el medio ambiente, lo que resulta más atractivo comparado con el RuO_2 [3], se ha demostrado que los nanocables de óxido de cobalto alcanzan una capacitancia de 570-700 F/g [21] y las nanoflores de óxido de níquel presentan un rango de capacitancia de 600-760 F / g , respectivamente [22-23]. El carácter semiconductor de estos óxidos, la conductividad iónica y la rapidez de las reacciones electroquímicas delimitan la potencia específica de estos materiales, en la tabla 1 podemos observar otras capacitancias específicas alcanzadas por estos materiales.

Tabla 1 Morfología y capacitancia de los óxidos metálicos actualmente investigados para aplicaciones de pseudocapacitores [9].

Compuesto	Morfología	Capacitancia Especifica (F/g)
Co_3O_4	Nanocables tipo pincel	1525 [24]
MnO_2	Nanocables	~800 [25]
NiO	Nanoflores	710 [26]
V_2O_5	Red nanoporosa	316 [27]

2.5. Tipos de mecanismos pseudocapacitivos

Existen tres mecanismos farádicos que pueden dar origen a la pseudocapacitancia: deposición subpotencial, reacciones redox y procesos de inserción-desinserción. Estos procesos se describen en la Figura 7.

La deposición subpotencial ocurre cuando los iones del electrolito forman una monocapa adsorbida en la superficie de un material [2]. Un ejemplo clásico de deposición subpotencial es el del plomo en la superficie de un electrodo de oro (Figura 7a) [28]. Las reacciones redox ocurre cuando los iones se adsorben electroquímicamente en la superficie o cerca de la superficie de un material al ocurrir un proceso de transferencia de carga (Figura 7b). Los procesos de inserción-desinserción ocurren cuando los iones se intercalan en los túneles o capas de un material redox electroactivo, acompañado de una transferencia de carga eléctrica sin cambio en la fase cristalina (Figura 7c) [2].

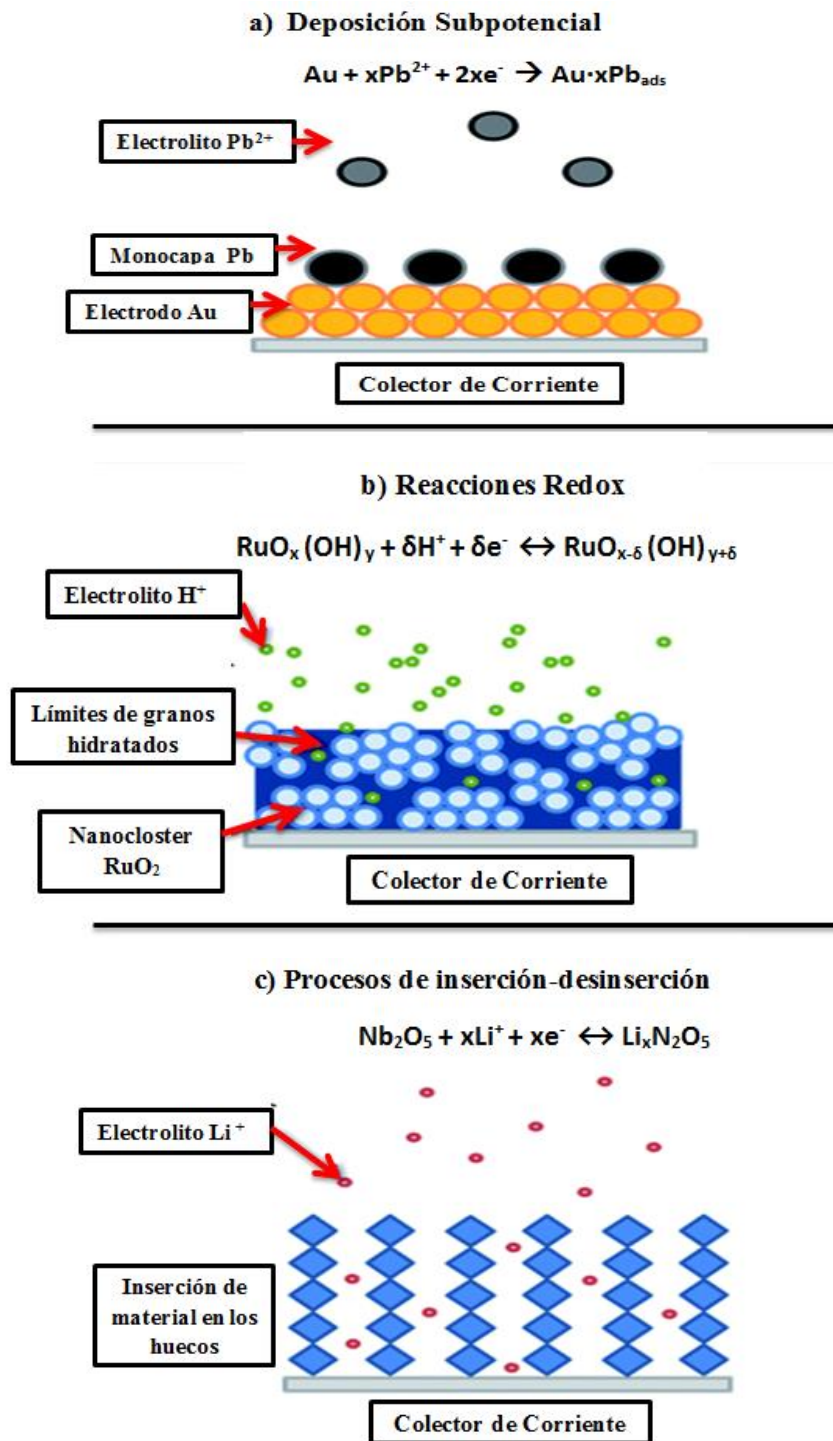


Figura 7. Diferentes tipos de mecanismos redox que generan pseudocapacitancia [2].

2.6. Sistemas de Almacenamiento de Energía

Una sociedad tecnológica moderna demanda el uso y almacenamiento de energía eléctrica a mayor escala, en los últimos años se han intentado desarrollar varios métodos para poder almacenar energía eléctrica. Algunos países han optado ya por instalar sistemas que les permiten emplear la energía proveniente de fuentes renovables [29].

La energía eólica es actualmente una de las fuentes de energías renovables más utilizadas en la generación de energía eléctrica. No obstante, el viento es una fuente muy variable, ya que no siempre está presente, lo que hace que sea difícil la producción de energía eléctrica requerida en cada momento, así como también difícil de almacenar. Sucede lo mismo con la energía solar [29]. El desarrollo de sistemas que almacenen energía eléctrica es de suma importancia para poder cubrir la demanda actual de energía eléctrica.

Como se puede observar en la siguiente gráfica (Figura 8), existen diferentes tipos de sistemas de almacenamiento de energía que han permitido adaptarse a estos requerimientos. La gráfica de “Ragone” muestra los dispositivos en términos de su energía específica (energía total almacenada por unidad de masa) y potencia específica (qué tan rápido se libera la energía). En este gráfico se puede observar que las baterías pueden almacenar una gran cantidad de carga en comparación con los capacitores, sin embargo las baterías no pueden entregar esa carga muy rápidamente, los capacitores tienen una densidad de potencia mayor que las baterías, lo que significa que pueden entregar y liberar energía de la carga mucho más rápido que ellas, por ejemplo, un celular podría cargarse en cuestión de minutos en lugar de horas.

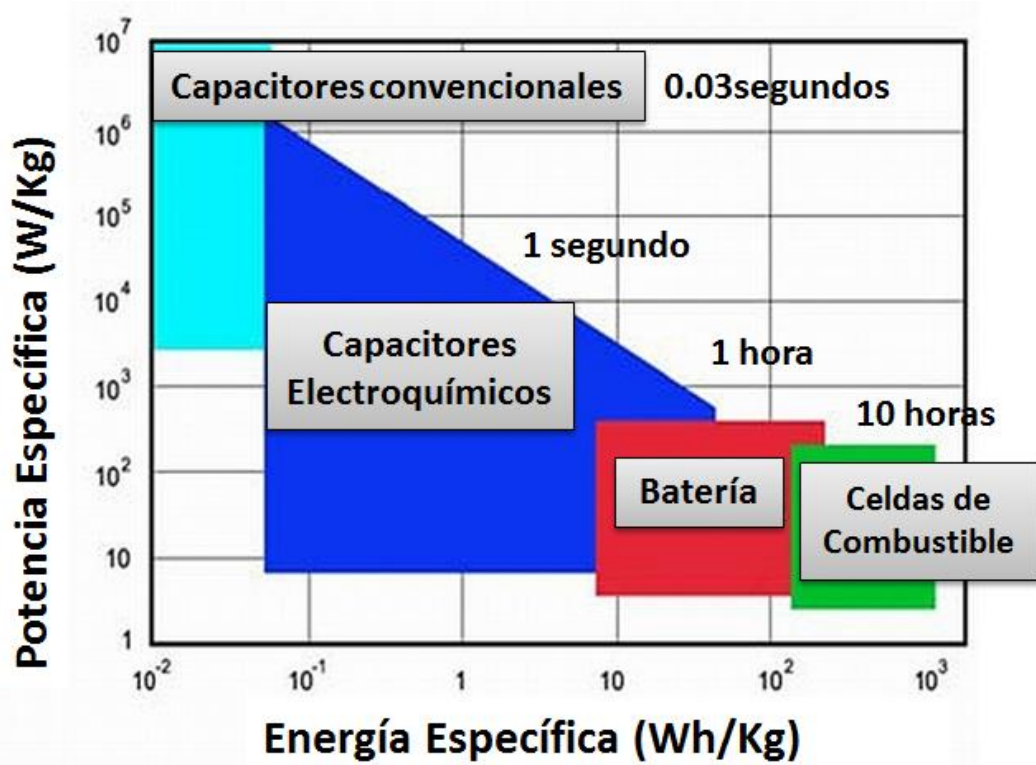


Figura 8. Gráfica de Ragone para varios dispositivos de almacenamiento y conversión de energía [18].

Sin embargo actualmente los CE carecen de la densidad de energía que tienen las baterías [30], pero son lo suficientemente cercanos como para ser competitivos con ellas, dado que tienen cualidades superiores a las baterías [31]. Ésta es la razón por la que últimamente los CE están teniendo mayor atención.

2.7. Diferencias entre un CE y las baterías

Actualmente las baterías son unos de los formatos principales de almacenamiento de energía de los dispositivos portátiles, almacenando la energía de forma electroquímica (Figura 9), las reacciones dentro de la celda liberan portadores de carga eléctrica que forman una corriente eléctrica utilizable. Los CE trabajan con un

principio muy diferente, almacenando la energía en un campo eléctrico que se crea cuando las cargas eléctricas de signo opuesto se mantienen separadas una de las otras.

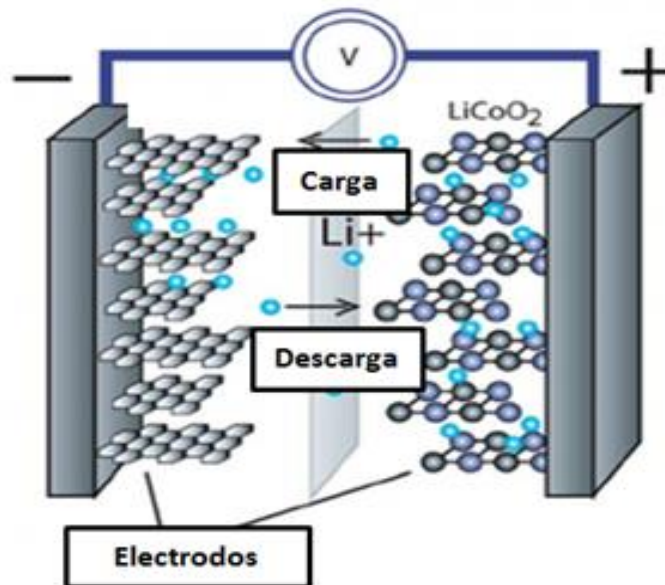


Figura 9. Esquema de una batería ion-Li [60].

Entre las principales diferencias podemos encontrar el tiempo de carga donde los CEs sobresalen, con un tiempo de carga de 1 a 10 segundos comparado con 10-60 minutos que le lleva a una batería tener una carga completa. Además las baterías típicas tienen entre 500 y 1000 ciclos de carga y descarga, mientras que los CEs pueden alcanzar hasta un millón de ciclos de carga y descarga, esto se debe a que en las baterías ocurren reacciones químicas en sus electrodos, las cuales no siempre resultan reversibles, lo que provoca que los electrodos se degraden [32].

En cuanto a su potencia específica los CEs pueden cargarse muy rápido pero también pueden descargarse de la misma manera, pueden entregar potencias de hasta 10, 000 W/kg, mientras que las baterías de Li-ion están en el rango de 2000-3000 w/kg [16]. Sin embargo, la energía específica de los CEs, aproximadamente 10 Wh/kg es menor comparada con la de las baterías, con 100-200 Wh/kg [16].

Por otro lado, los CEs están empezando a asumir algunos roles tradicionalmente asignados a las baterías, específicamente en aplicaciones donde se requieren altos niveles de energía en cortos lapsos de tiempo.

2.8. Fosfatos de Manganeso

Es bien conocido que la estructura cristalina, composición química y nanoestructura de los materiales electroactivos son los principales factores que influyen en el desempeño de los CEs [33]. Los materiales basados en fosfatos de metal han atraído la atención de la comunidad científica debido a sus propiedades redox y a su desempeño prometedor cuando se utilizan en diversas aplicaciones, incluyendo sensores, adsorción/desorción de gases, CEs, optoelectrónica, etc [34-35].

Recientemente, el fosfato de cobalto, como miembro de los fosfatos de metal, se ha utilizado como electrodos positivos de baterías de iones recargables, debido a sus excelentes propiedades causadas por la estructura especial entre los poliedros CoO_x y PO_4 [38-40] y sus excelentes propiedades electrónicas. En las últimas dos décadas, muchos compuestos de manganeso también han sido estudiados para baterías de litio [40] y como electrodos en CEs por su alta capacidad específica teórica, porque son amigables con el medio ambiente, por su bajo costo y porque abundan en la naturaleza [33] [41-42]. No obstante, todavía hay poca investigación sobre el fosfato de manganeso en CEs.

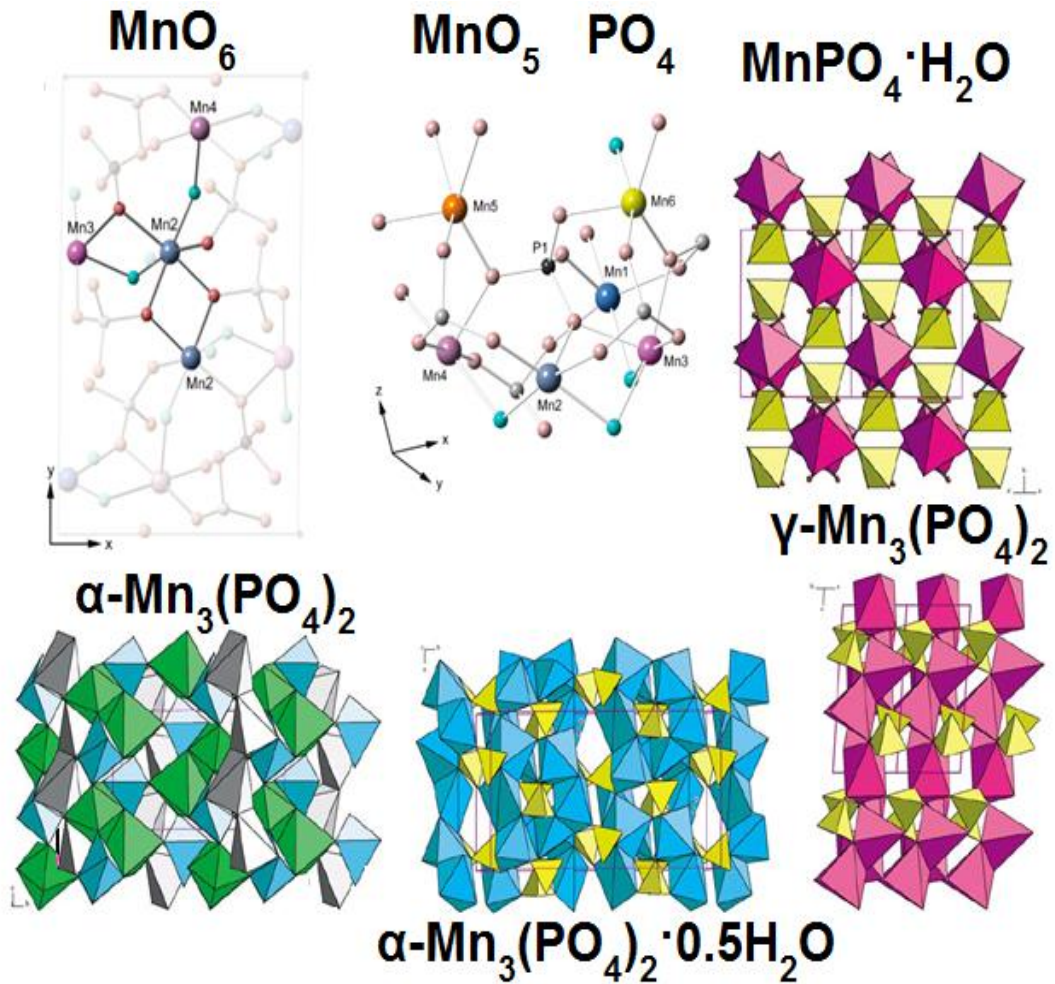


Figura 10. Estructuras cristalinas de los fosfatos de manganeso [45].

Los fosfatos de metales de transición como los de Mn presentan diversas estructuras cristalinas con túneles en una, dos y tres dimensiones y un amplio rango de composiciones [34]. Los fosfatos de manganeso existen con dos estados de oxidación $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ y MnPO_4 (II y III respectivamente). Las fases que se conocen de los fosfatos de manganeso son, $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta'\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\gamma\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, donde el manganeso tiene un estado de oxidación de II y las estructura cristalinas de las tres fases presentan túneles en 3D. Los fosfatos de manganeso presentan pentaedros MnO_5 y octaedros MnO_6 en una relación 2:1, además de los tetraedros del grupo fosfato (ver figura 10) [44-46]. Al menos dos fases de MnPO_4 se conocen, donde el

manganeso tiene un estado de oxidación de III [45] [47-48]. La estructura consiste solamente en octaedros de MnO_6 y tetraedros de PO_4 , generando una estructura cristalina con túneles en 1D (ver figura 11) [45] [47-48]. Los fosfatos de manganeso también existen con diferente grado de hidratación.

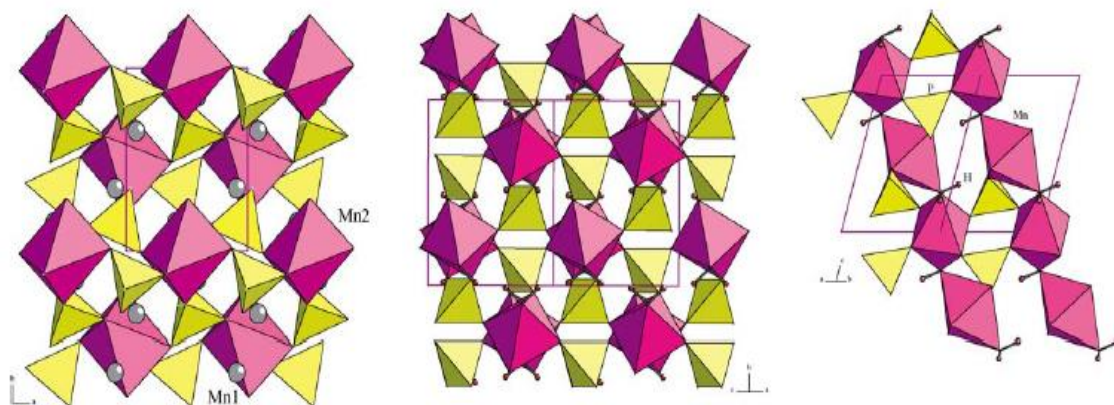


Figura 11. (a) $\gamma\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (b,c) $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ [45].

La diversidad de estructuras cristalinas y el amplio rango de composiciones de los fosfatos de manganeso ocasionan que la composición química de su superficie sea igualmente vasta. La superficie de estos materiales contiene una gran variedad de grupos funcionales como: ácidos Brønsted ($-\text{POH}$, M-OH), ácidos de Lewis (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+}), pares redox con transferencia de un solo electrón ($\text{Mn}^{5+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$) pares redox con transferencia de dos electrones ($\text{Mn}^{5+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$), oxígeno enlazado entre diferentes especies (M-O-M , M-O-P) y oxígeno terminal (P=O , $\text{M}^{5+}=\text{O}$, $\text{M}^{4+}=\text{O}$) [44] [49]. Asimismo, los fosfatos poseen conductividades tanto iónica como electrónica [50]. El efecto inductivo generado por el grupo PO_4 sobre los enlaces M-O altera la estabilidad química, térmica y afecta el comportamiento electroquímico de los materiales cambiando los potenciales de los pares redox de los iones metálicos presentes en los fosfatos, todo esto con respecto a los óxidos metálicos correspondientes [51]. En la tabla 2 se muestran algunos resultados previamente publicados sobre electrodos de fosfatos de manganeso.

Tabla 2. Capacitancia específica de materiales de electrodos de Manganeso reportados en la literatura.

Tipo	Electrolito	Capacitancia Especifica	Ventana de potencial	Morfología	Referencia
$Mn_3(PO_4)_2$ *	KOH 2M	203 F g ⁻¹ a 0.5 A/g	-0.9-0.7V	placas	[33]
$Mn_3(PO_4)_2$ *	Na ₂ SO ₄ 1M	194 F g ⁻¹ a 0.5 A/g	-0.5-0.6V	placas	[33]
$Mn_3(PO_4)_2$ *	KOH 6M	41 F g ⁻¹ a 0.5 A/g	0.0-0.4V	barras hexagonales	[40]
$Mn_3(PO_4)_2$ */ 100mg de Grafeno	KOH 6M	270 F g ⁻¹ a 0.5 A/g	0.0-0.4V	placas y barras hexagonales	[40]

*Síntesis Hidrotermal

En la literatura, se describen diferentes métodos químicos que son utilizados para sintetizar el fosfato de manganeso, siendo la síntesis hidrotermal más utilizada hasta ahora. La síntesis hidrotermal permite disolver materiales que son poco solubles en condiciones normales mediante una combinación de temperaturas y presiones elevadas, en medio acuoso, y así poder sintetizar un determinado compuesto [52-53].

Generalmente, la síntesis de fosfatos de manganeso con diferentes morfologías es atractiva debido a sus ventajas únicas, tales como sitios activos abundantes para reacciones con transporte de portadores de carga disminuyendo la longitud del camino de difusión a través de la estructura, y también porque el fosfato tiene fuertes enlaces covalentes P-O que hacen que la estructura de $Mn_3(PO_4)_2$ sea químicamente muy estable. En aplicaciones de CEs, una trayectoria corta de iones y una estructura químicamente estable del electrodo son muy importantes [40].

Tabla 3. CEs simétricos y asimétricos de fosfato de manganeso reportados en la literatura

Tipo	Electrolito	Capacitancia Específica	Densidad de Energía	Densidad de Potencia	Referencia
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 // \text{CA}$	Na_2SO_4	$\approx 45 \text{ F g}^{-1}$	14.86 E/Wh kg^{-1}	7984.48 P/W kg^{-1}	[33]
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 // \text{CA}$	KOH	$\approx 39.9 \text{ F g}^{-1}$	13.19 E/Wh kg^{-1}	8048.81 P/W kg^{-1}	[33]
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 //$ $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	Na_2SO_4	$\approx 52 \text{ F g}^{-1}$	16.96 E/Wh kg^{-1}	8033.68 P/W kg^{-1}	[33]
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 //$ $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	KOH	$\approx 46.5 \text{ F g}^{-1}$	15.18 E/Wh kg^{-1}	8037.63 P/W kg^{-1}	[33]
$\text{CA} // \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ $/ 100\text{mg de}$ Grafeno	KOH	28 $\text{F g}^{-1} \text{ a}$ 0.5Ag^{-1}	7.6 E/Wh kg^{-1}	360 P/W kg^{-1}	[40]
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot$ $3\text{H}_2\text{O} // \text{Grafeno}$ (1:10)	KOH	152 $\text{F g}^{-1} \text{ a}$ 0.5Ag^{-1}	0.17 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$	46 $\mu\text{W cm}^{-2}$	[44]
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 // \text{CA}$	KOH	80.53 $\text{F g}^{-1} \text{ a}$ 0.5Ag^{-1}	32.32 E/Wh kg^{-1}	426.25 P/W kg^{-1}	[54]

El extenso número de grupos funcionales de la superficie de estos compuestos, su estructura cristalina con túneles en una, dos y tres dimensiones y su conductividad electrónica y iónica, deberían permitirles almacenar energía a través de procesos electroquímicos superficiales para poder utilizarlos como electrodos en CEs [6]. En la tabla 3 se muestran las características de algunos fosfatos de manganeso utilizados como CEs reportados en la literatura.

2.9. Celdas Electroquímicas

Una celda electroquímica es un sistema que permite analizar y evaluar el desempeño de los materiales que son utilizados como electrodos en CEs. Existen dos tipos de celdas electroquímicas, una de tres electrodos y otra de dos electrodos, las cuales son descritas a continuación [9].

2.9.1. Celda electroquímica de tres electrodos

La celda de tres electrodos se centra en la evaluación del desempeño de los materiales como electrodos con cantidades mínimas de material activo. Los elementos consisten en dos electrodos, uno de trabajo y otro de referencia además de un contraelectrodo los cuales están todos conectados a un potencióstato-galvanostato. Este potencióstato-galvanostato se usa para controlar el potencial del electrodo mientras registra un cambio en la corriente, es decir, controla la corriente que pasa a través del electrodo y luego registra el cambio en el potencial del electrodo con la corriente [9].

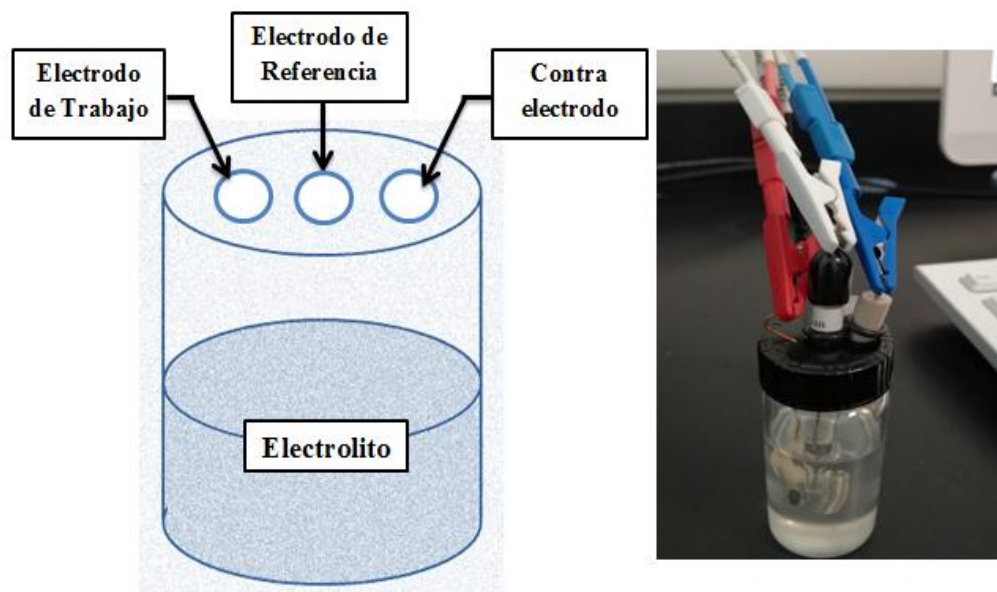


Figura 12 Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos.

En la Figura 12, el electrodo de trabajo normalmente es el electrodo del material a analizar (material activo) y en donde tienen lugar las reacciones de interés. El electrodo de referencia establece un potencial de base en el sistema de tres electrodos al adquirir un potencial fijo. Los electrodos óxido de mercurio (Hg/HgO), sulfato de mercurio (Hg/HgSO₄) y cloruro de plata (Ag/AgCl), son algunos de los electrodos de referencia más comunes [9]. El contraelectrodo equilibra la reacción que está ocurriendo en el electrodo de trabajo ajustando su potencial. Para este fin, materiales altamente conductores pero inertes tales como mallas de platino o varillas de grafito se emplean como electrodos de referencia [9].

2.9.2. Celda electroquímica de dos electrodos

La celda electroquímica simétrica de dos electrodos (Figura 13) se utiliza para evaluar el desempeño electroquímico de los CE completamente ensamblados. Se realizan pruebas como cronopotenciometría (Anexo B.1) y de ciclado (Anexo B.2)

para poder comparar al CE con otros sistemas de almacenamiento. Los electrodos contienen el material activo y se utiliza como separador un electrolito que puede ser en estado sólido o gel, evitando cortocircuitos.

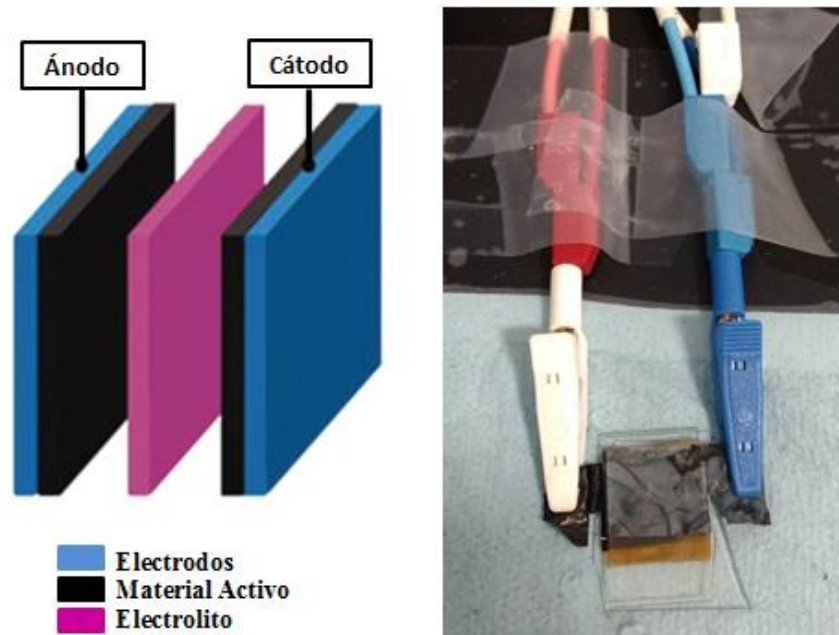


Figura 13. Esquema de la celda electroquímica de dos electrodos [8].

2.10. Capacitores flexibles para Textiles Inteligentes

De acuerdo con Javier Sánchez; “la industrial textil, uno de los sectores clave en el desarrollo de la revolución industrial, está viviendo una segunda época de esplendor con el avance de la tecnología, desde finales del siglo XIX, el textil ha sufrido grandes cambios a una rapidez sorprendente, con un profundo impacto en nuestras vidas” [55], hoy en día hablar de los textiles no es hacerlo de simple tejidos que brinden calor y cubran el cuerpo, sino de textiles inteligentes que pueden ser diseñados para aplicaciones específicas como por ejemplo, conversión de energía, etc.

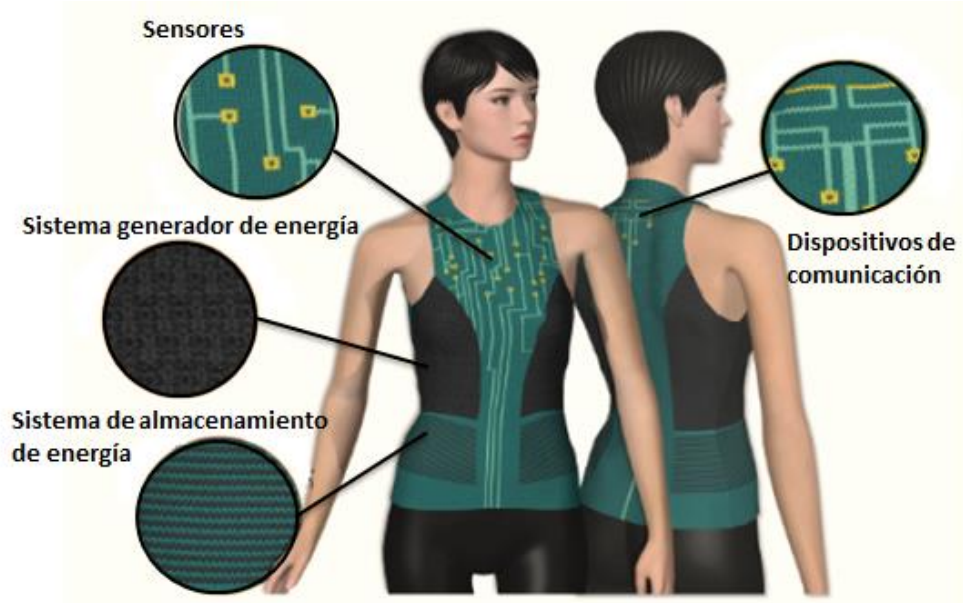


Figura 14. Esquema de un textil inteligente con sistemas embebidos [79].

Un textil inteligente se caracteriza por llevar sistemas electrónicos embebidos, tales como circuitos integrados, sensores inalámbricos, dispositivos de comunicación, detectores, sistemas de generadores y de almacenamiento de energía, conductores, diodos emisores de luz, etc., que le permiten responder con cierta autonomía a distintas necesidades del entorno (Figura 14) [7][55]. La variedad de aplicaciones de los textiles inteligentes van desde aquellos que generan energía, regulan la temperatura, texturas que cambian de color, con memoria de forma, hasta los que protegen de los rayos ultravioletas y miden la presión del cuerpo.

Algunos textiles inteligentes que existen actualmente son; la camisa Life-Shirt de Vivometrics, una prenda con sensores incrustados que recopilan continuamente información sobre una variedad de parámetros cardiopulmonares. Según sus fabricantes puede ser lavada hasta 100 veces sin sufrir algún tipo de alteración [55-56]. La “smart T-shirt”, utilizada en medicina militar, permite enviar datos a larga distancia de un soldado herido, así como de su localización exacta a un médico que evalúa la herida y determina un tratamiento, mediante una red de fibras ópticas y una

serie de sensores pegados al cuerpo [55]. Otro de los avances son las prendas luminiscentes que generalmente se basan en hilos conductores que tienen leds, fibras ópticas, o algún material luminiscente, éste tipo de prendas también están teniendo un impacto en la industria de la moda [55]

Además, dispositivos como celdas solares y piezoeléctricos se han instalado en textiles con el fin de brindarles más autonomía, y aunque se han obtenido grandes beneficios, los dispositivos integrados hasta ahora en los textiles tienden a ser sólidos, rígidos y generan un peso, lo que resta comodidad y flexibilidad al textil, así mismo, requieren de energía para operar por lo que es necesario proporcionarles un sistema de almacenamiento. Las baterías de iones de litio y CEs, como principales dispositivos de almacenamiento se han fabricado en textiles, siendo el CE el candidato más prometedor debido a su capacidad de carga rápida y a su largo ciclo de vida [20] [57].

Los primeros CEs en textiles fueron reportados por el grupo de Yi Cui [58], su trabajo se centró en el recubrimiento de nanotubos de carbono (NTC) en telas de algodón, ellos ensamblaron tejidos NTC en sándwiches de electrodos apilados con un separador, revestidos con hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) un electrolito de batería común [59-60]. Los autores informaron un rendimiento excelente, así como capacitancias elevadas de 480 mF cm^{-2} para dispositivos probados a 1 mA cm^{-2} que da como resultado 120 Fg^{-1} con 8 mg cm^{-2} de material activo. Este reporte fue el primer ejemplo de un textil con almacenamiento con un desempeño satisfactorio y una fabricación simple. Sin embargo, presentaba respuestas de toxicidad, principalmente por el electrolito LiPF_6 [60].

Lihong Bao [61] carbonizó camisetas de algodón en telas de carbón activado altamente porosas, mostrando capacitancias del orden de 45 Fg^{-1} a 10 mV s^{-1} , obteniendo capacitancias del dispositivo por área de $\approx 112 \text{ mF cm}^{-2}$. Estos autores también recubrieron el mismo tejido activado con partículas de MnO_2 , aumentando su capacitancia por área a 292 mF cm^{-2} . Pero al igual que muchos trabajos, se utilizaron colectores de corriente de metal sólido y un electrolito líquido [60-61].

Jae Lee [62] informó la fabricación de CE de dos capas utilizando microfibras de platino (Pt) y fibras compuestas de poli (3,4-etilendioxitiofeno)/ nanotubos de carbono (NTC). La capacitancia volumétrica y la densidad de potencia fueron tan altas como 179 F cm^{-3} y 40 Wcm^{-3} , respectivamente. Sin embargo, la densidad de energía del CE utilizando cables metálicos es todavía baja. Además utilizar cables de metal (Pt), también hacen que el dispositivo sea muy pesado y costoso [57].

Uno de los principales desafíos a los que se enfrentan los investigadores, es mantener la flexibilidad de los tejidos y al mismo tiempo incorporar en ellos sistemas de almacenamiento de energía como los CE que sean de alto rendimiento, ligeros y flexibles. A continuación en la tabla 4 podemos ver otros ejemplos de CE en textiles reportados en la literatura.

Tabla 4. CE en textiles reportados en la literatura (60).

Material del dispositivo	Tela	Electrolito	Masa de material activo por área del electrodo (mg/cm^2)	Capacitancia del dispositivo por área		Refs.
				mF cm^{-2}	mAh/cm^2	
Carbón Activado	Fibra de carbono	SiWA	12	510	0.73	[64]
NTC	Algodón tejido	LiPF_6 1M	8	480	2.59	[58]
MnO_2	Carbón Activado	Na_2SO_4 1M	+2.4 MnO_2	292	0.5	[61]
$\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{MnO}_2$	Fibra de carbono tejida	Na_2SO_4 1M	0.90	288	0.415	[69]
NTC + MnO_2	Algodón tejido	Li_2SO_4 2M	0.24 NTCs, 1.6 MnO_2	276	0.4	[58]

Grafeno + MnO ₂	Poliéster no tejido	Na ₂ SO ₄ 0.5M	1.25 MnO ₂	275	0.4	[67]
Carbón Activado	Algodón y Poliéster	Na ₂ SO ₄ 1M	4	240	0.43	[63]
AC (a partir de celulosa)	Algodón tejido	Na ₂ SO ₄ 1M PVA-H ₃ PO ₄	5	127	0.235	[61]
Nanocables core-shell WO ₃ x@Au @ MnO ₂	Fibra de carbono tejida	Na ₂ SO ₄ 0.1M	0.31 MnO ₂	57	0.08	[70]
Grafeno	Nylon recubierto de níquel	Na ₂ SO ₄ 1M	0.25	44.70	0.055	[66]
Tinta de Grafeno	Algodón tejido	KOH 1M	1.08	43.50	0.08	[65]
MnO ₂ /carbón	Nanocables de ZnO	PVA-LiCl	0.11 MnO ₂	26	0.035	[71]
NTC	Algodón no tejido	Li ₂ SO ₄ / Na ₂ SO ₄	0.47	16.40	0.0025	[59]
Grafeno/ NTC/ Fe ₃ O ₄	--	Na ₂ SO ₄ 1M	--	0.98	0.015	[68]

NTC=nanotubos de carbono

En los reportes encontrados en la literatura se utilizan comúnmente como sustratos flexibles en CEs, el papel, PET, fibras tejidas de carbono, algodón, poliéster y poliamidas [74-78]. Todos estos materiales son aislantes, por lo que es necesario agregarles un conductor electrónico, por ejemplo, carbono activado, grafeno o nanotubos de carbono. Para incrementar la conductividad electrónica de estos sustratos flexibles, se utilizan métodos como sumergir el sustrato en una dispersión de nanotubos de carbono, entre otros [63] [74] [79].

Una solución al problema de la flexibilidad y ligereza de los dispositivos de almacenamiento de energía, son los dispositivos que se encuentran entretejidos de

manera imperceptible en el textil inteligente, lo que les permite ser flexibles y más eficientes.

Un ejemplo de ello lo podemos ver en la figura 15, Dónde Kristy Jost y colaboradores, diseñaron electrodos de fibra de carbono te, obtuvieron capacitancias altas por área de 0.5 F cm^{-2} . Los dispositivos que ellos reportaron tienen la mayor carga de material activo registrado para un CE textil, 5 mg cm^{-2} , además, mostraron una buena estabilidad mecánica y buen rendimiento de los dispositivos cuando están estirados y doblados a 180° [8].

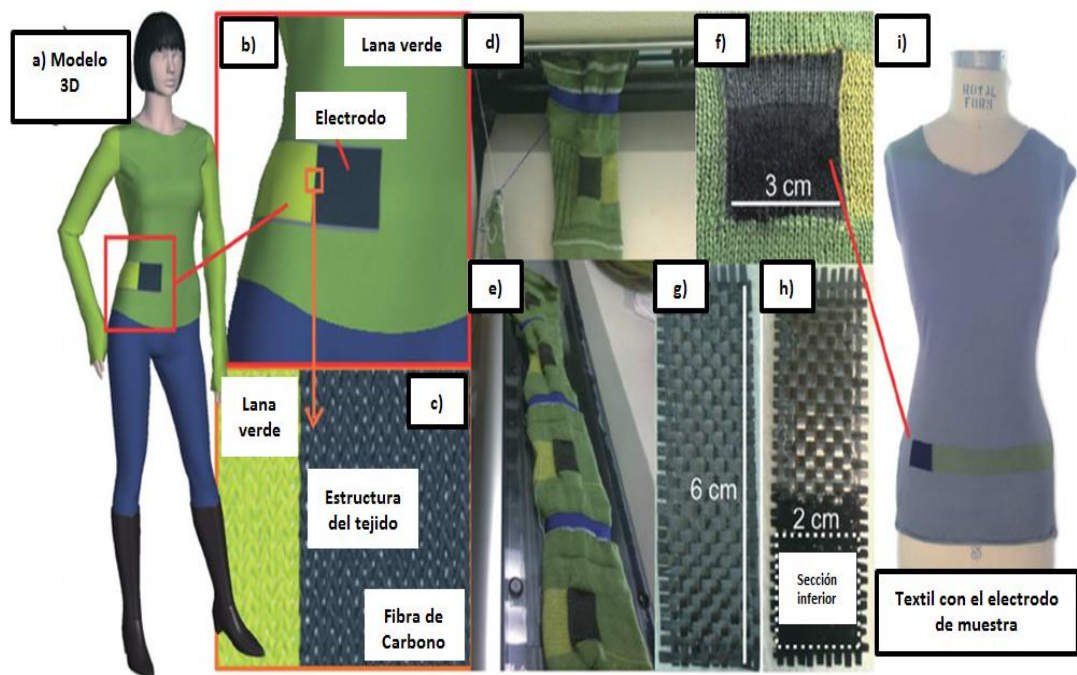


Figura 15. Electrodo de fibra de carbono entretejidos en un textil. (a) simulación de modelo en 3D, (b) zoom del electrodo integrado en el textil, (c) simulación de la estructura del tejido antes de la fabricación, (d) electrodo de fibra de carbono saliendo de la máquina de coser durante la fabricación, (e) cuatro electrodos cosidos al mismo tiempo, (f) electrodo impreso con carbón activado, (g) Tejido de fibra de carbono antes de imprimir, (h) tejido de fibra de carbono después de la impresión; sólo la sección inferior está recubierta en el electrolito, (i) Textil con el electrodo de muestra hecho como parte del tejido [8].

Además, en otras investigaciones, Kristy Jost y colaboradores [79] demostraron el potencial que tienen las fibras de celulosa con carbón activado para el almacenamiento de energía capacitiva. Crearon fibras naturales de algodón/acero con carbón activado (0.6 mg) con capacitancias de hasta 37 mF cm^{-1} , con un resistencia baja de $1.5 \text{ } \Omega\text{cm}^{-1}$, y fibras naturales de algodón con carbón activado con capacitancias de hasta 8 mF cm^{-1} . Además fabricaron con éxito otros tipos de hilos (Lino, bambú) y carbonos a base de celulosa utilizando el proceso de soldadura para fabricar hilos de electrodos [79].

En la tabla 5 se muestran más ejemplos de CEs que han sido fabricados a base de tejidos, además se puede ver una comparación de las capacitancias específicas alcanzadas para cada uno.

Tabla 5. Comparación de textiles basados en CEs [80].

Dispositivo (estado del electrolito)	Configuración	Capacitancia del dispositivo	Densidad de energía	Densidad de Potencia	Refs.
Hilado (gel)	Nylon/NTCs /MnO ₂	5.4 mFcm^{-1} , 40.9 mFcm^{-2} , 3.8 F cm^{-3} a 10 mV s^{-1}	$2.6 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-2}$	$66 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$	[81]
Hilado (gel)	SSc/rGO/Mn O ₂ /PPy	31 mFcm^{-1} , 103 mFcm^{-2} , 12.4 F cm^{-3} a 11 mAcm^{-3}	$9.2 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-2}$	$1.33 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$	[82]
Hilado (gel)	Algodón/Ni/r GO	110 mFcm^{-1} , 63 F cm^{-3} a 87 mA cm^{-3}	6.1 mWh cm^{-3}	1400 mW cm^{-3}	[57]
Hilado (gel)	PET/NTCs/ PANi	343.6 Fg^{-1} , 23.9 Fcm^{-2} , 105.4 Fcm^{-3} a 0.5 mA cm^{-3}	9.56 mWh cm^{-3}	2.91 W cm^{-3}	[83]
Hilado (liquido)	Algodón/NT Cs/MnO ₂ /PP y	980 m Fcm^{-2} a 10 mV s^{-1} , 311.25 mFcm^{-2} a 1.66 mA cm^{-2}	$33 \text{ } \mu\text{Wh cm}^{-2}$	13 mW cm^{-2}	[84]

Hilado (tejido personalizado, o, líquido)	Fibras elásticas/NT C/PANi	25505 Fg ⁻¹ , 0.19 mFcm ⁻¹ a 1Ag ⁻¹	12.75 Wh kg ⁻¹	1494 W kg ⁻¹	[85]
--	----------------------------------	---	------------------------------	----------------------------	------

El principal desafío en la preparación de CEs flexibles, es incrementar la capacitancia sin alterar las propiedades mecánicas de los sustratos (flexibilidad). Por una parte se requiere incrementar la cantidad de material electroactivo agregado a los sustratos flexibles para incrementar la conductividad electrónica y la capacitancia de los electrodos. Sin embargo, se requiere al mismo tiempo que el sustrato sea permeable al electrolito, que su flexibilidad no disminuya, por lo que se requiere la menor cantidad de material electroactivo en el sustrato (para no alterar sus propiedades). Esto se debe principalmente a que una gran cantidad de material electroactivo tendera a ocupar los espacios entre las fibras, lo que puede alterar la flexibilidad del sustrato y la permeabilidad del electrolito, afectando la eficiencia y estabilidad del CE [74].

Una técnica que permite la preparación de nanofibras poliméricas con la posibilidad de agregar nanopartículas para su funcionalización de forma homogénea sin la pérdida de sus propiedades (flexibilidad) es el electrohilado de nanofibras poliméricas.

2.11. Preparación de nanofibras poliméricas por la técnica de electrohilado

La técnica de electrohilado, es una de las técnicas más utilizadas para crear fibras a escala micro y nanométrica, de acuerdo con Duque, Rodríguez y López, “rangos en los que es posible encontrar características únicas, entre las que se encuentra: un área superficial elevada en relación al volumen [86-87] (en el caso de las nanofibras, esta relación puede ser un aproximado de 10³ veces más que una microfibras) [88], flexibilidad en la superficie, alta porosidad [89-93], poros interconectados [94] y un

rendimiento mecánico superior comparado con otras formas ya conocidas del material, estas características hacen de las nanofibras, óptimos candidatos para una variedad de aplicaciones, entre ellas: ingeniería de tejidos [95-102] y los textiles inteligentes” [87] [96] [103-104].

El sistema para llevar a cabo la técnica de electrohilado (figura 16), se compone de un capilar (jeringas) mediante el cual es expulsada una solución polimérica y de una fuente de alto voltaje que genere un campo eléctrico, cuyas terminales se conectan al capilar (terminal positiva) y a un colector de metal conductor (terminal negativa) donde se depositarán las fibras cuando el disolvente se haya evaporado. Para impulsar la solución a través del capilar se utiliza una bomba de infusión [87-88] [105].

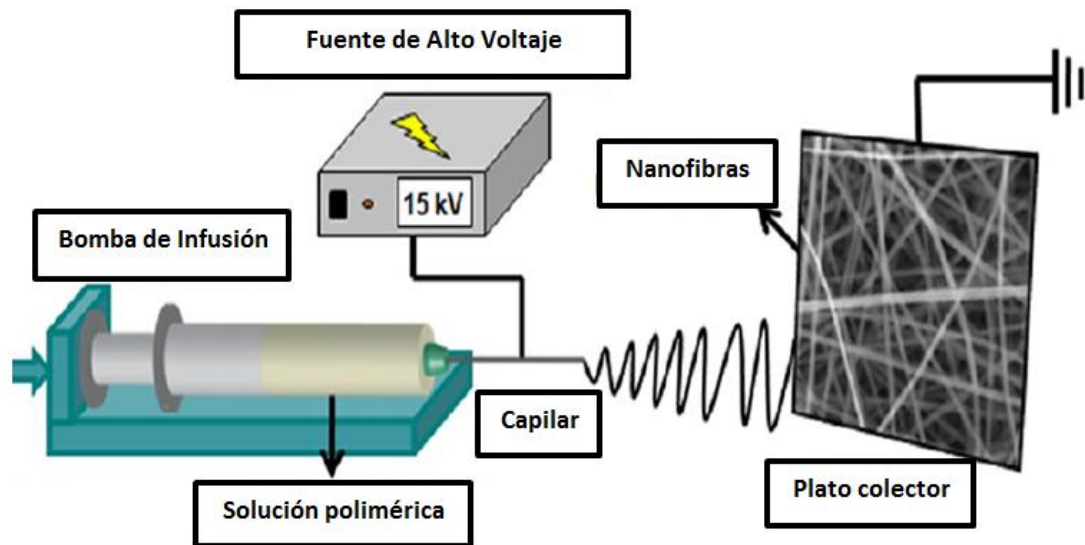


Figura 16. Ensamble del sistema de electrohilado [110].

La técnica consiste en aplicar fuerzas eléctricas a través de un campo eléctrico que superen las fuerzas de tensión superficial de la solución polimérica, cuando esto pasa, finos hilos de solución son expulsados desde el capilar hasta el colector [87] [106]. El

solvente se separa mediante convección natural y da lugar a la formación de hilos que finalmente forman una membrana formada por nanofibras. Dependiendo de las condiciones de operación es posible obtener fibras con diámetros dentro del rango de nanómetros.

2.12. Poliamida 6,6 (PA 66)

El PA 66 es la fibra más resistente y elástica conocida hoy en día [107], es un tipo de poliamida que tiene una estructura en la que los grupos N-H de la cadena están unidos por puentes de hidrógeno a los grupos C = O en cadenas adyacentes (figura 17), tiene alta cristalinidad, un alto punto de fusión (523-545 K) [107-108], buenas propiedades mecánicas y una buena estabilidad química. En consecuencia, es imposible disolver el PA 66 antes de que se rompan sus puentes de hidrógenos, y es difícil encontrar un disolvente adecuado para disolver PA 66. El disolvente más común utilizado en la literatura es el ácido fórmico, el cual se evapora a 107.3°C [109-113].

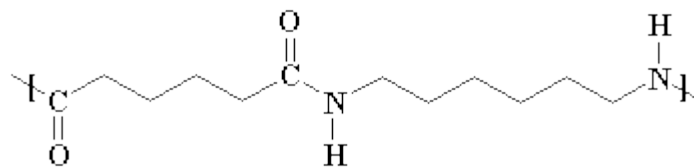


Figura 17 Estructura de la poliamida 6,6.

El PA 66 posee excelentes propiedades como, resistencia a la tracción, elasticidad; resistencia al frote; resistencia a los agentes químicos, puede ser lavado y secado sin sufrir alguna alteración, lo que lo hacen un tipo de poliamida potencial para tejidos, se ha comprobado que pequeños porcentajes de PA 66 mezclado con algodón o lana provoca una mayor resistencia al desgaste en los tejidos [114].

El PA 66 tiene una infinidad de aplicaciones, en cuanto a tejidos se refiere, es muy común ver el PA 66 en medias, calcetines, estambres, telas de punto y alfombras, pero también se utiliza para revestimientos de suelos, en mezclas para artículos de moda y fantasía, así como también para hilos y filtros industriales [114]. Por este motivo y gracias a las buenas propiedades que posee, descritas anteriormente, se utilizó PA 66 para manufacturar nanofibras poliméricas como sustratos flexibles para desarrollar capacitores electroquímicos. Además, es económico comparado con otros materiales para uso textil.

3. Hipótesis y Objetivos

3.1. Hipótesis

El fosfato de manganeso II tiene características estructurales y de propiedades electroquímicas, que permiten su funcionamiento como material activo en capacitores electroquímicos, los cuales pueden ser flexibles si se utiliza poliamida 66 recubierta de nanotubos, como electrodos, permitiendo así futuros desarrollos de materiales textiles inteligentes.

3.2. Objetivo general

Preparar y evaluar capacitores electroquímicos a base de fosfato de manganeso II, poliamida y nanotubos, mediante las técnicas de: precipitación química, electrohilado e impresión 3D, para obtener dispositivos flexibles, como base para futuros desarrollos de textiles inteligentes.

3.3. Objetivos específicos

- 1) Obtener un fosfato de Mn II mediante precipitación química que permita ser utilizado en la construcción de capacitores electroquímicos.
- 2) Diseñar, construir y poner en marcha una máquina de electrohilado dinámico (Nanospider) utilizando las bases del electrohilado y la mecatrónica que permita producir sustratos de nanofibras de PA 66, en cantidades y tiempos que hagan factible la experimentación y construcción de capacitores electroquímicas flexibles.
- 3) Diseñar, construir y evaluar capacitores electroquímicos flexibles, utilizando fosfato de manganeso II, nanotubos de carbono y sustratos de PA 66, mediante impresión 3D, como posible base de desarrollo de textiles inteligentes.

4. Parte experimental

4.1. Materiales y reactivos

Los precursores y reactivos utilizados para llevar a cabo el presente proyecto se adquirieron en Sigma Aldrich, se utilizaron tal y como se recibieron sin hacerles ningún tratamiento, la tabla 6 muestra un listado de estos compuestos.

Tabla 6. Lista de materiales y reactivos utilizados en el presente proyecto.

Nombre	Fórmula	Identificación
Cloruro de manganeso tetrahidratado	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	$MnCl_2$
Fosfato dibásico de potasio	K_2HPO_4	K_2HPO_4
Bromuro de	$C_{19}H_{42}BrN$	CTAB

hexadeciltrimetilamonio		
Hidróxido de potasio	KOH	KOH
Nitrato de Litio	LiNO ₃	LiNO ₃
Poliamida 6,6	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	PA 66
Ácido fórmico	HCOOH	ácido fórmico
Nanotubos de carbono	C	NTC
Tritón 100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n (n=9-10)	TX-100

4.2. Metodología general.

La metodología llevada a cabo para desarrollar el capacitor electroquímico de fosfato de manganeso sobre sustrato de nanofibras de PA 66 para textiles inteligentes se muestra en el diagrama de la figura 18.

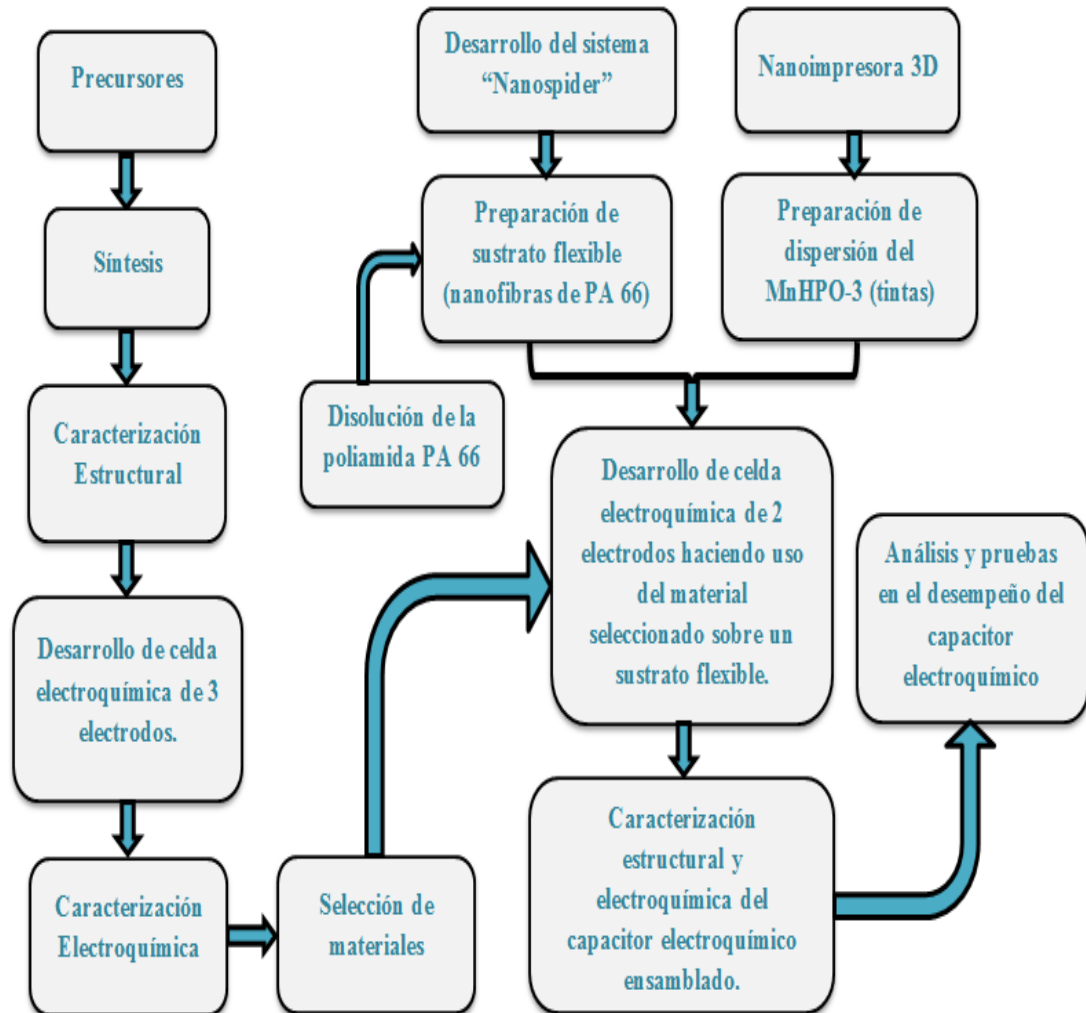


Figura 18. Diagrama de la metodología general seguida en el proyecto.

4.3. Síntesis y preparación de materiales

4.3.1. Síntesis de fosfato de manganeso

La preparación de los fosfatos de manganeso se llevó a cabo mediante la síntesis de precipitación, que consiste en la obtención de un sólido (partículas) a partir de una disolución de compuestos, las ventajas de este método es que nos permite controlar el tamaño de la partícula y su distribución, además, comparado con otro método, es fácil

de preparar y permite una producción a escala industrial. Cabe mencionar que, no se han encontrado reportes de fosfatos de manganeso como electrodos para capacitores electroquímicos obtenidos mediante la síntesis de precipitación química.

Para llevar a cabo la síntesis, se prepararon diferentes soluciones en los que se varió principalmente el porcentaje del surfactante CTAB (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$ de pureza) y la relación de los Precursores K_2HPO_4 (Sigma-Aldrich) y $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Alfa Aesar, 99%) y el tiempo de reacción. La tabla 7 muestra las condiciones utilizadas para cada una de las síntesis que se llevaron a cabo.

Tabla 7. Condiciones utilizadas para cada uno de los experimentos de fosfato de manganeso.

Experimento	% W/W CTAB	Relación molar		Temperatura (°C)	Tiempo (min)
		$\frac{CTAB}{K_2HPO_4}$	$\frac{MnCl_2}{K_2HPO_4}$		
MnHPO-1	5	1.8	1	70	5
MnHPO-2	5	1.8	1	70	30
MnHPO-3	5	1.8	1	70	120
MnHPO-4	5	0.5	1	70	120
MnHPO-5	5	3	1	70	120

El procedimiento de la síntesis lo podemos observar en la Figura 19 y consistió en agregar a un matraz de tres bocas, agua desionizada, la cantidad requerida del surfactante y K_2HPO_4 . Se utilizó agitación magnética y se elevó la temperatura del sistema a 70°C. Una vez alcanzada la temperatura, se le mantuvo constante por una hora. Posteriormente se agregó gota a gota una solución de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. La síntesis se mantiene por el tiempo requerido de acuerdo a la tabla 7. En todas las condiciones experimentales se obtuvo un precipitado de color rosa pálido, que fue lavado por filtración con agua desionizada y se dejó secar a temperatura ambiente.

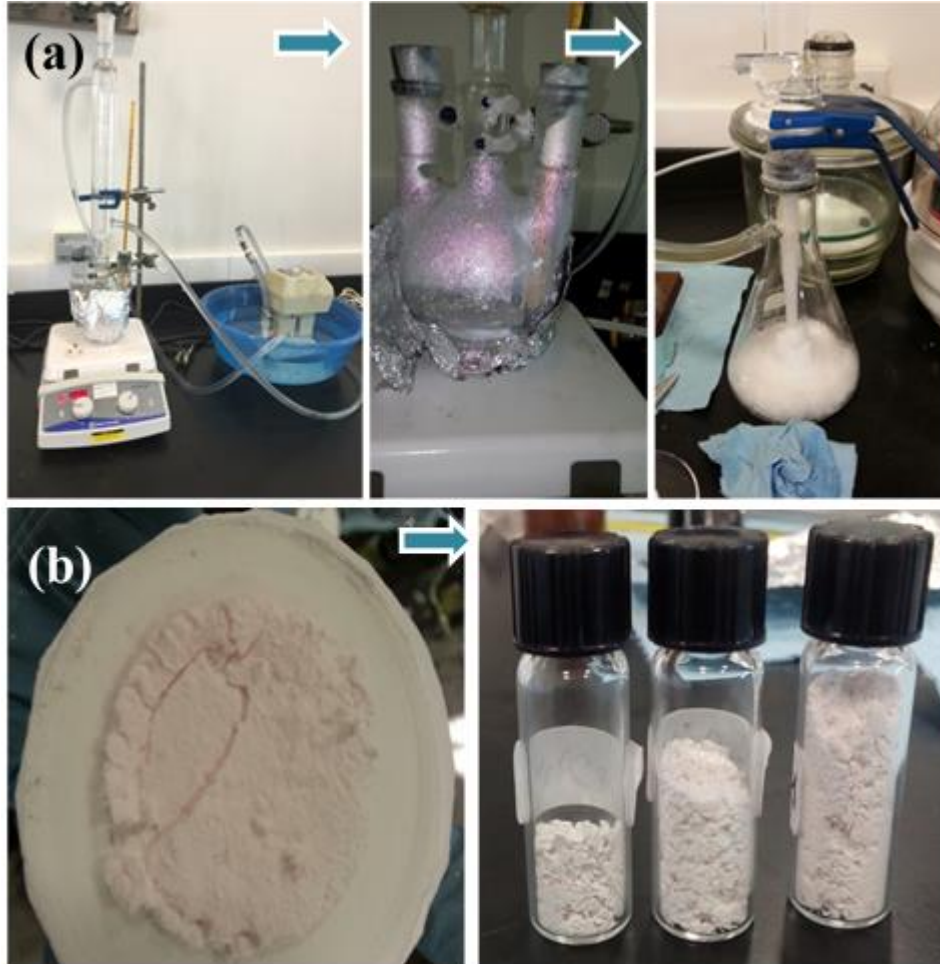


Figura 19 (a) Procedimiento de la síntesis del fosfato, (b) Partículas obtenidas de fosfato de manganeso.

4.3.2. Preparación de la disolución de PA 66.

Debido a la estabilidad química que tiene el PA 66 resulta difícil poder disolverlo, el ácido fórmico es el disolvente más común que se utiliza para disolver PA 66, sin embargo, para fines de evaluación de este aspecto, se prepararon diferentes soluciones en las que se varió el tipo de disolvente y el porcentaje de PA 66. La tabla 8 muestra las distintas soluciones llevadas a cabo para disolver el PA 66, el procedimiento de síntesis fue el mismo para todas, se prepararon soluciones de PA 66(pellets, Aldrich, 262.35 g/mol) con los distintos disolventes, las soluciones se

colocaron en viales y se sellaron para evitar la evaporación de la solución, posteriormente se dejaron en agitación a temperaturas de 60°C con 600 RPM por 24 horas. De las soluciones realizadas solo dos lograron disolver el PA 66, el ácido fórmico y el ácido fosfórico mezclado con cloruro de metileno y etanol.

Tabla 8. Compuestos utilizados para disolver el PA 66.

Concentraciones	PA 66 (gr/ml)	Funciono
Ácido Cítrico-Etano/Metanol/DMAC/DMF	0.05	No
Ácido Sulfanílico-Etanol/Metanol	0.05	No
Ácido Sulfámico-Etanol/Metanol	0.05	No
Ácido acético- THF	0.05	No
DMF-TX-100	0.05	No
DMAC-Hexadecilamida	0.05	No
DMAC-TX-100	0.05	No
Ácido Sulfanílico-DMAC/DMF	0.05	No
Ácido Fórmico	0.1	Si
Ácido Fosfórico-Cloruro de Metileno-Etanol	0.1	Sí
Hexametildiamina-Ácido cítrico	0.1	No
DMSO-Hexametildiamina	0.1	No

DMAC= Dimetilacetamida, DMF= Dimetilformamida, DMSO= Dimetilsulfóxido, THF= Tetrahidrofurano, TX-100=Tritón 100.

La figura 20 muestra el procedimiento de preparación llevado a cabo para una de las disoluciones del PA 66 con ácido fórmico.

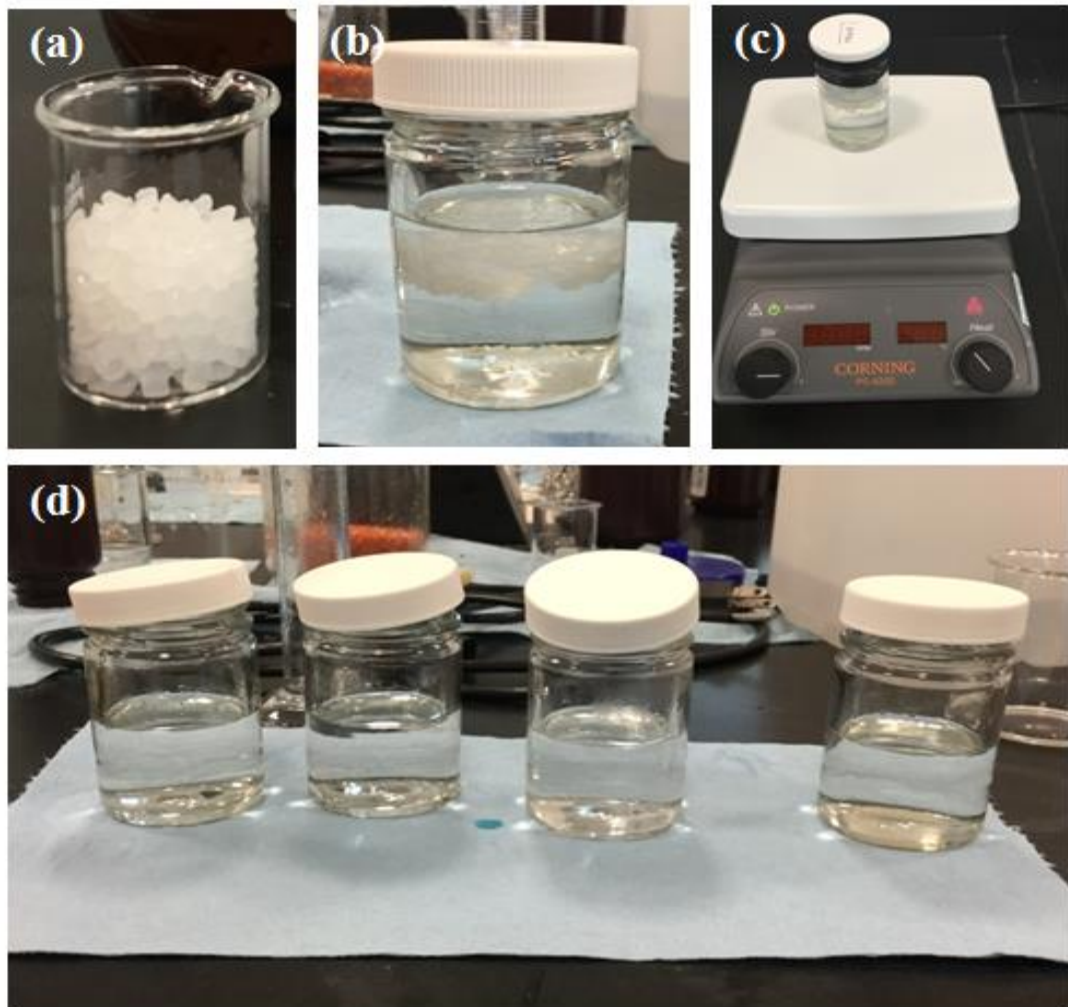


Figura 20. (a) Pellets de PA 66 (b) PA 66 con ácido fórmico, (c) solución agitándose, (d) PA 66 disuelto.

4.3.3. Preparación de las nanofibras poliméricas de PA 66.

Las nanofibras de PA 66 fueron obtenidas mediante la técnica de electrohilado, utilizando la máquina de electrohilado “Nanospider” descrita en el apartado 4.4.

Las nanofibras de PA 66 se prepararon mediante soluciones poliméricas compuestas por ácido fórmico y PA 66. Ésta solución se depositó en la máquina Nanospider para ser electrohilada durante aproximadamente 3 horas. Los parámetros utilizados fueron: un voltaje de 20kV, una distancia de 13 cm entre el colector y cables conductores, el

carro de depósito de la máquina se mantuvo a una velocidad constante, todo esto a una temperatura ambiente, finalmente se retiró la membrana de nanofibras poliméricas de PA 66 (Figura 21).

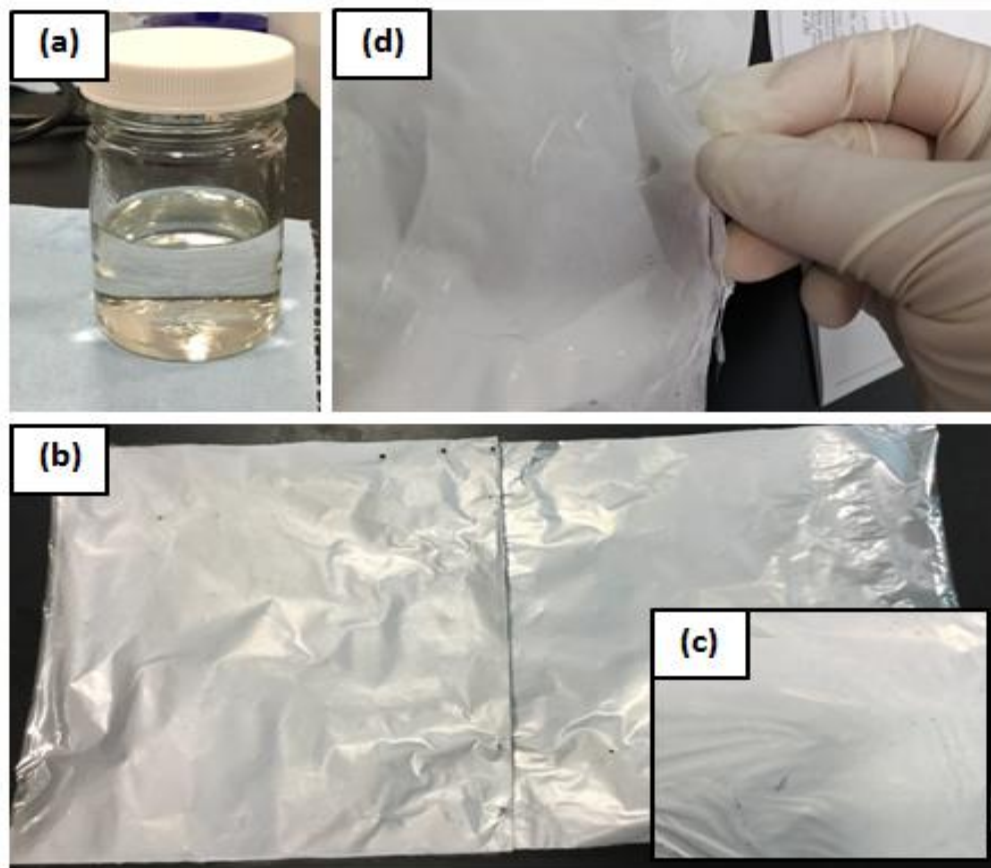


Figura 21. (a) Solución de ácido fórmico y PA 66, (b) membrana de nanofibras poliméricas en el sustrato, (c) zoom de la membrana, (d) retirando la membrana polimérica del sustrato.

Se optó por utilizar ácido fórmico como solvente del PA 66 y poder electrohilar las nanofibras poliméricas ya que mediante la solución compuesta por ácido fosfórico que también logro disolver al PA 66 no se pudieron generar nanofibras a las condiciones establecidas.

4.4. Desarrollo de una máquina de electrohilado “Nanospider”.

En colaboración con el Ing. Reynaldo Hiracheta Torres, se diseñó, desarrolló y se construyó una máquina de electrohilado, a la cual se le ha nombrado “Nanospider” (Figura 22), y se registró como patente de utilidad ante el instituto mexicano de la propiedad industrial (Anexo A.1), éste nuevo dispositivo nos permite preparar membranas de nanofibras poliméricas de forma continua, con diferentes nanoestructuras, así mismo, es capaz de electrohilar dispersiones de polímero con nanopartículas, compuestos químicos, bioquímicos y células para obtener membranas nanoestructuradas de alta complejidad.

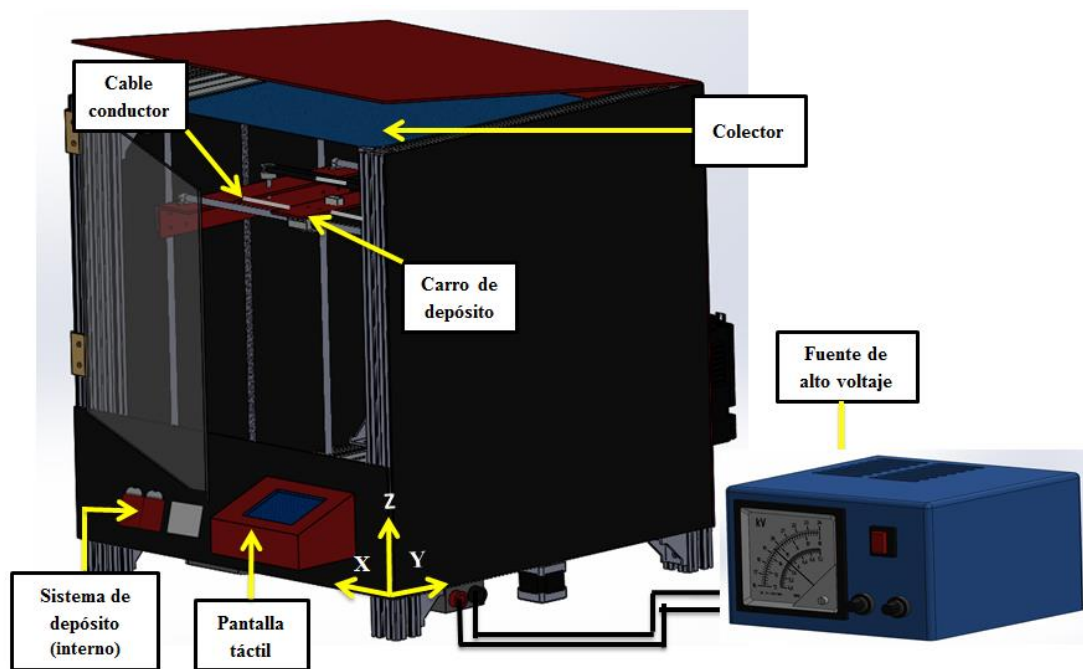


Figura 22 Máquina de electrohilado “Nanospider”

La Nanospider consta de un colector de membranas que se puede cambiar para alterar el campo eléctrico producido por un determinado voltaje, el colector puede ser una malla de acero inoxidable (Figura 23). El sistema de depósito se da mediante una bomba peristáltica que lleva la dispersión polimérica desde un contenedor hasta el

carro de depósito, el cual se mueve en un eje X depositando las dispersiones poliméricas gota a gota en dos cables conductores. Posee también, un movimiento en eje Z, que nos permite modificar la distancia entre colector y los cables conductores, además podemos controlar la velocidad de depósito del polímero. Se establece una diferencia de potencial entre el colector y los cables de acero inoxidable con una fuente de poder de 50 KV con corriente directa (CD). Ésta máquina soporta la aplicación de hasta 40 KV (CD).

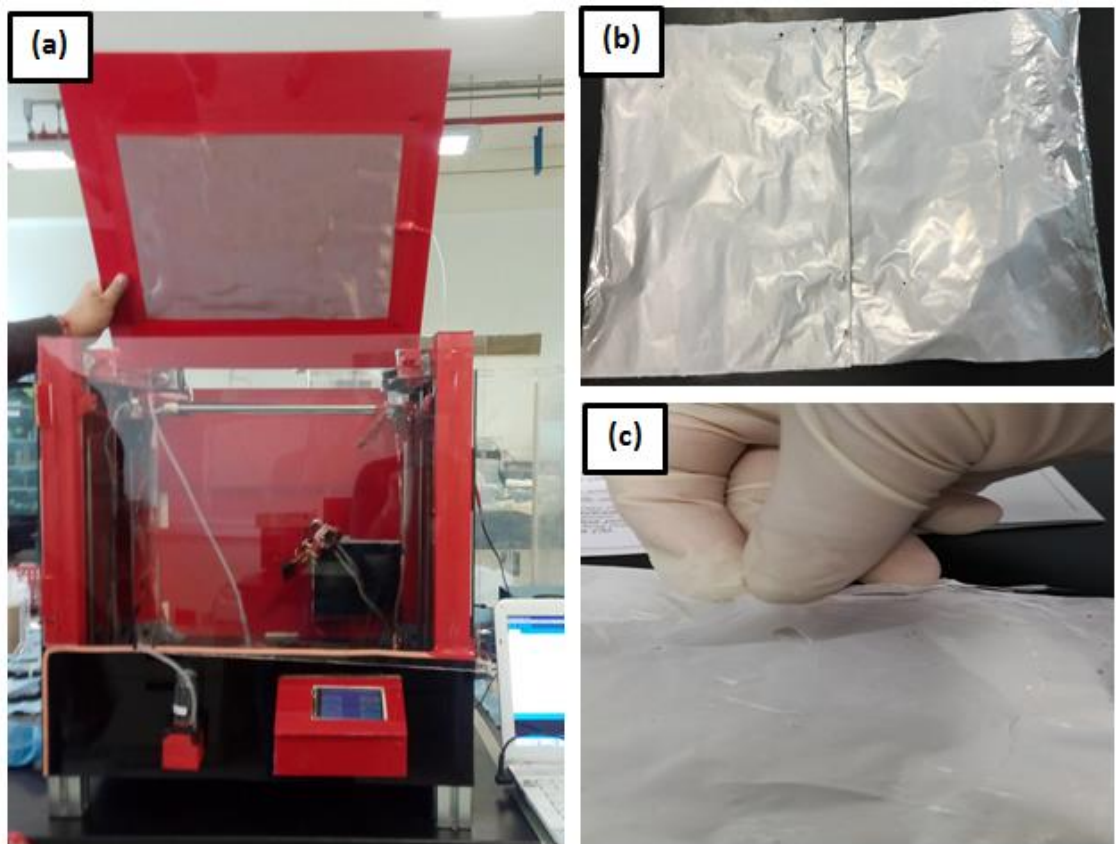


Figura 23. (a) Muestra del colector principal en la Nanospider, (b) Membrana polimérica obtenida en el sustrato (c) Membrana siendo despegada del sustrato.

La producción de forma continua se logra con un sistema de recolección de nanofibras totalmente automatizado mediante un sistema de rodillos que hace pasar

un sustrato a través del colector de membranas haciendo que las fibras poliméricas sean depositadas y almacenadas en el sustrato al mismo tiempo.

Todo el sistema es controlado mediante una tarjeta con controladores y sistemas de integración construida por el grupo de trabajo así mismo cuenta con procesadores para controlar todo el sistema. El manejo de la Nanospider es a través de una pantalla táctil, que nos permite controlar y modificar los parámetros de tiempo, velocidad de aplicación, distancia entre el colector y los cables conductores y controlar el sistema de bombeo peristáltico dependiendo de la viscosidad de la sustancia. Estas características, nos permiten modificar las nanoestructuras de las membranas y obtener nanofibras orientadas o no orientadas, dependiendo de los parámetros establecidos, además de producir nanofibras a una escala semi-industrial en un periodo corto de tiempo y de forma automatizada, lo cual es imposible con las máquinas convencionales de electrohilado. Además, gracias al sistema peristáltico con el que cuenta el dispositivo, las soluciones poliméricas pueden fluir sin ser contaminadas en ningún momento.

A diferencia de la técnica de electrohilado convencional, la Nanospider produce una mayor cantidad de nanofibras debido al gran número de gotas de dispersión polimérica depositadas sobre los cables conductores, razón de la mayor producción de nanofibras comparado al proceso convencional con una sola gota que se obtiene normalmente de una aguja y que por lo mismo se requiere un periodo largo de tiempo (tres horas o más) para poder obtener una muestra con un espesor determinado.

Además, con la Nanospider es posible procesar las nanofibras como hilos para facilitar su procesamiento en la industria textil, cambiando el colector principal (Figura 24a) por otro colector tipo disco giratorio (Figura 24b) que fácilmente se puede ensamblar en el dispositivo. Igualmente, si lo que se desea es tener una red de fibra, se puede optar por un colector de base plana (Figura 24c) cuya estructura permita que se descargue con mayor rapidez el campo eléctrico y el flujo de fibras sea mayor.

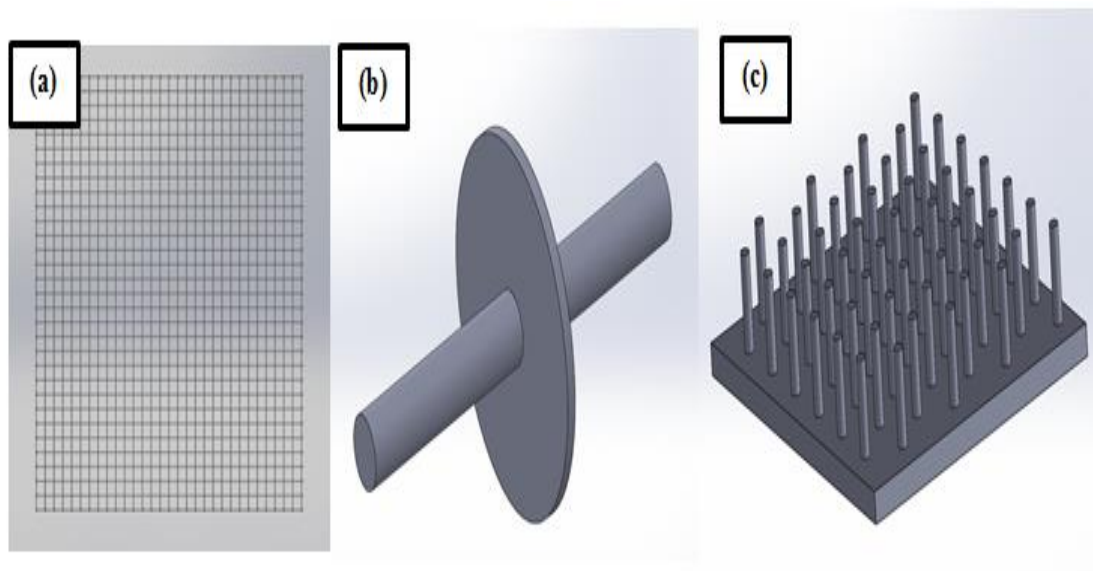


Figura 24. Distintos colectores adaptables al sistema Nanospider, (a) malla de acero inoxidable, (b) disco giratorio, (c) colector plano

La Nanospider es una máquina muy práctica que se puede utilizar en un laboratorio o en la industria de manera sencilla y sin ocupar aditamentos extra, además no requiere un gran espacio para su funcionamiento.

4.5. Metodología para la caracterización estructural de los fosfatos de manganeso

En este apartado se describen las condiciones utilizadas para llevar a cabo el análisis estructural de los fosfatos de manganeso en las diferentes técnicas de caracterización, descritas en el Anexo B.

4.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La preparación de las muestras para la técnica de SEM (descrita en el Anexo B.1) se llevó a cabo de la siguiente manera: cada una de las muestras fue pulverizada

mediante el mortero de Ágata hasta obtener un polvo fino. Posteriormente, se recubrió un portamuestras metálico con cinta de carbón para poder depositar una pequeña cantidad de polvo de la muestra a analizar; estos pasos se repitieron para las muestras restantes. Se utilizó un microscopio marca FEI Nova NanoSEM, a un voltaje de aceleración de 10 kV con un tamaño del haz ajustado a 4.0 nm. De esta forma se procedió a la caracterización superficial de los experimentos mediante la técnica de electrones secundarios.

4.5.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de DRX (Anexo B.2) se llevó a cabo mediante un difractómetro Empyrean PANalytical, el cual emplea radiación monocromática CuK_α con longitud de onda 1.5406 Å operado a 45kV y 40 mA, un rango de exploración (2θ) de 10-100° con una rapidez de barrido de $.005^\circ\text{s}^{-1}$. Los difractogramas generados fueron comparados con los patrones de difracción encontrados en los reportes de literatura.

4.5.3. Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Para llevar a cabo el análisis de FTIR (Anexo B.3) se realizaron bajo presión pastillas transparentes utilizando fosfato de manganeso y KBr, con una relación de 1:100 respectivamente, para cada una de las muestras de fosfato de manganeso, los polvos se mezclaron previamente utilizando un Mortero de Ágata como ayuda para una mejor distribución. Los análisis se realizaron en un equipo Thermo Scientific, Nicolet 6700; el cual efectuó barridos de 4000-400 cm^{-1} de número de onda.

4.5.4. Espectroscopia Raman

El análisis Raman (Anexo B.4) se llevó a cabo mediante un microscopio Raman DXR Thermo. Se utilizó un porta objetos en donde se colocó una pequeña cantidad de

muestra para analizar, los patrones generados serán comparados con los patrones de Raman encontrados en artículos de referencia.

4.5.5. Fisisorción de N₂.

La medida de superficie específica de las muestras se lleva a cabo de manera estándar, por adsorción de nitrógeno. Se utilizó 150 mg de muestra, la desgasificación de las muestras se realizó en el mismo equipo a 25°C. Se siguió el mismo procedimiento para cada una de las muestras preparadas. La técnica se describe en el anexo B.5.

4.6. Metodología para la caracterización electroquímica.

4.6.1. Diseño y preparación de los electrodos para el análisis electroquímico

a) Electrodos de trabajo para celda electroquímica de 3 electrodos

Los electrodos se prepararon como compósitos de fosfato de manganeso, carbón activado con 80 m²/g (Degussa) y politetrafluoroetileno (PTFE, Aldrich). Se utilizó la composición de 70%, 20% y 10% del fosfato, carbón y PTFE respectivamente para llevar a cabo una mezcla homogénea, una vez mezclados los materiales, se agregaron unas gotas de etanol para obtener una pasta, posteriormente, a partir de esa pasta con ayuda de un rodillo se procede a preparar una película con un espesor entre 80-100µ. De las películas se extrajeron electrodos de un área 0.287 cm², estos electrodos fueron ensamblados sobre una malla de acero inoxidable con tamaño de poro de 104µm como soporte y un tubo de cobre como conductor (Figura 25).

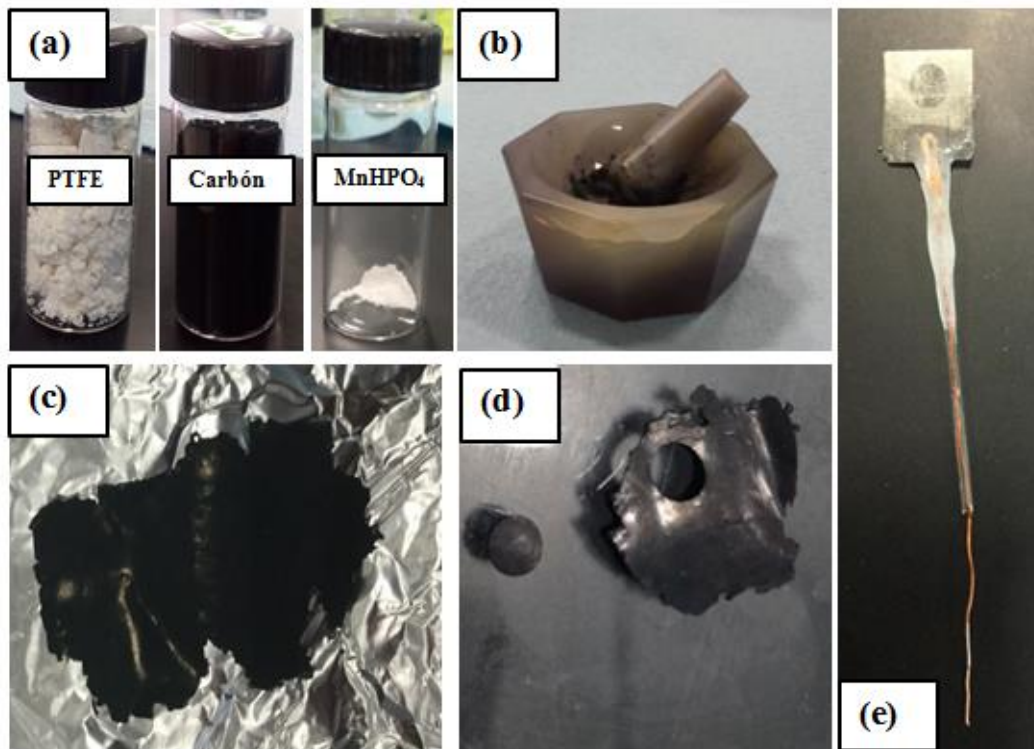


Figura 25. Preparación del electrodo de trabajo, (a) materiales a utilizar para realizar la película, (b) mezcla de los materiales, (c) película de 80-100 μ , (d) película con corte hecho para el electrodo, (e) Electrodo de Trabajo.

b) Electrodo de trabajo para celda electroquímica de 2 electrodos

Para realizar los análisis en este sistema, los electrodos se llevaron a cabo mediante impresión aditiva con el uso de una máquina desarrollada en colaboración con el Ing. Reynaldo Hiracheta Torres (Figura 26a) registrada como patente de utilidad ante el instituto mexicano de la propiedad industrial (Anexo A.2), ésta máquina es capaz de generar nano y micro dispositivos a través de la impresión de nanomateriales. Consiste en la impresión de dispersiones de nanopartículas (tintas), que son depositadas acorde a un diseño (CAD) que puede ser creado en distintos programas como Solidwork, AutoCAD, etc, como se muestra en la Figura 26b.

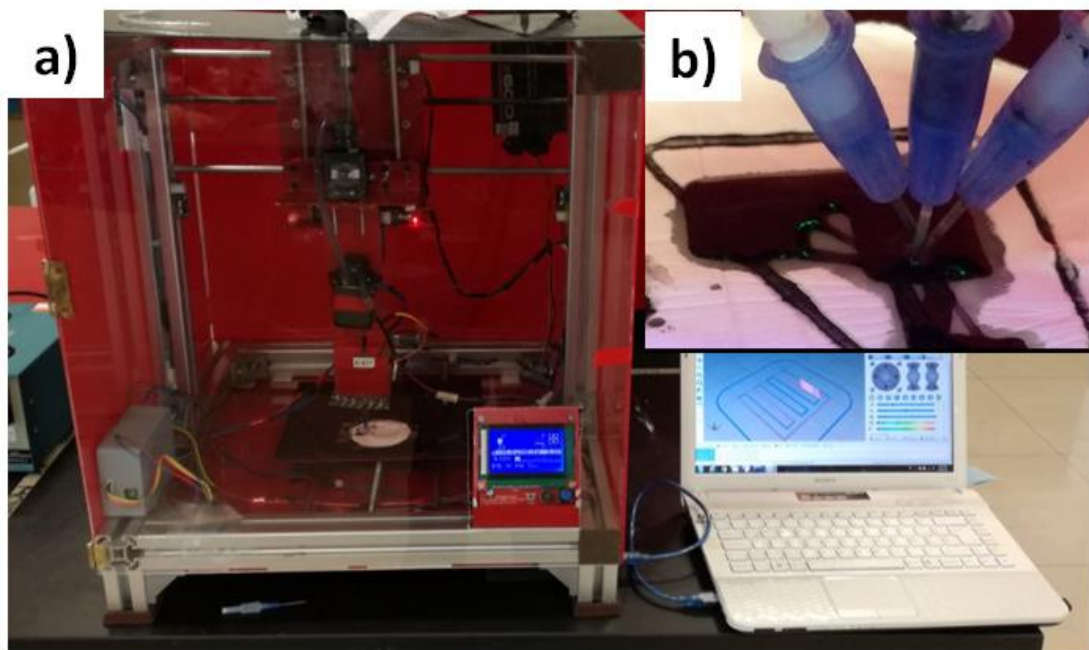


Figura 26. a) Impresora 3D desarrollada por el grupo de investigación y utilizada para la impresión de electrodos, b) Proceso de impresión del electrodo [120].

La impresora 3D posee un sistema que nos permite la impresión simultánea o secuencial de tres nanomateriales diferentes (soluciones). El número de capas de impresión es la altura que tendrá el electrodo, formando así un electrodo 3D. Para más detalles sobre el desarrollo y las características de ésta máquina consulte la Tesis “Desarrollo De Micro-supercapacitores Flexibles por Impresión en 3D Basados en Fosfato de Vanadio Nanoestructurado“, autor Ing. Reynaldo Hiracheta [120].

La preparación de los electrodos consistió en generar tintas (dispersiones) (Figura 27) de los nanomateriales a analizar, en nuestro caso, fosfato de manganeso. Primero se hicieron dispersiones de nanopartículas con 80 mg de fosfato de manganeso y 20 ml de TX-100 (Sigma Aldrich) al 30%, con ayuda de un ultrasónico durante 20 minutos. Y también se hicieron dispersiones de nanotubos de carbono (Sigma Aldrich) y TXT-100 al 5%, se utilizaron 200 mg y 20 ml respectivamente.

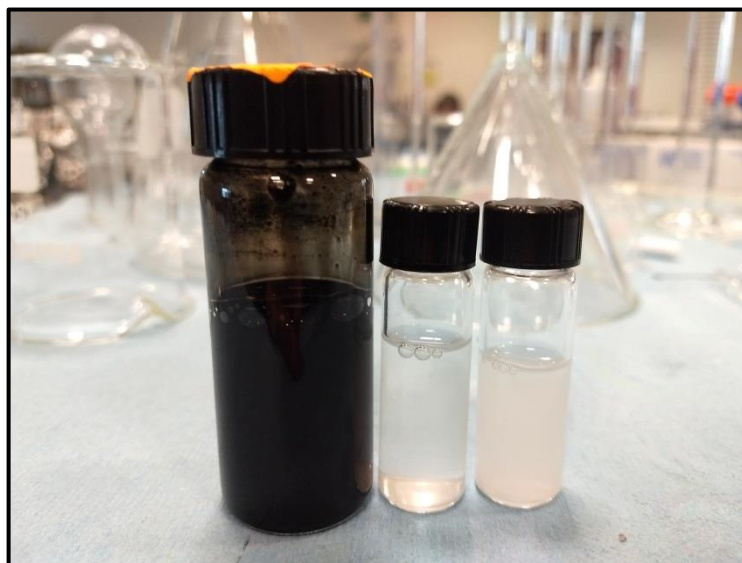


Figura 27. Tintas de nanotubos de carbono y fosfato de manganeso, utilizadas para llevar a cabo la impresión de los electrodos.

Las tintas hechas se depositaron en la impresora, y mediante un programa de diseño se creó la forma del electrodo deseado para posteriormente imprimirlo (Figura 28a), para esto se generó el código necesario para establecer los parámetros como número de capas, tamaño y distancia entre cada línea impresa del electrodo.

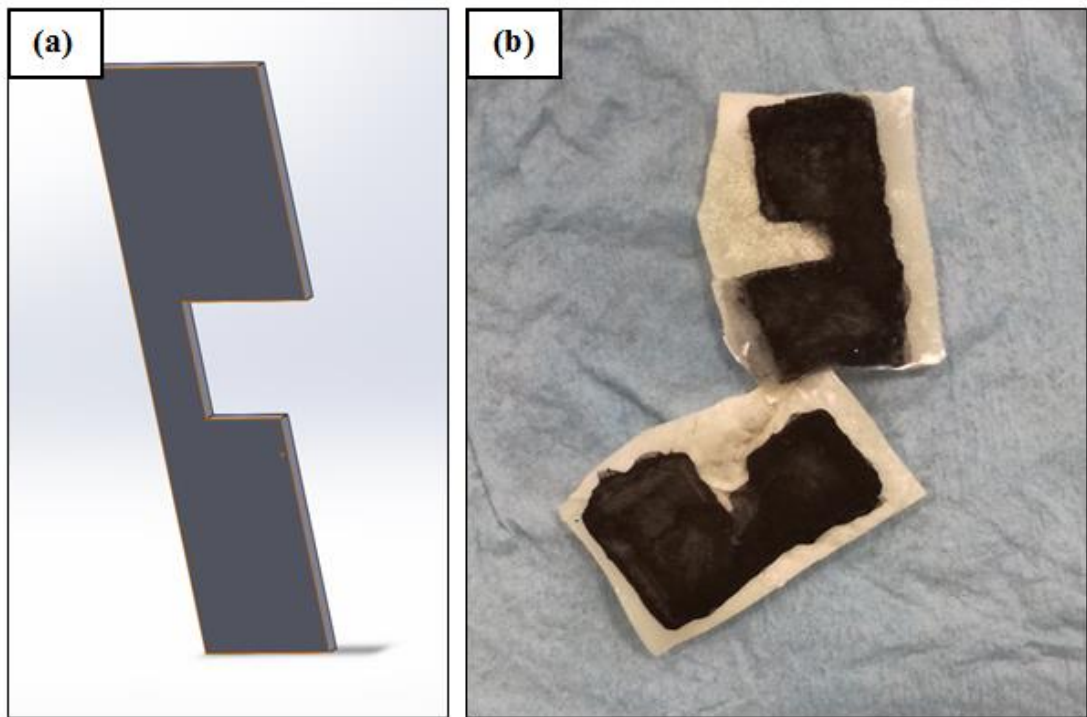


Figura 28. (a) Diseño del electrodo en 3D, (b) Electrodos impresos de fosfato de manganeso y nanotubos de carbono sobre nanofibras poliméricas de PA 66.

Los pasos llevados a cabo para la impresión fueron los siguientes: Se utilizó un sustrato de nanofibras poliméricas de PA 66 como sustrato flexible. Posteriormente se imprimió una capa de tinta del material conductor, es decir, la dispersión de nanotubos de carbono que actuará como colector de corriente y se dejó secar a temperatura ambiente. A continuación se procedió a imprimir dos capas de tinta de fosfato de manganeso dispersado, que actúa como el material almacenador de energía, se volvió a dejar secar a temperatura ambiente para finalmente obtener los electrodos requeridos (Figura 28b). Se siguió el mismo procedimiento para todos los electrodos que se analizaron en la celda electroquímica de dos electrodos.

4.6.2. Metodología para la caracterización electroquímica.

Para llevar a cabo la caracterización electroquímica se utilizaron las celdas electroquímicas de tres electrodos y la de dos electrodos, descritas en el apartado 2.9., y un Potenciostato-galvanostato SP-150 de BioLogic con un rango de corriente de 10 μ A a 800 mA (Figura 29). Mediante este equipo se corrieron las pruebas de voltamperometría cíclica (Anexo C.1) utilizando la celda electroquímica de tres electrodos. Así como también, los análisis de cronopotenciometría y la prueba de ciclado (Anexo C.2 y C.3.) con la celda electroquímica de dos electrodos.

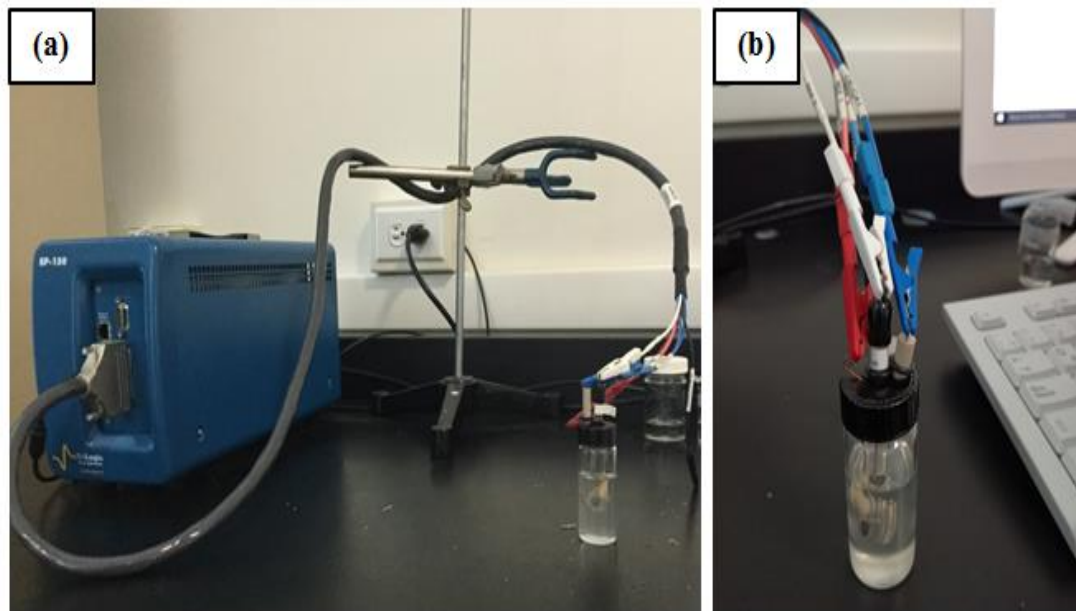


Figura 29. (a)Potenciostato-galvanostato SP-150 utilizado para hacer las pruebas electroquímicas, (b) celda electroquímica de tres electrodos.

Para poder realizar la prueba de voltamperometría cíclica (VC) y evaluar a los electrodos, se tiene que encontrar primero la ventana de potencial del material, la cual depende de la estabilidad del electrolito y del electrodo. Para encontrar esta ventana, primero se conecta la celda al potenciostato-galvanostato con las conexiones correspondientes, posteriormente se procede a tomar los datos del voltaje de circuito

abierto que nos arroja el potencióstato-galvanostato al iniciar, se empieza abriendo la ventana con ± 0.1 a la derecha y a la izquierda a partir del voltaje de circuito abierto, y se continúa abriendo la ventana con aumentos de valores de ± 0.1 hasta encontrar los límites en los cuales el electrodo se puede comportar como un CE, ya sea como uno de doble capa o un pseudocapacitor, cuando esto sucede podemos decir que hemos encontrado la ventana de potencial donde la curva característica presenta una forma rectangular y es simétrica con respecto a la línea de corriente cero, después se procede a realizar los cálculos pertinentes para encontrar la capacitancia específica del material.

Para las pruebas de cronopotenciometría y de ciclado (Anexo C.2 y C.3.), se somete al CE ensamblado a una corriente constante y se mide el potencial con respecto al tiempo, para posteriormente analizar el proceso de descarga para evaluar la capacitancia del CE [9].

5. Resultados y discusión.

5.1 Síntesis y caracterización del Fosfato de Manganeso

La preparación de electrodos de fosfatos de manganeso para CEs mediante la síntesis de precipitación química, actualmente no se ha reportado en la literatura. De la tabla 7 podemos observar que se llevaron a cabo 5 experimentos, MnHPO-1, MnHPO-2, MnHPO-3, MnHPO-4 y MnHPO-5, de los cuales, en los primeros tres se varió sólo el tiempo de reacción, 5 min, 30 min y 120 minutos respectivamente. Para los dos últimos experimentos se varió solo la relación surfactante- K_2HPO_4 . La reacción de precipitación se describe en la siguiente ecuación química:



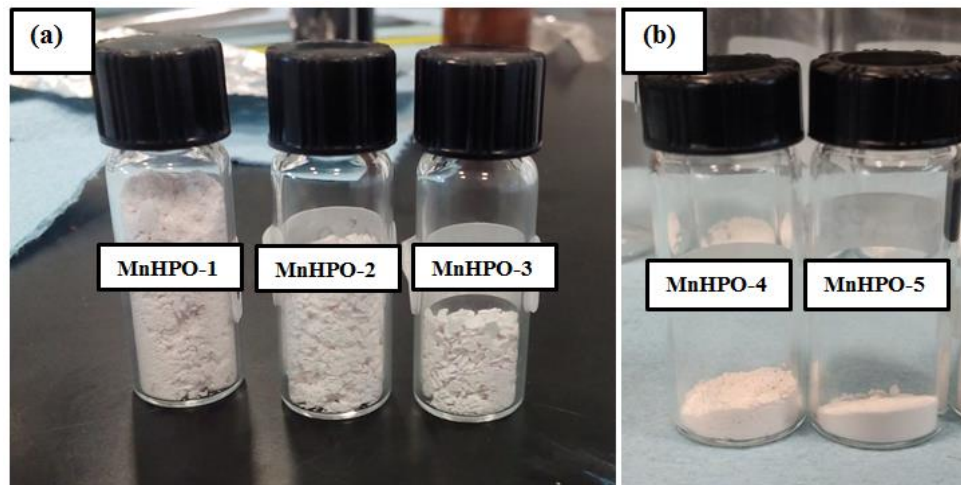


Figura 30. Nanopartículas de Fosfato de manganeso de todos los cinco experimentos llevados a cabo.

Para las cinco síntesis con diferentes condiciones experimentales se obtuvo un precipitado con el mismo color rosa pálido (figura 30), este color ha sido reportado en la literatura para los fosfatos de manganeso con estados de oxidación II (Mn^{2+}). A pesar de que la temperatura de reacción fue de $70^{\circ}C$ y en la presencia de oxígeno no se observaron precipitados correspondientes a los óxidos de manganeso, esto indica que la ruta de síntesis permite la preparación de fosfatos de manganeso como la fase principal, y esto se confirma con los siguientes análisis de caracterización.

5.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

➤ Experimentos MnHPO-1, MnHPO-2, MnHPO-3.

La micrografía correspondiente al experimento MnHPO-1 se muestra en la Figura 31a, las condiciones utilizadas fueron: 5% w/w de CTAB con una relación CTAB/ K_2HPO_4 de 1.8 y una relación molar $MnCl_2/K_2HPO_4$ de 1, manteniendo una temperatura constante a $70^{\circ}C$ y un tiempo de reacción de 5 minutos. Para este

experimento se obtuvieron partículas con dos diferentes morfologías, nanoplacas (Figura 31b) y nanobarras (Figura 31c).

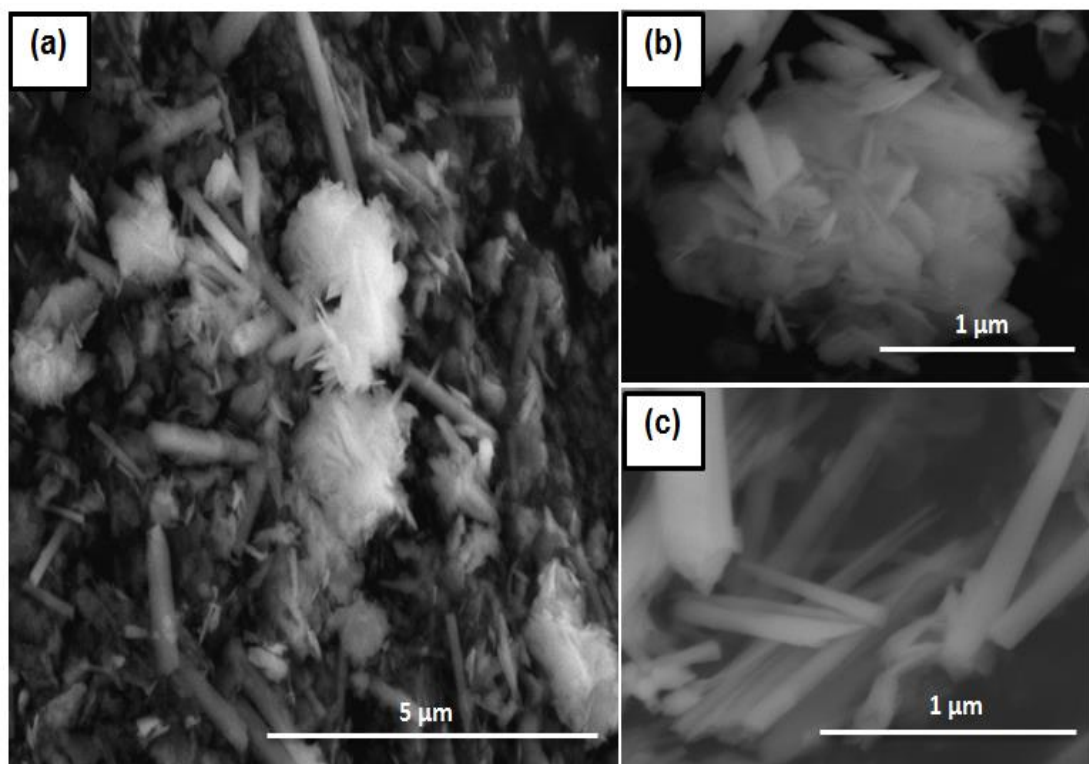


Figura 31. (a) Micrografía SEM del experimento MnHPO-1 (b) nanoplacas (c) nanobarras.

Para el experimento MnHPO-2 se mantuvieron las mismas condiciones que el primer experimento, sólo cambió el tiempo de reacción a 30 minutos, la imagen obtenida se muestra en la Figura 32 con una escala de 1 μm. Las partículas obtenidas muestran una morfología de nanoplacas.

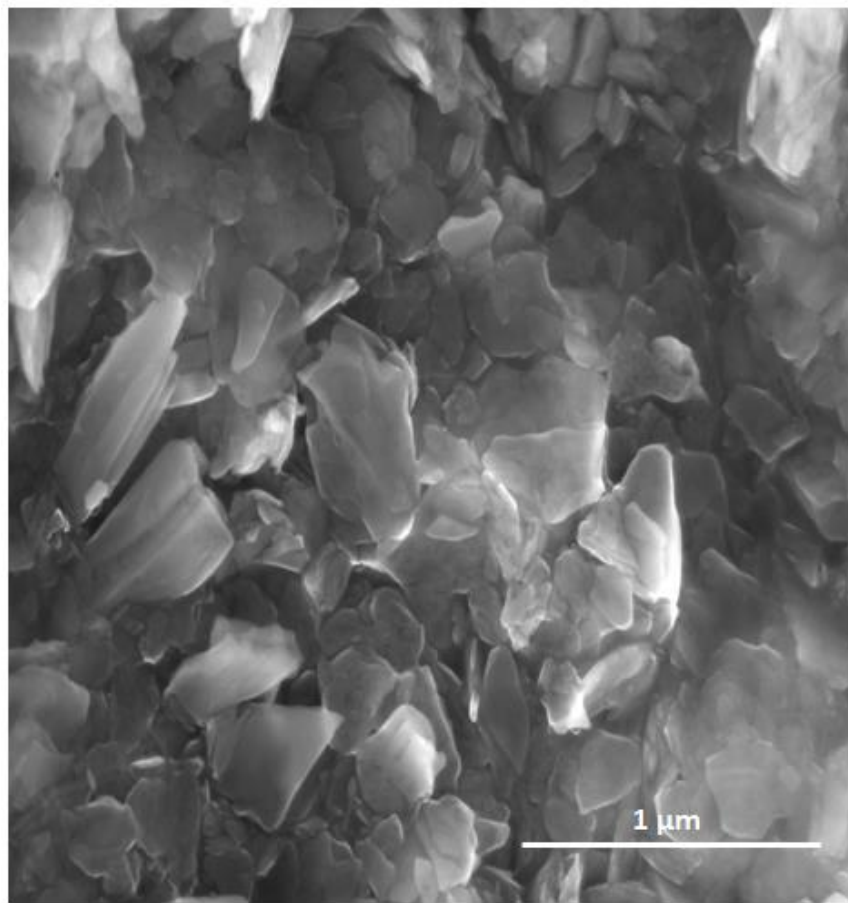


Figura 32. Micrografía SEM del experimento MnHPO-2.

En la figura 33 se muestra la imagen obtenida para el experimento MnHPO-3, las condiciones siguieron siendo las mismas con respecto a los dos primeros experimentos pero ahora el tiempo de reacción fue de 120 minutos. Se obtuvieron partículas con una morfología de nanobarras.

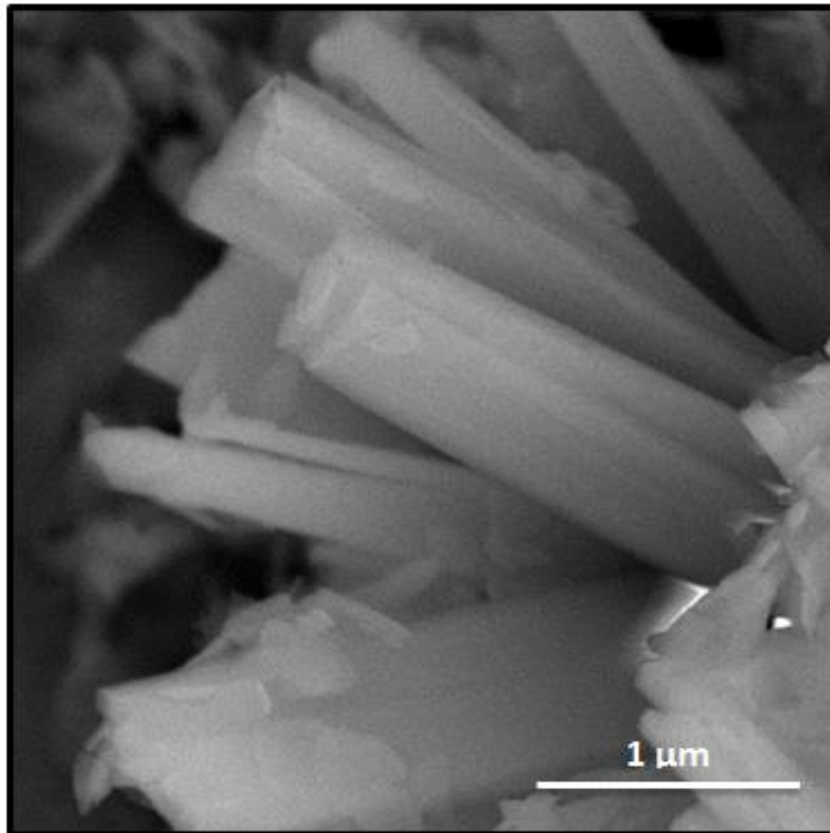


Figura 33. Micrografía SEM del experimento MnHPO-3.

De las imágenes obtenidas para los tres primeros experimentos podemos deducir que al variar los tiempos de reacción cambia el tipo de morfología de las partículas, a 5 minutos se obtuvieron dos tipos de morfología, nanoplacas y nanobarras, sin embargo, a los 30 minutos tenemos nanoplacas y finalmente cambian a nanobarras después de 120 minutos, este cambio de morfologías puede estar relacionado con el surfactante, que bloquea sitios activos haciendo que las nanoplacas crezcan en una sola dirección lo que forma las nanobarras. La evolución de la morfología de los fosfatos de manganeso parece estar relacionado con un proceso de cristalización-disolución-recristalización, en el cual según reportes de la literatura [40][46][52], la morfología de las nanopartículas se ve afectada por los tiempos de reacción y pasan de nanoestructuras en dos dimensiones a nanoestructuras de una dimensión. Sin

embargo, se seguirá estudiando la formación de fosfatos de manganeso para entender cómo ocurren los cambios de morfologías.

➤ **Experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5.**

La figura 34a muestra la imagen SEM del experimento MnHPO-4 a una resolución de 5µm, cuyas condiciones de reacción fueron: 5%w de CTAB, una relación molar CTAB/K₂HPO₄ de 0.5 y una relación molar MnCl₂/K₂HPO₄ de 1, manteniendo una temperatura constante a 70°C y un tiempo de reacción de 120 minutos. Para este experimento se obtuvieron partículas con una morfología de placas hexagonales. Para el experimento MnHPO-5 se obtuvieron partículas en forma de placas y se pueden observar en la imagen 34b a una resolución de 500 nm. Las condiciones utilizadas fueron las mismas que el MnHPO-4, variando únicamente la relación molar CTAB/K₂HPO₄ de 3.

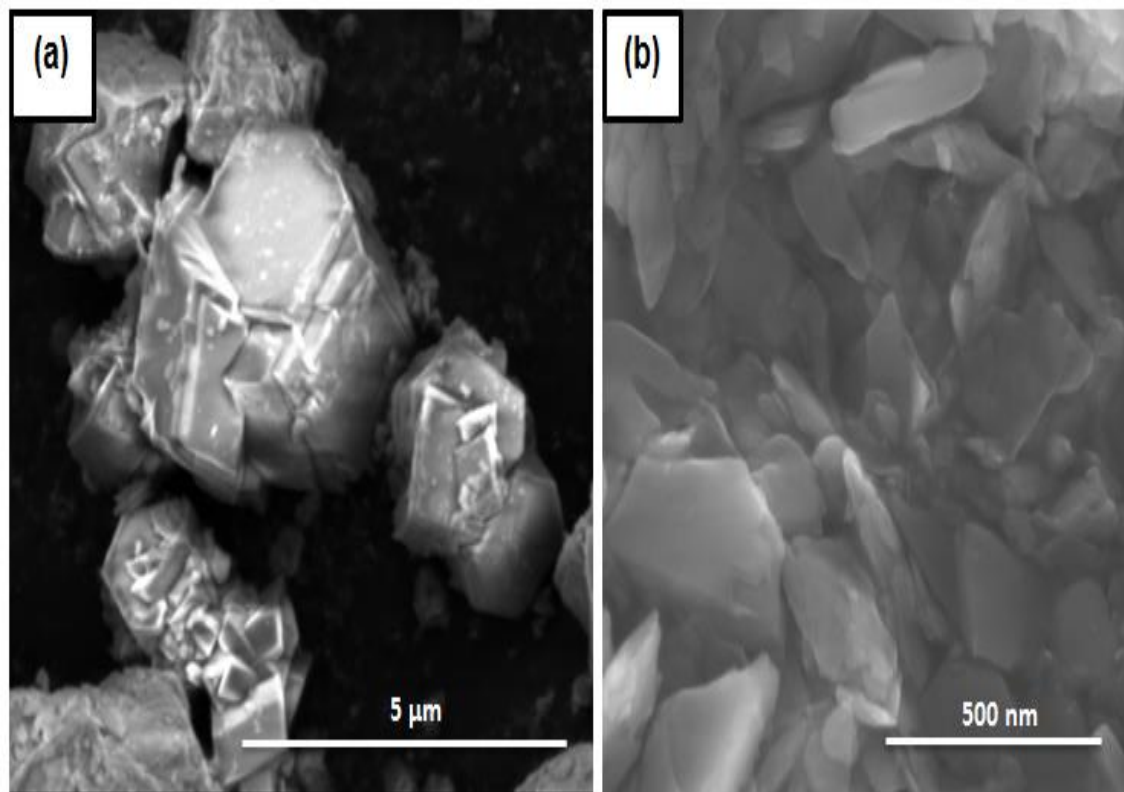


Figura 34. (a) Micrografía SEM del experimento MnHPO-4 (b) Micrografía SEM del experimento MnHPO-5.

La menor cantidad utilizada de CTAB en el experimento MnHPO-4 en comparación al experimento MnHPO-5, tiene un efecto evidente en la morfología y tamaño de las partículas obtenidas. Al utilizar una relación molar CTAB/ K_2HPO_4 de 0.5 implica una menor cantidad de CTAB con respecto a los precursores ($MnCl_2$ y K_2HPO_4). De acuerdo con reportes de la literatura cuando la concentración de surfactantes o agentes estabilizadores disminuye, el tamaño de las partículas crece debido a que estos compuestos no pueden bloquear el crecimiento de las partículas, lo que podemos observar en la figura 34a con partículas de placas hexagonales [46][52] .

En cambio cuando la relación molar utilizada CTAB/ K_2HPO_4 es de 3, la mayor cantidad de moléculas de CTAB puede bloquear el crecimiento de partículas permitiendo la obtención de nanoplacas como en la figura 34b.

5.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

➤ Experimentos MnHPO-1, MnHPO-2, MnHPO-3.

Las figuras 35, 36 y 37 muestran los difractogramas correspondientes a los experimentos MnHPO-1 (5 min), MnHPO-2 (30 min) y MnHPO-3 (120 minutos), los cuales presentan picos de difracción bien definidos lo que indica en primera instancia que las partículas son cristalinas [126-127].

Las fases cristalinas de los experimentos corresponden al compuesto $\text{Mn}_5(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, el cual cristaliza en el sistema monoclinico con un grupo espacial C2/c y tiene una estructura tipo hureaulita (JCPDS 71-1545).

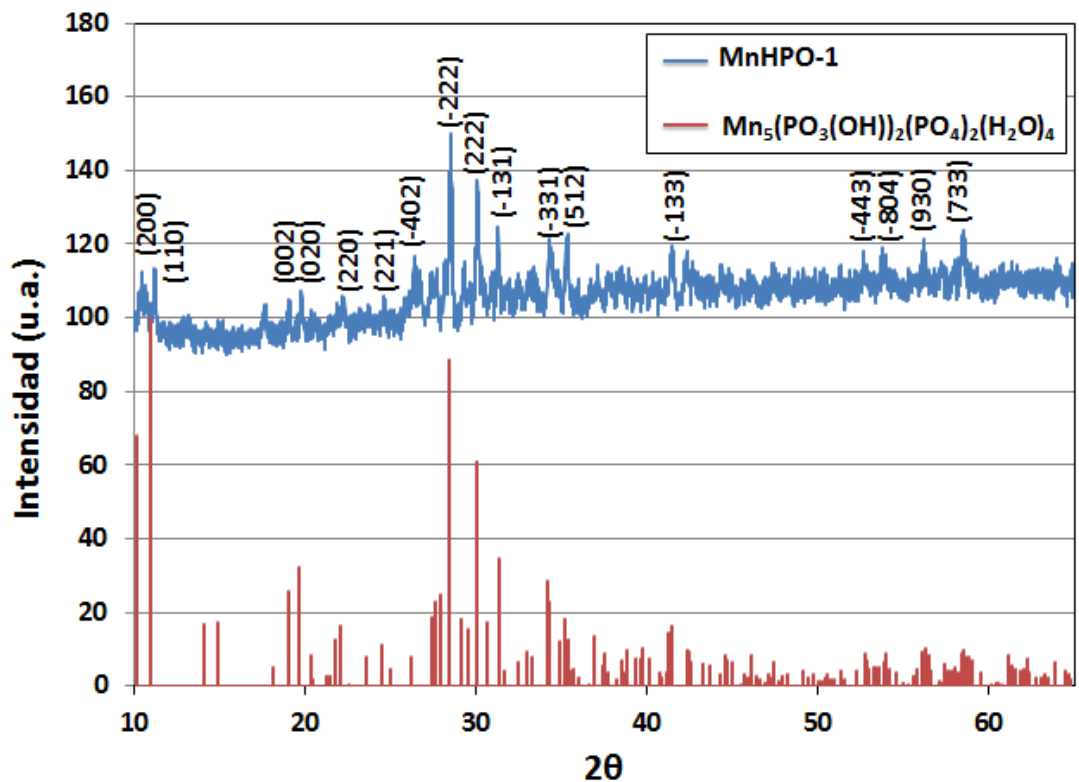


Figura 35. Difracción rayos X del experimento MnHPO-1.

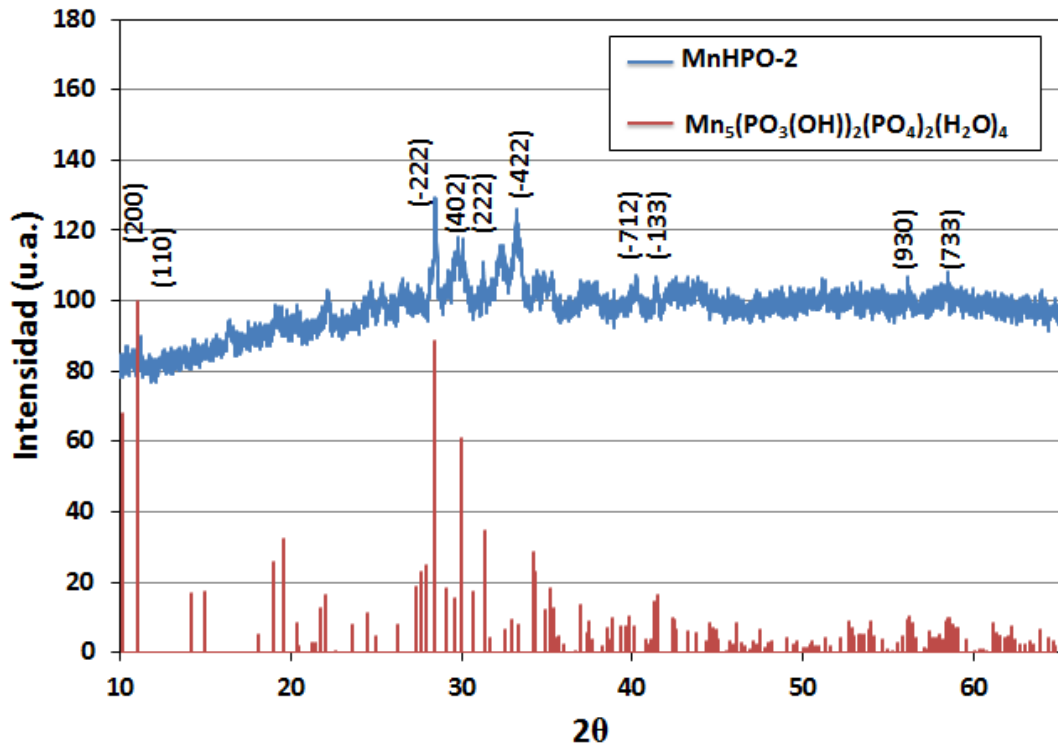


Figura 36. Difracción rayos X del experimento MnHPO-2.

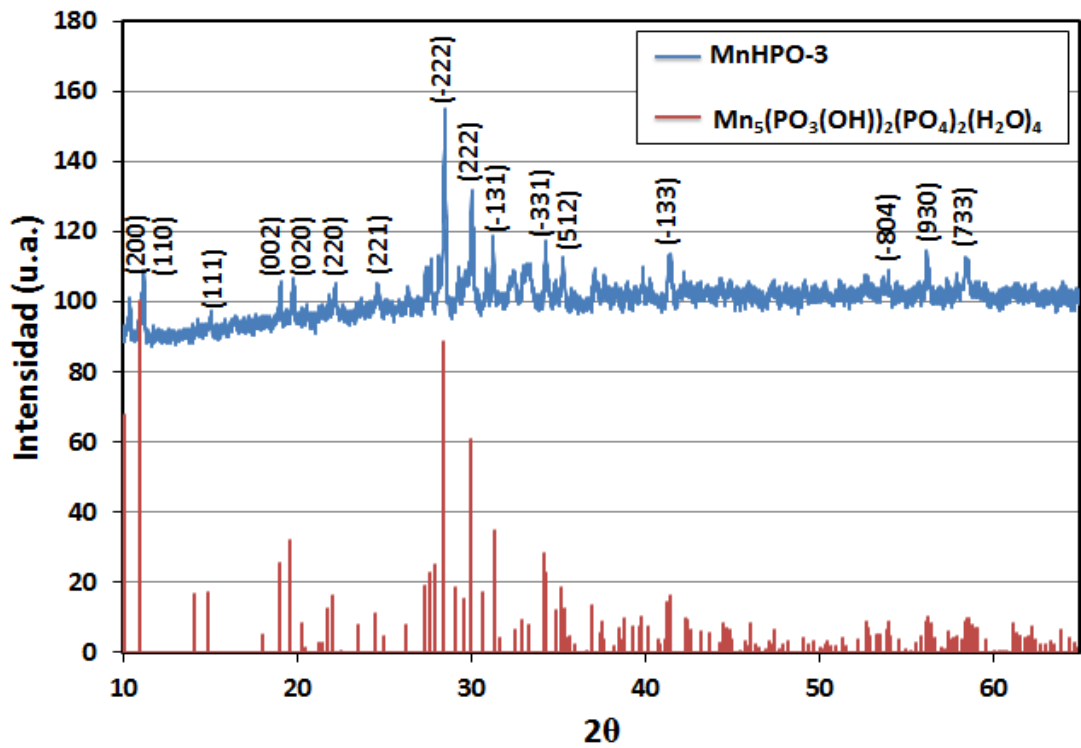


Figura 37. Difracción rayos X del experimento MnHPO-2.

➤ Experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5.

Los siguientes difractogramas (Figuras 38 y 39) pertenecen a los experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5. Los picos de difracción son definidos al igual que los experimentos anteriores, lo que indica que las partículas son cristalinas. Las fases cristalinas de los experimentos corresponden al compuesto $\text{Mn}_5(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, el cual cristaliza en el sistema monoclinico con un grupo espacial C2/c y tiene una estructura tipo hureaulita (JCPDS 71-1545).

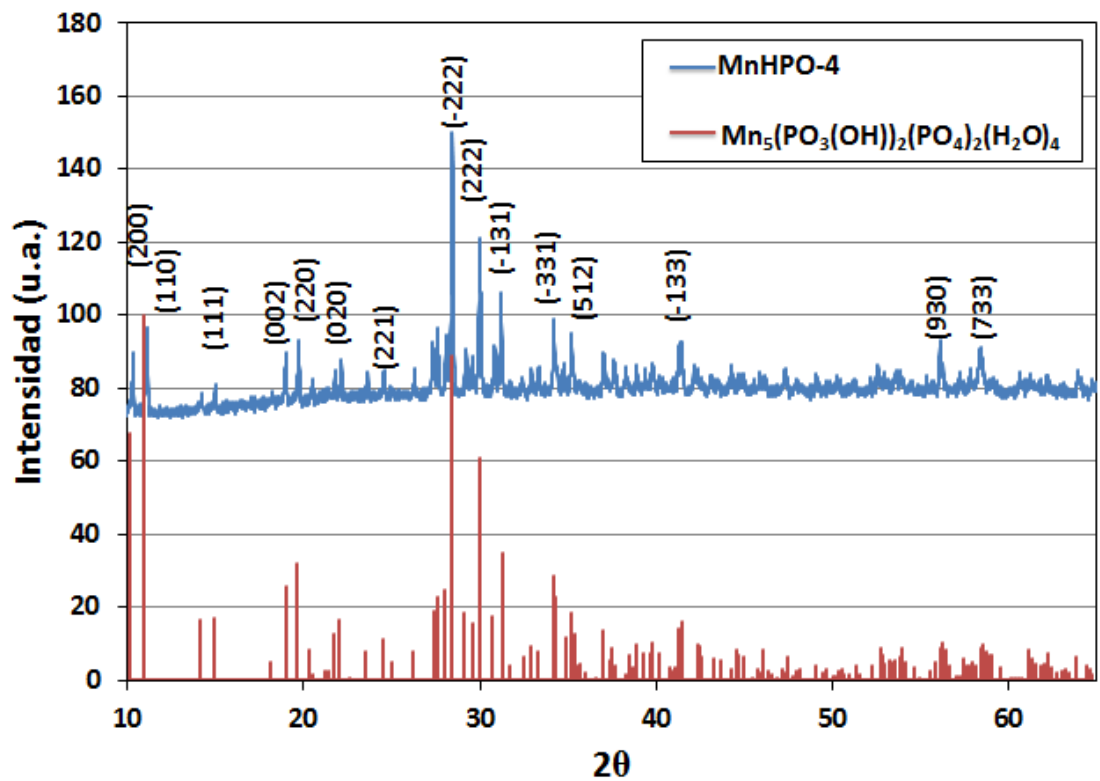


Figura 38. Difracción rayos X de los experimentos MnHPO-4

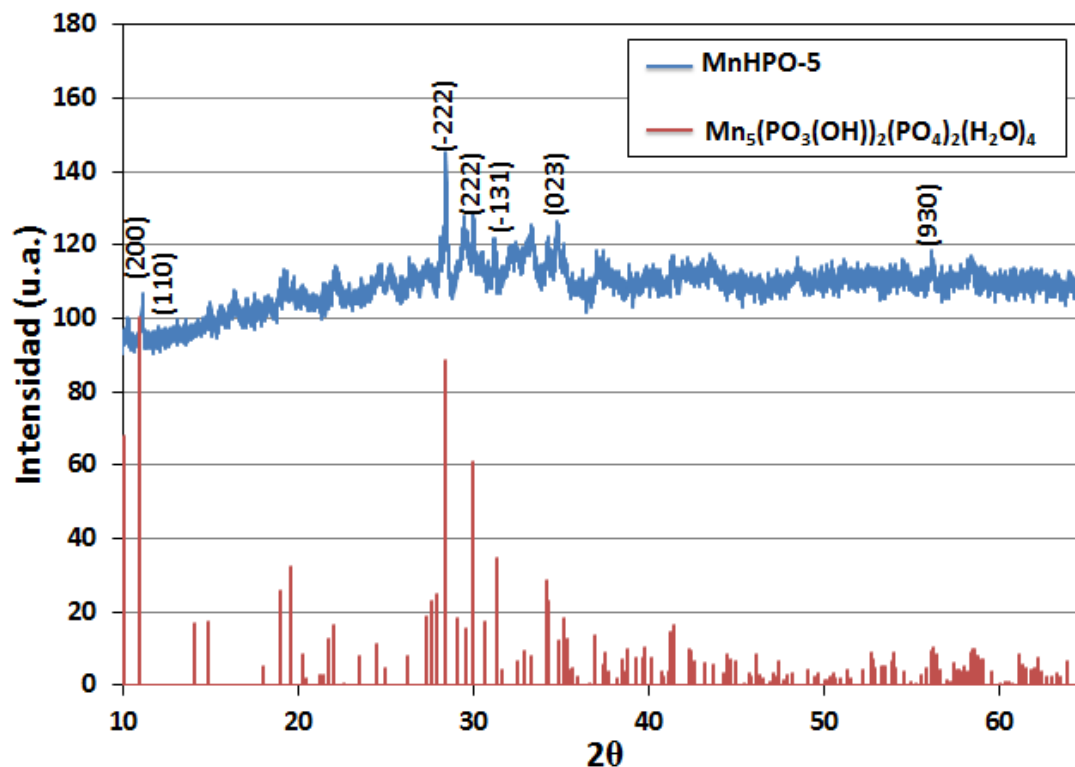


Figura 39. Difracción rayos X de los experimentos MnHPO-5

Para los cinco experimentos, los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, se muestran picos bien definidos por lo que se concluye que las partículas sintetizadas tienen una estructura cristalina. Acorde a la literatura, una buena cristalinidad podría ayudar en la mejora del rendimiento electroquímico del material ya que la estructura cristalina estable no puede destruirse fácilmente durante los procesos de carga-descarga.

En lo que respecta a las fases cristalinas de las muestras estudiadas, corresponden al compuesto $\text{Mn}_5(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, un fosfato de manganeso hidratado, el cual cristaliza en el sistema monoclinico con un grupo espacial C2/c y tiene una estructura tipo hureaulita (JCPDS 71-1545).

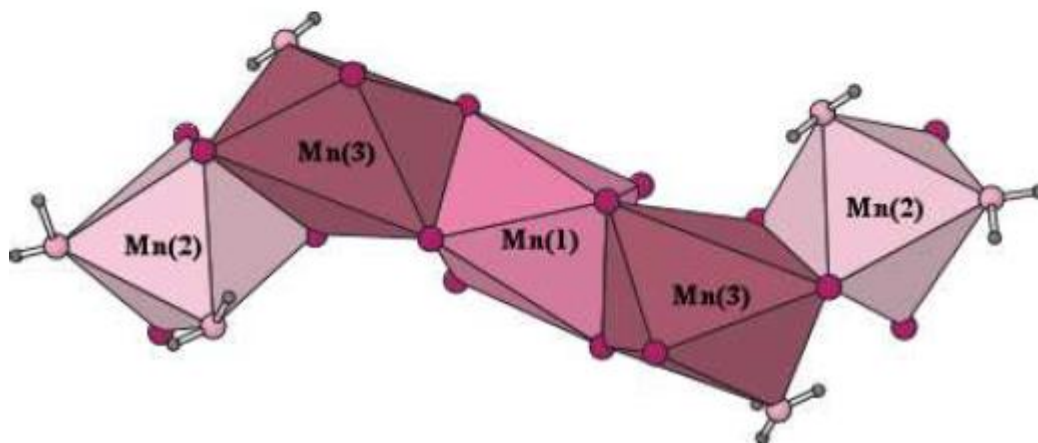
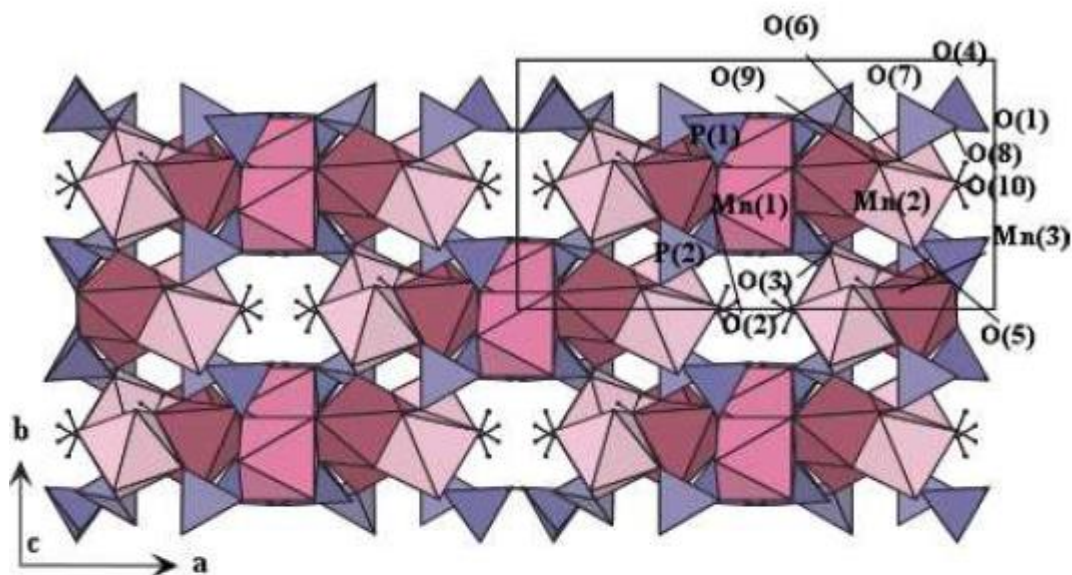


Figura 40. Estructura cristalina del $\text{Mn}_5(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, vista a lo largo de eje de los pentaedros $\text{Mn}_5\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_6$.

La estructura cristalina del $\text{Mn}_5(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, presenta pentámeros $\text{Mn}_5\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_6$, los cuales están formados por cinco octaedros compartiendo aristas. Los pentámeros comparten vértices entre sí junto con los tetraedros PO_4 y HPO_4 presentes también en la estructura, formando así una estructura tridimensional (Figura 40). Además el apilamiento de los diferentes poliedros en la estructura generan

huecos a lo largo de la dirección cristalográfica [001], ocupados por los hidrógenos de las moléculas de H₂O orientadas hacia dichas cavidades [162]. El Mn₅(HPO₄)₂(PO₄)₂.H₂O es estable hasta 150 °C donde inicia la deshidratación y termina a aproximadamente 220 °C, a mayores temperaturas (310 °C), presenta otra transición que aún no ha sido asignada.

5.1.3. Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

➤ Experimentos MnHPO-1, MnHPO-2, MnHPO-3.

La figura 41 muestra los espectros FTIR obtenidos para las muestras de los tres primeros experimentos llevados cabo. Las diferentes bandas identificadas en los espectros FTIR corresponden a los diferentes modos de vibración de los diferentes grupos químicos de las muestras analizadas.

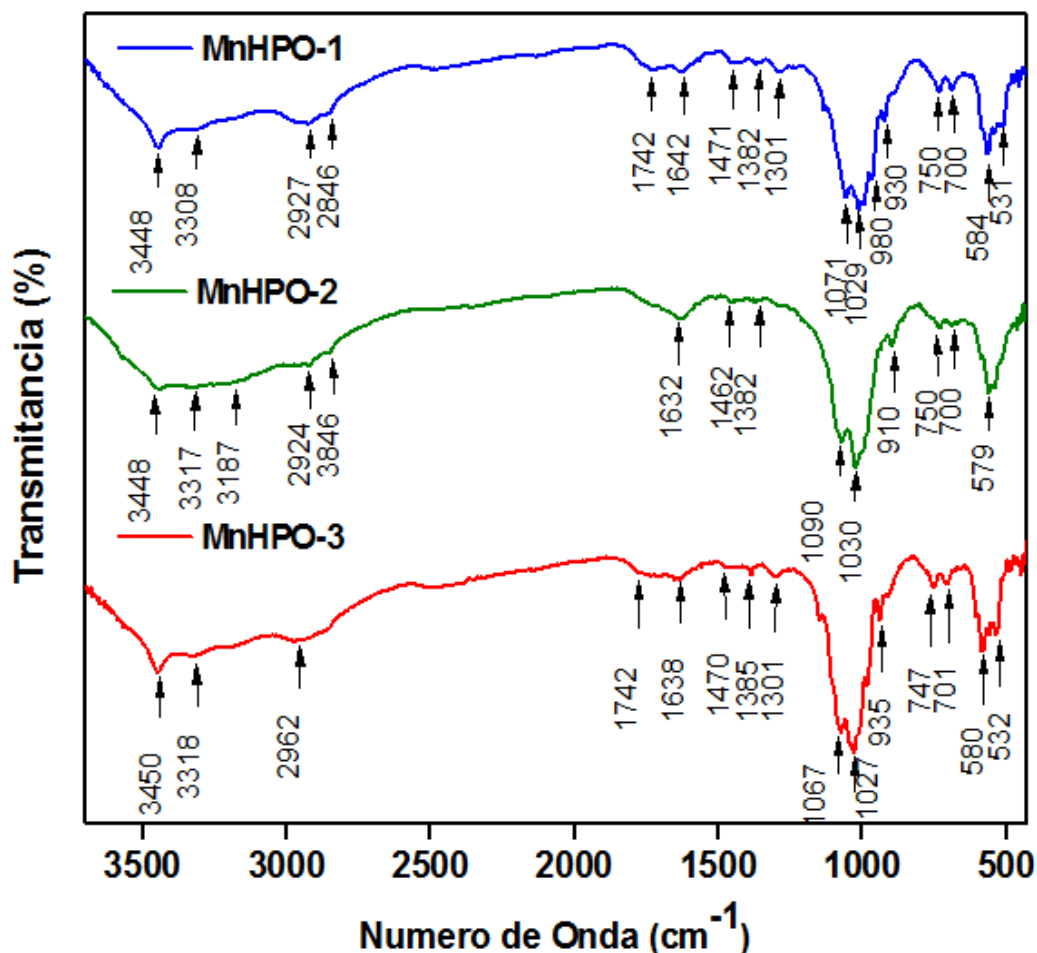


Figura 41. FTIR de los experimentos MnHPO-1, MnHPO-2 y MnHPO-3.

Las bandas localizadas a 3450 cm^{-1} , 3448 cm^{-1} , 3318 cm^{-1} , 3317 cm^{-1} , 3308 cm^{-1} , 3187 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} y 1632 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos de los enlaces O-H presentes en las moléculas de agua [44][126-127].

Por otra parte, las bandas observadas a 2962 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos C-H asociados al surfactante (CTAB), lo que indica que el surfactante se encuentra en los materiales preparados [130-132]. Las bandas identificadas a 1462 cm^{-1} , 1470 cm^{-1}

¹, 1471 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹ y 1382 cm⁻¹ están relacionadas con las vibraciones de modo flexión de los grupos C-H [115].

La banda localizada 1742 cm⁻¹ presente en los experimentos MnHPO-1 y MnHPO-3 indica la presencia de los grupos HO-P=O [133]. La banda a 1301 cm⁻¹ corresponde a los grupos C-O [115]. La banda a 1090 cm⁻¹ presente sólo en el experimento MnHPO-2 corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétricas del grupo PO₂ [134]. Las bandas a 1071cm⁻¹, 1067 cm⁻¹, 1027 cm⁻¹, 930 cm⁻¹, 935 cm⁻¹ y 910 cm⁻¹ corresponden a los enlaces PO₄³⁻ correspondientes al grupo fosfatos, las bandas en el rango de 580 cm⁻¹ a 532 cm⁻¹ pertenecen a las vibraciones de flexión anti simétricas del grupo PO₄³⁻ [44] [128] [135].

Las bandas en el rango de 750 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹ están asociados a las vibraciones de estiramiento de doble enlace de los grupos Mn=O [136]. Lo que puede ser considerado como un indicador de la síntesis de fosfatos de manganeso.

➤ Experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5

La figura 42 muestra los espectros FTIR obtenidos para muestras de los experimentos etiquetados como MnHPO-4 y MHPO-5.

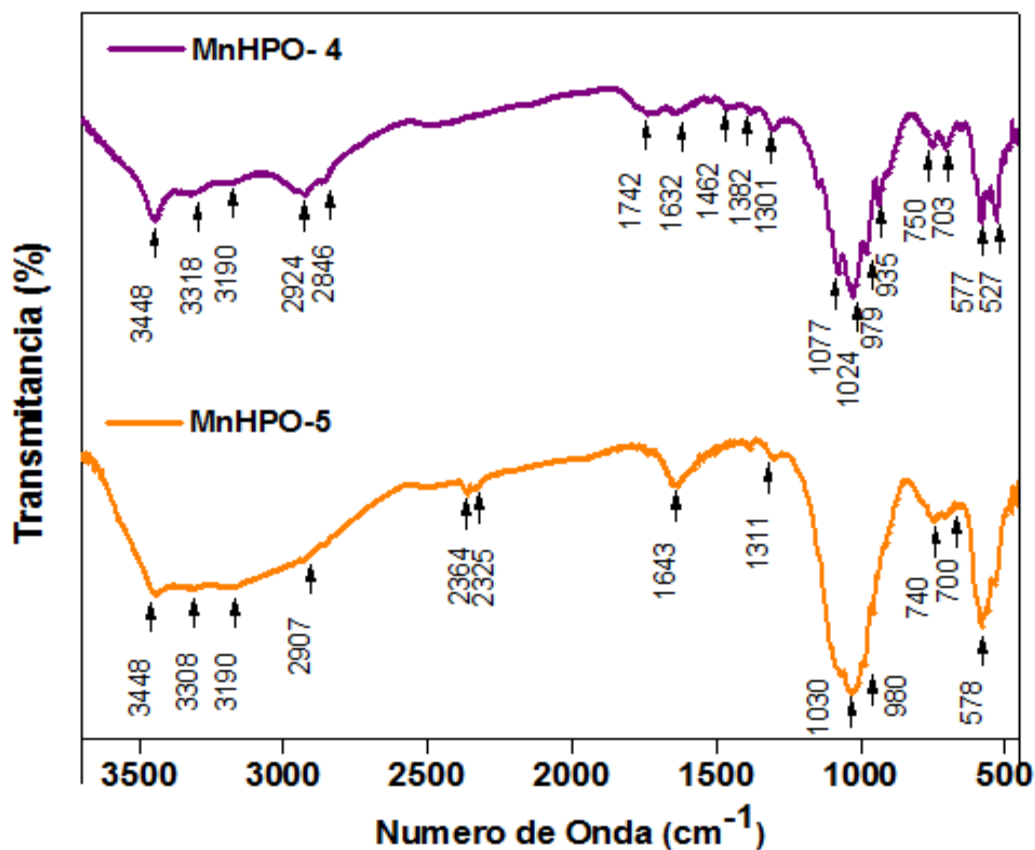


Figura 42. FTIR de los experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5.

Las bandas localizadas a 3448 cm^{-1} , 3318 cm^{-1} , 3308 cm^{-1} , 3190 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos de los enlaces O-H presentes en las moléculas de agua [44] [128].

Las bandas a 2924 cm^{-1} y 2907 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos C-H y que se encuentran en el surfactante (CTAB), lo que indica que el surfactante se encuentra en los materiales preparados [130-132]. Las bandas a 1462 cm^{-1} y 1382 cm^{-1} también están relacionadas con las vibraciones de flexión de los grupos C-H que tienen las moléculas de las muestras [115].

La banda observada a 1742 cm^{-1} indica la presencia de los grupos HO-P=O [133]. La banda a 1301 cm^{-1} corresponde a las frecuencias de los grupos C-O [115], ambas presentes únicamente en el experimento MnHPO-4 [134]. Las bandas 1077 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} , 980 cm^{-1} y 935 cm^{-1} corresponden a los enlaces PO_4^{3-} correspondientes al grupo fosfatos, las bandas en el rango de 578 cm^{-1} a 527 cm^{-1} también pertenecen a estas vibraciones [44] [128].

Las bandas en el rango de 750 cm^{-1} a 700 cm^{-1} están asociados a las vibraciones de estiramiento de doble enlace de los grupos Mn=O [136], lo que indica la formación de fosfatos de manganeso.

Las bandas de vibración características fueron similares para los cinco experimentos. Los espectros FTIR muestran modos de vibración asociados a una gran diversidad de grupos funcionales relacionados al estado de oxidación del manganeso, lo que puede impactar favorablemente en el proceso capacitivo. Esta observación deberá ser sujeta a futuras investigaciones.

5.1.4. Espectroscopia Raman

➤ Experimentos MnHPO-1, MnHPO-2, MnHPO-3.

El análisis de espectroscopia Raman de los experimentos MnHPO-1, MnHPO-2 y MnHPO-3 se muestra en la Figura 43, y se llevó a cabo de manera complementaria para corroborar los resultados obtenidos mediante FTIR. La banda más característica fue a 950 cm^{-1} y corresponde al grupo fosfato enlazado al manganeso, de acuerdo a los reportes encontrados en la literatura [40] [134].

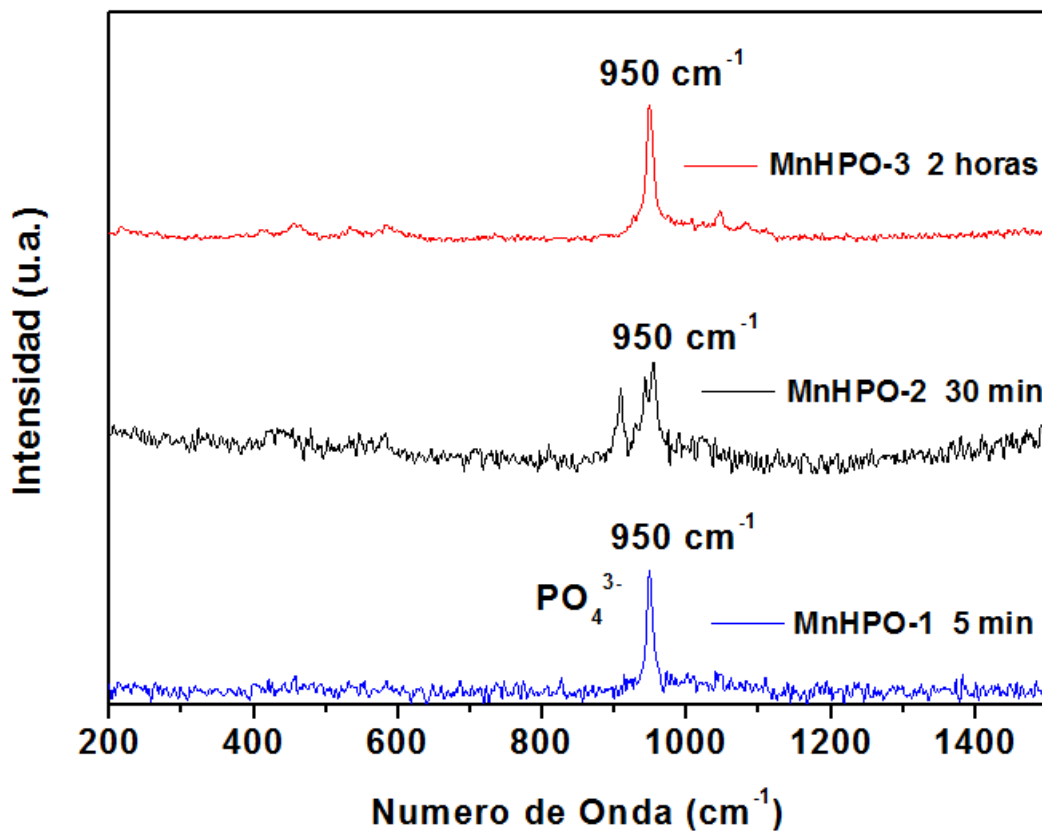


Figura 43. Análisis de espectroscopia Raman de los experimentos MnHPO-1, MnHPO-2 y MnHPO-3.

➤ **Experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5.**

En la Figura 44 se muestran los análisis de espectroscopia Raman de los dos últimos experimentos, al igual que para los tres primeros experimentos la banda más característica se localiza a 950 cm⁻¹ lo que indica el grupo fosfato enlazado al manganeso, de acuerdo a los reportes encontrados en la literatura [40] [134].

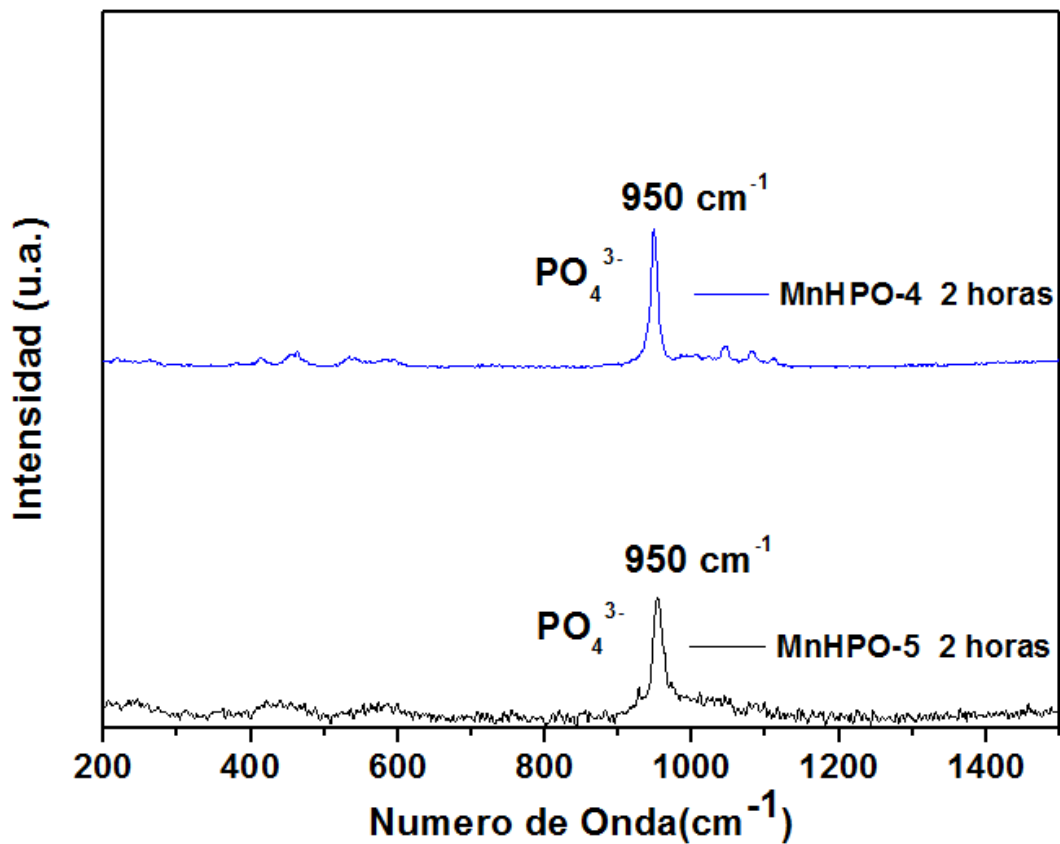


Figura 44. Patrones de los experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5.

Mediante el análisis de FTIR nos pudimos dar cuenta que los cinco experimentos realizados pertenecen al grupo de fosfatos, estos datos se pudieron confirmar mediante las pruebas de Raman en las que aparece la banda característica del grupo PO_4^{3-} en todos los experimentos, lo que indica que efectivamente que los materiales sí son fosfatos de manganeso, lo que concuerda también con los resultados de DRX.

5.2. Caracterización de las nanofibras poliméricas de PA 66

5.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En las figuras 45 y 46 se muestran las micrografías de las nanofibras poliméricas de PA 66 obtenidas mediante la máquina “Nanospider” con una escala de 10 y 5 μm respectivamente. Las condiciones para llevar a cabo a las fibras fueron ácido fórmico y PA 66 (0.1 gr/ml).

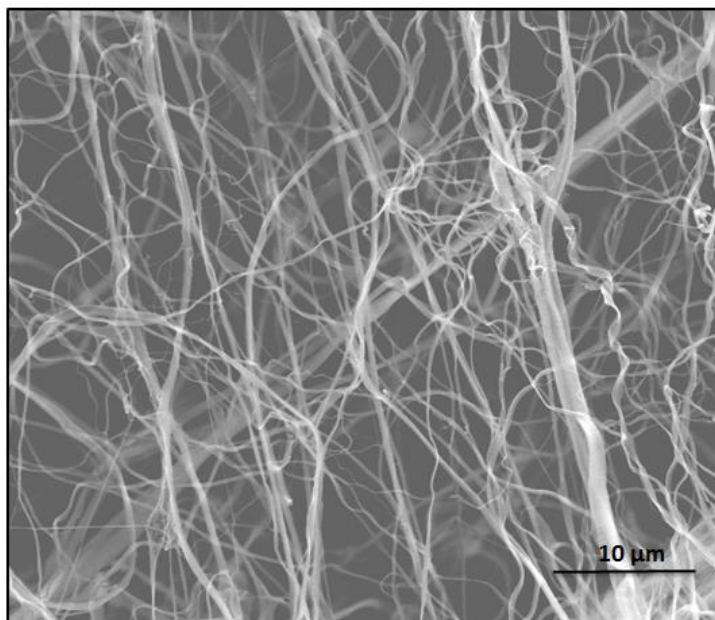


Figura 45. Micrografía SEM de las fibras poliméricas de PA 66 a una escala de 10 μm .

En un principio se puede observar en las imágenes fibras dispuestas al azar, además de fibras con diferentes diámetros. Las fibras a esa escala no presentaron defectos como huecos, formación de gotas o aglomerados que modifiquen las propiedades mecánicas y el área de superficie [87].

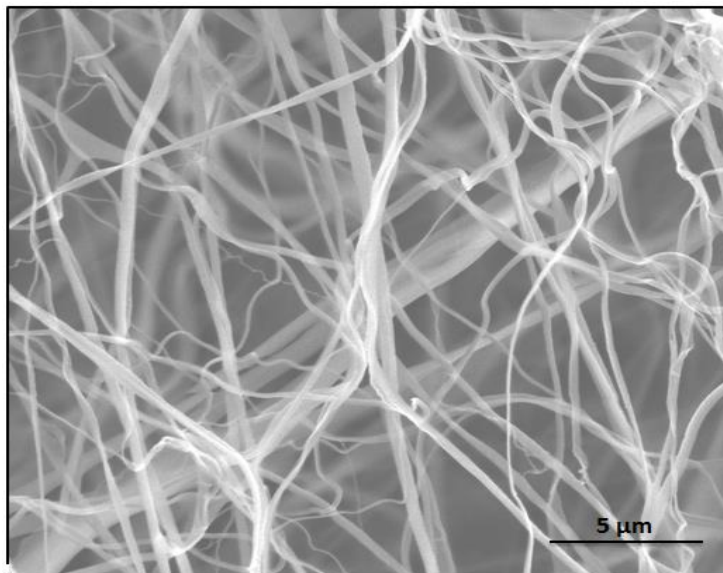


Figura 46. Micrografía SEM de las fibras poliméricas de PA 66 a una escala de 5 μm .

La figura 47 muestra la distribución de los diámetros de las fibras obtenidas mediante un histograma en un conteo de 200 fibras. Se puede observar que la mayoría de las fibras se encuentran entre 120 y 130 nm con una desviación estándar de 18.92 nm.

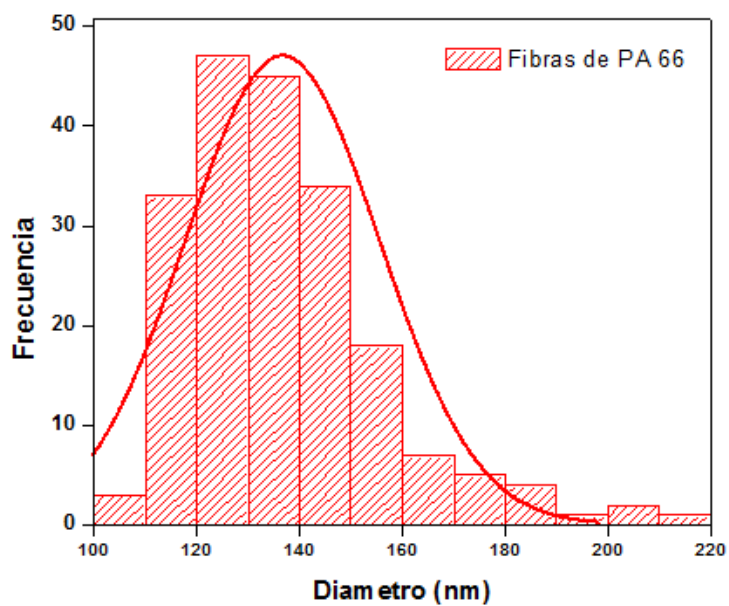


Figura 47. Distribución normal del diámetro de las nanofibras poliméricas de PA 66.

Se pudo comprobar que la máquina “Nanospider” es capaz de generar fibras de diámetros pequeños (en el rango de nanómetros), por lo que se procederá a utilizarla para generar las nanofibras poliméricas de PA 66 que serán utilizados como sustratos flexibles en los CEs desarrollados en éste proyecto.

5.3. Caracterización electroquímica de fosfato de manganeso

5.3.1. Voltamperometría cíclica (VC)

Con el fin de demostrar que el fosfato de manganeso es un buen candidato para ser utilizado como CEs se llevaron a cabo mediciones experimentales de voltamperometría cíclica utilizando diferentes electrolitos (tabla 9). A continuación se muestran los resultados obtenidos para las muestras etiquetadas como MnHPO-1, MnHPO-2, MnHPO-3, MnHPO-4 y MnHPO-5.

Tabla 9. Electrolitos utilizados para el analisis de VC

Electrolito	pH	Concentración molar
KOH	14	1
KOH	14	10
KOH	14	5
K ₃ PO ₄	14	3
LiNO ₃	7	10
LiNO ₃	7	5
LiNO ₃	7	1
Ca(NO ₃) ₃	7	3
Ca(NO ₃) ₃	7	1
KNO ₃	7	3
Na ₂ SO ₄	7	1
K ₃ PO ₄	7	1

Se probaron diferentes electrolitos, en los que varió tanto su naturaleza química, como su pH y concentración, seleccionando LiNO_3 5M y KOH 5M, con un pH de 7 y 14 respectivamente, para presentar los voltamperogramas en este proyecto de tesis, ya que presentaron mejor comportamiento capacitivo y de almacenamiento de carga.

Las figuras 48 y 49 muestran las curvas de VC obtenidas y que corresponden al experimento MnHPO-1, esta muestra presenta dos tipos de morfologías, nanoplacas y nanobarras, las cuales fueron obtenidas en un tiempo de reacción de 5 minutos, ver la tabla 7. Las muestras en cuestión se analizaron con una rapidez de barrido de 5, 10, 25, 50 y 100 mV s^{-1} . Las ventanas de potencial fueron 0.5 V (-0.8 a -0.3) para el electrolito KOH y 0.6 V (-0.2 a 0.4) para el electrolito LiNO_3 .

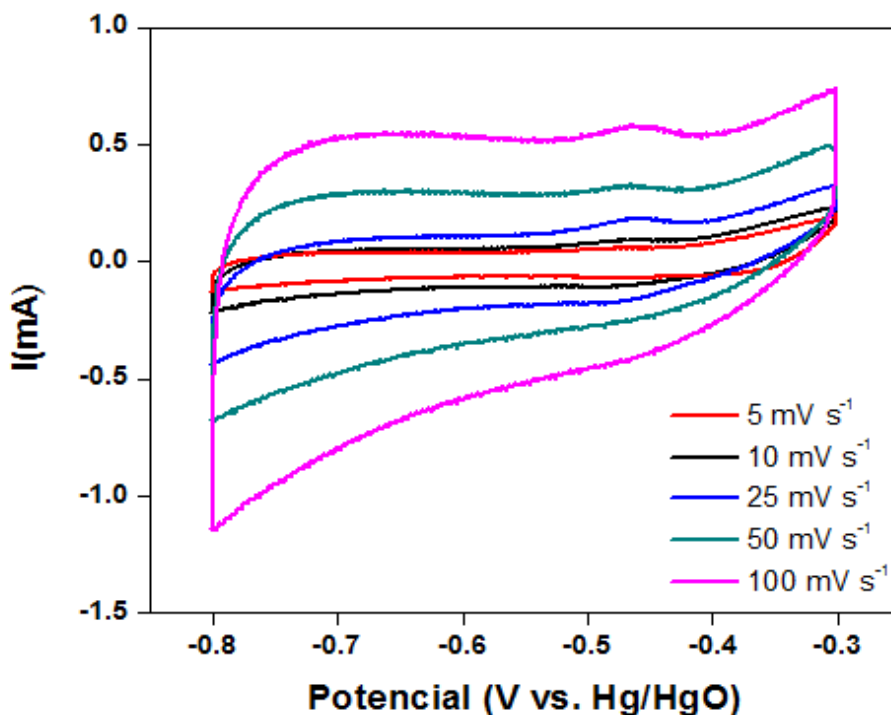


Figura 48. Voltamperograma del experimento MnHPO-1. Electrolito KOH 5M.

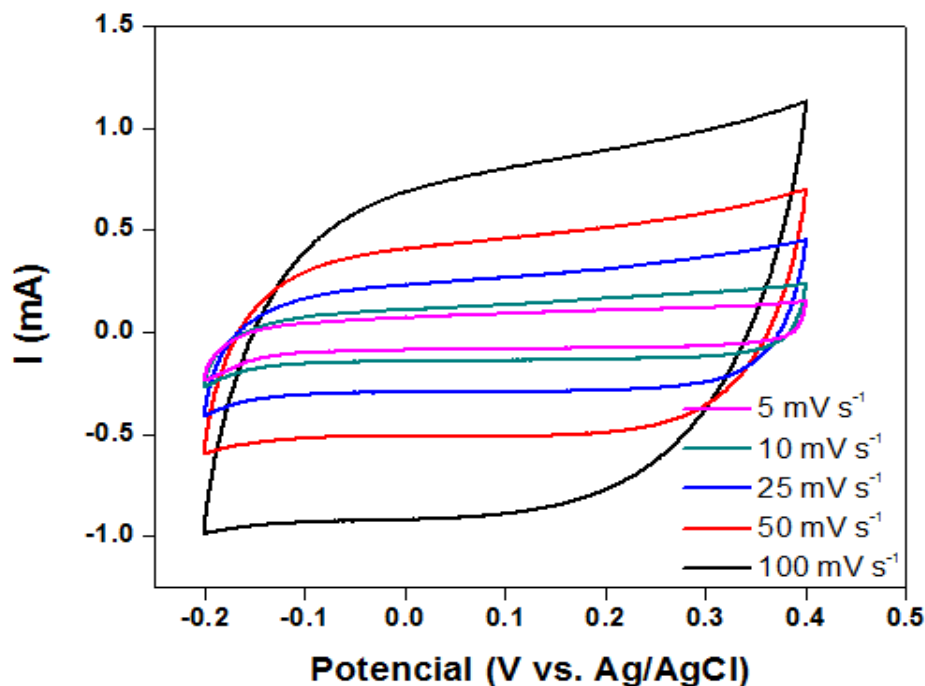


Figura 49. Voltamperograma del experimento MnHPO-1. Electrolito LiNO_3 .

Se puede ver que ambas curvas VC presentan un incremento de la corriente cuando incrementa la rapidez de barrido [33]. La gráfica del electrolito KOH (figura 48) presenta una forma casi rectangular a una rapidez de barrido de 5 y 10 mV s^{-1} , característica de un comportamiento capacitivo [127]. A mayor rapidez de barrido (10 mV s^{-1}) el comportamiento se pierde, lo que puede estar relacionado con que a mayor rapidez los iones del electrolito no alcanzan a moverse con la suficiente rapidez para alcanzar a los sitios activos de la superficie del material del electrodo, como consecuencia de lo anterior, el proceso de carga y descarga del electrodo no se completa, razón de porque la curva obtenida no corresponde a lo esperado (un comportamiento pseudocapacitivo).

De igual manera la gráfica que se muestra en la figura 49 presenta una forma casi rectangular a diferente rapidez de barrido en el electrolito LiNO_3 , revelando un comportamiento capacitivo [33]. Este comportamiento permanece incluso a una rapidez de 100 mV s^{-1} , indicando un proceso de carga y descarga rápidos, además,

esto podría significar que entre más ligero sea el ion del electrolito (LiNO_3) más rápido se carga pero también se descargará más rápido el material. Cabe mencionar, que no es común que electrodos de MnO_2 alcancen una rapidez de barrido de 100 mV s^{-1} , debido a la baja conductividad electrónica del material, en base a este resultado, podría decirse que el fosfato de manganeso soporta mayor rapidez de barrido comparado con el MnO_2 . [3] [13].

Para el experimento MnHPO-2, el cual mostró una morfología de nanoplacas para un tiempo de reacción de 30 minutos, ver la tabla 7, los voltamperogramas obtenidos se muestran en las figuras 50 y 51. Las muestras se analizaron con una rapidez de barrido de 5, 10, 25, 50 y 100 mV s^{-1} . Las ventanas de potencial fueron 0.3 V (-0.8 a -0.5) para el electrolito KOH y 0.5 V (-0.1 a 0.4) para el electrolito LiNO_3 .

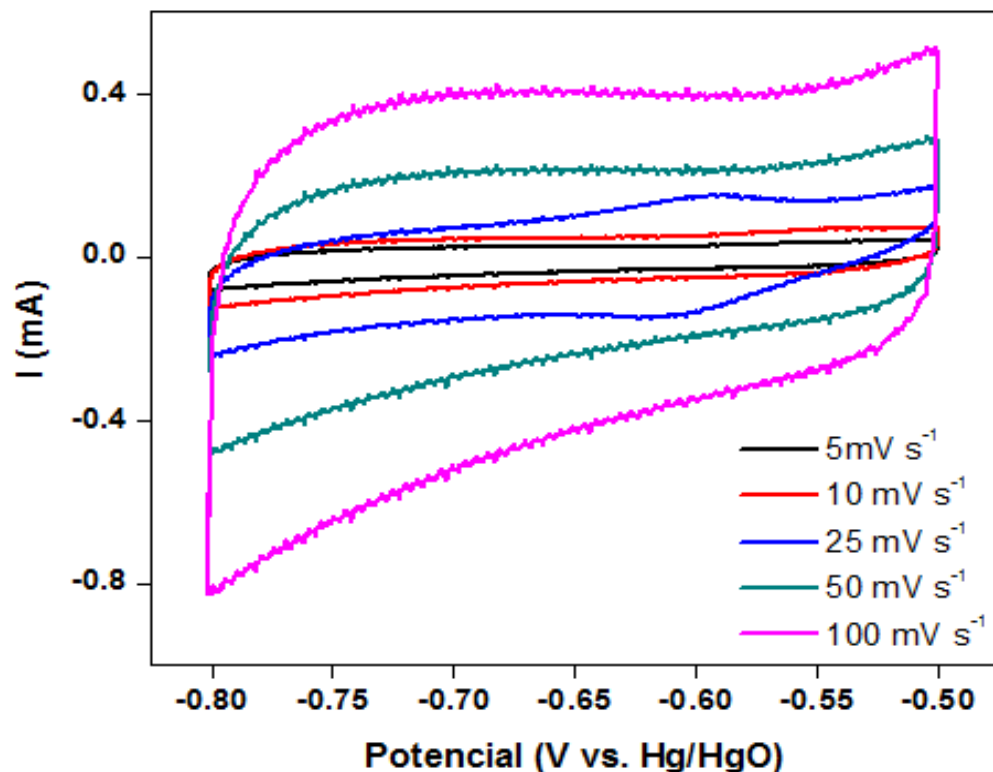
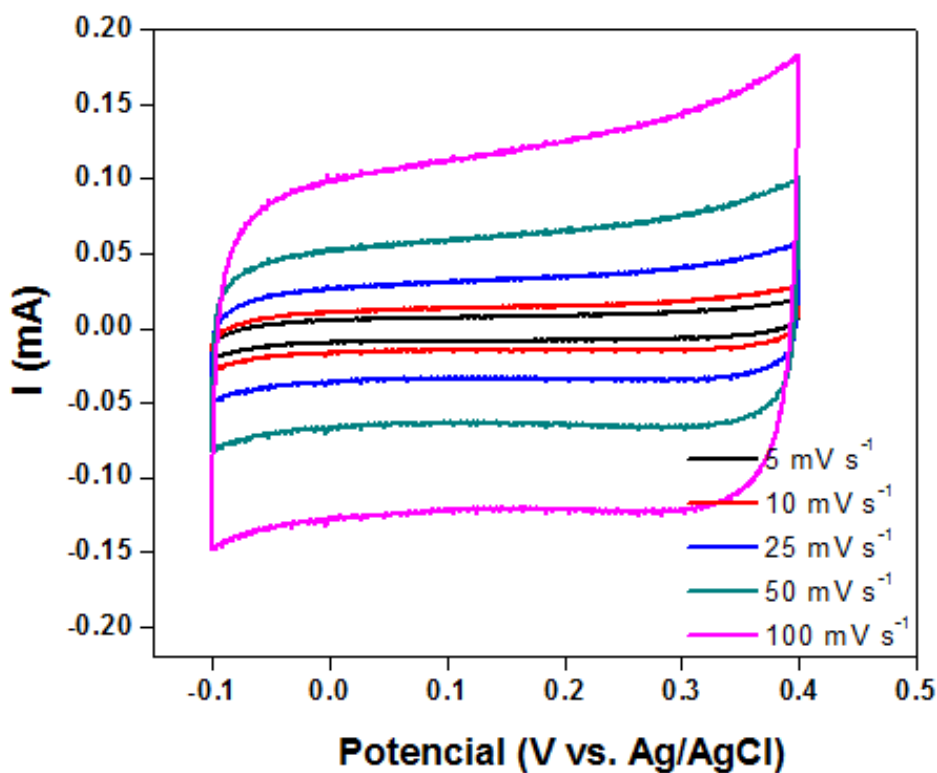


Figura 50. Voltamperograma del experimento MnHPO-2. Electrolito KOH 5M.

En Ambas curvas VC, la corriente aumenta conforme aumenta la rapidez de barrido [33], similar al experimento MnHPO-1.

La curva de la figura 45 presenta una forma rectangular con una rapidez de 5 y 10 mVs^{-1} en el electrolito KOH, lo que indica un comportamiento pseudocapacitivo [127]. De manera similar al primer experimento el comportamiento se pierde a mayor rapidez de barrido.



En el electrolito de LiNO_3 se obtuvo una ventana de potencial mayor a la del electrolito de KOH, la curva de la figura 46 corresponde al experimento MnHPO-2 en el electrolito de LiNO_3 y presenta también una forma rectangular, lo que indica un comportamiento capacitivo, además, la gráfica demuestra que el material tiene buena

estabilidad electroquímica incluso a mayor rapidez de barrido ya que mantiene siempre su forma rectangular [33].

Las figuras 52 y 53 muestran las curvas de VC obtenidas para el experimento MnHPO-3, el cual mostró una morfología de nanobarras para un tiempo de reacción de 120 minutos, ver la tabla 7. Las muestras se analizaron con una rapidez de barrido de 5, 10, 25, 50 y 100 mV s^{-1} , igual que los experimentos anteriores. Las ventanas de potencial fueron 0.7 V (-0.3 a 0.4) para el electrolito KOH y 1.1 V (-0.6 a 0.5) para el electrolito LiNO_3 .

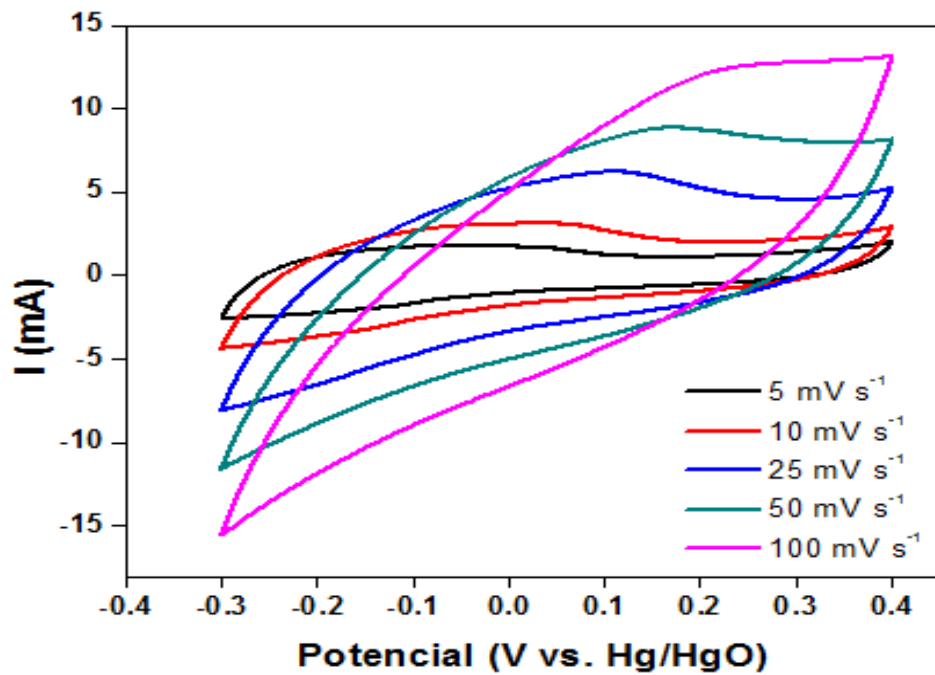


Figura 52. Voltamperograma del experimento MnHPO-3. Electrolito KOH 5M.

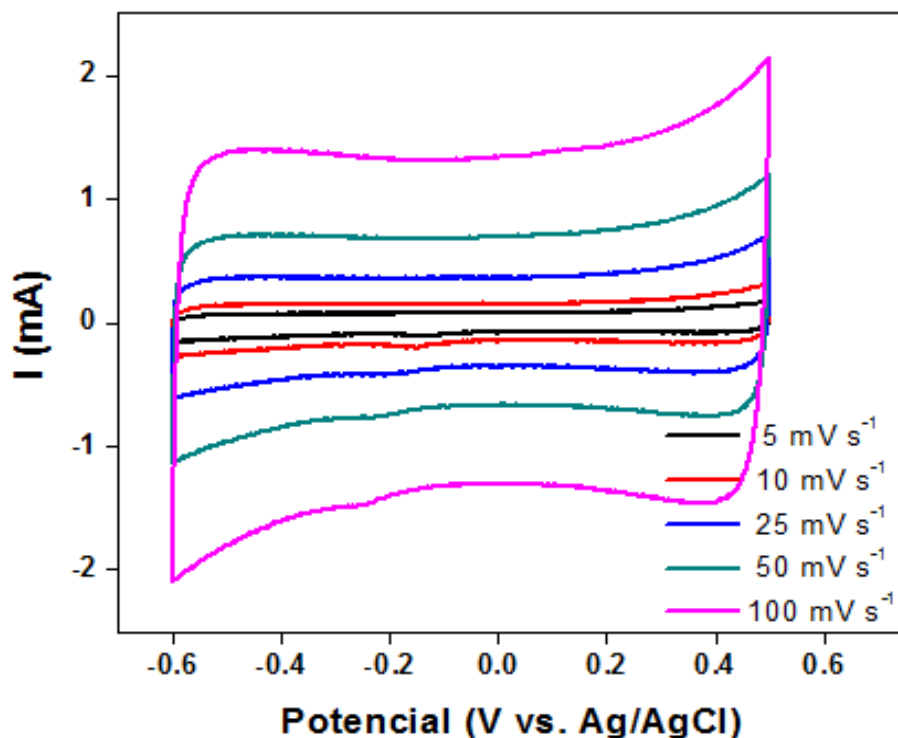


Figura 53. Voltamperograma del experimento MnHPO-3. Electrolito LiNO₃.

La curva de la figura 52 correspondiente al electrolito KOH tiene un comportamiento pseudocapacitivo que se puede observar en la forma rectangular de la gráfica a menor rapidez de barrido [127]. La corriente aumenta conforma aumenta la rapidez de barrido, por lo que se podría esperar valores de capacitancia específica altos. Cuando la rapidez de barrido excede los 10 mV s⁻¹, los valores de corriente se desvían de la región lineal, probablemente debido a la difusión de iones limitada en el electrodo y la conductividad de los materiales del electrodo [138].

Por otro lado, en la figura 53, se muestra la curva correspondiente para el electrolito LiNO₃, la cual presenta también un comportamiento pseudocapacitivo con la forma rectangular de la gráfica y que se mantiene igual a diferente rapidez de barrido, lo que representa una buena estabilidad electroquímica del material.

➤ **Curvas de VC para los experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5**

Las curvas de VC para el experimento MnHPO-4 se muestran en la figura 54 y 55, el tipo de morfología que presentaron las partículas de esta muestra fueron placas hexagonales. Las muestras se analizaron con una rapidez de barrido de 5 a 50 mV s^{-1} .

La ventana de potencial correspondiente al electrolito KOH (figura 54) fue de 0.6 V abarcando los rangos de -0.3v a 0.3v. Podría decirse que tiene un comportamiento pseudocapacitivo a 5 mV s^{-1} ya que solo ahí la curva presenta una forma casi rectangular. A mayor rapidez, 5 mV s^{-1} el comportamiento pseudocapacitivo se pierde.

En la figura 54, se muestra la curva en el electrolito LiNO_3 , la cual muestra no solo un comportamiento pseudocapacitivo sino también una buena estabilidad electroquímica ya que la curva es igual con diferente rapidez de barrido.

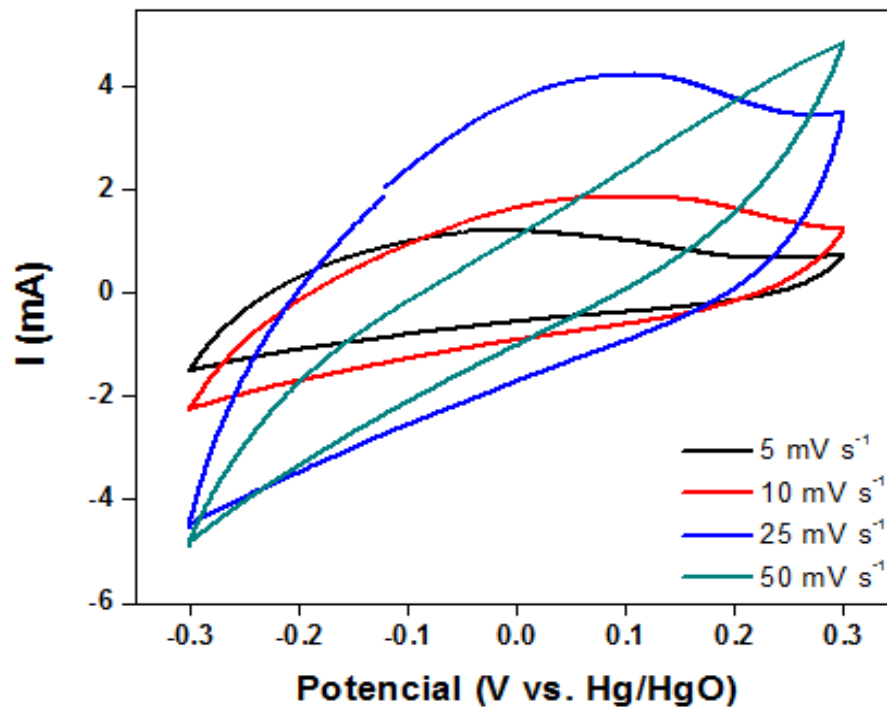


Figura 54. Voltamperograma del experimento MnHPO-4. Electrolito KOH 5M.

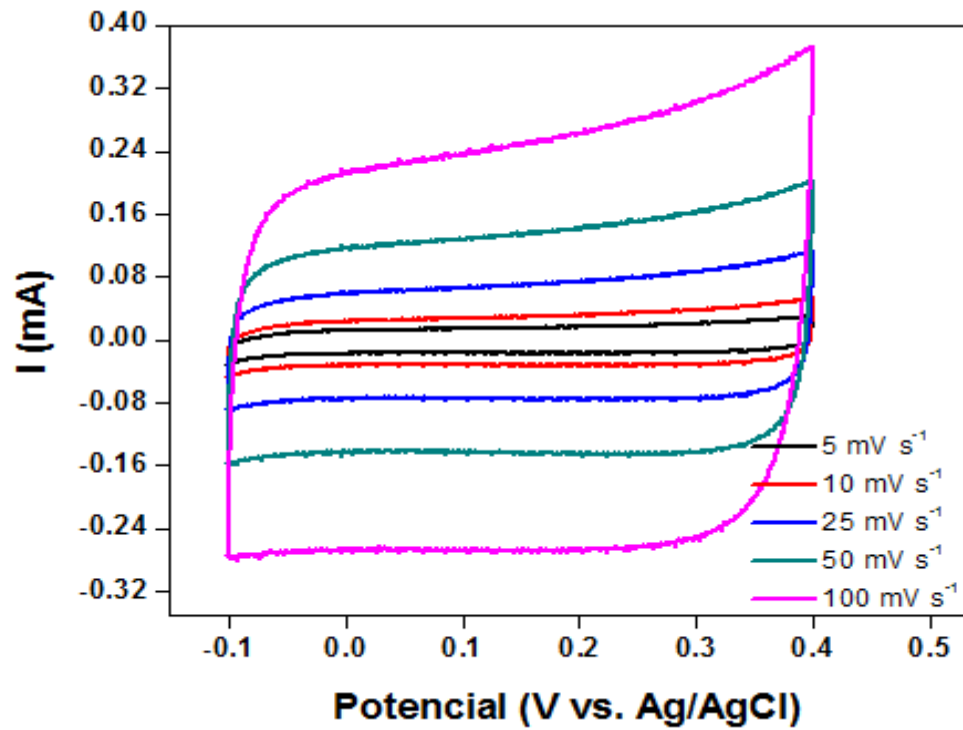


Figura 55. Voltamperograma del experimento MnHPO-4. Electrolito LiNO_3 .

Las curvas de VC para el experimento MnHPO-5 se muestran en la figura 56 y 57, el tipo de morfología que presentaron las partículas fueron placas. Las muestras se analizaron a una rapidez de barrido de 5 a 100 mV s^{-1} . Las ventanas de potencial fueron 0.5 V (-0.3 a 0.2) para el electrolito KOH y de 0.6 V (-0.2 a 0.4) para el electrolito LiNO_3 .

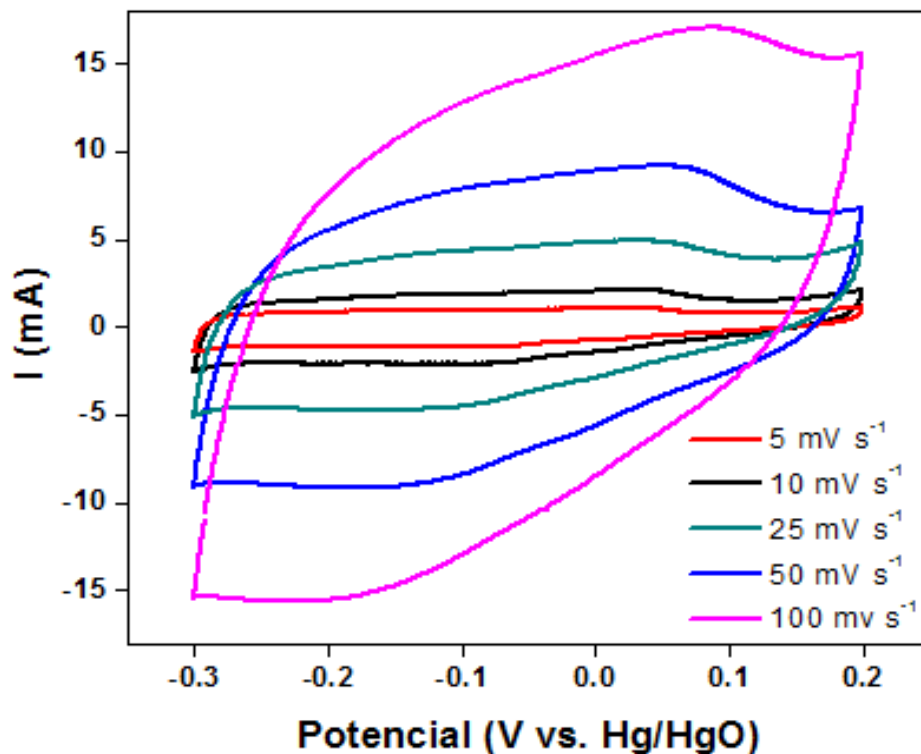


Figura 56. Voltamperograma del experimento MnHPO-5. Electrolito KOH 5M.

La curva de la figura 56 presenta un comportamiento pseudocapacitivo con una rapidez de 5 y 10 mV s^{-1} ya que solo ahí la curva presenta una forma “casi rectangular”. Con una rapidez de 10 mV s^{-1} el comportamiento pseudocapacitivo se pierde como en los experimentos anteriores. Por el contrario en el electrolito de LiNO_3 la curva (figura 57) presenta un comportamiento similar a la curva de la figura 55 del experimento MNHPO-4.

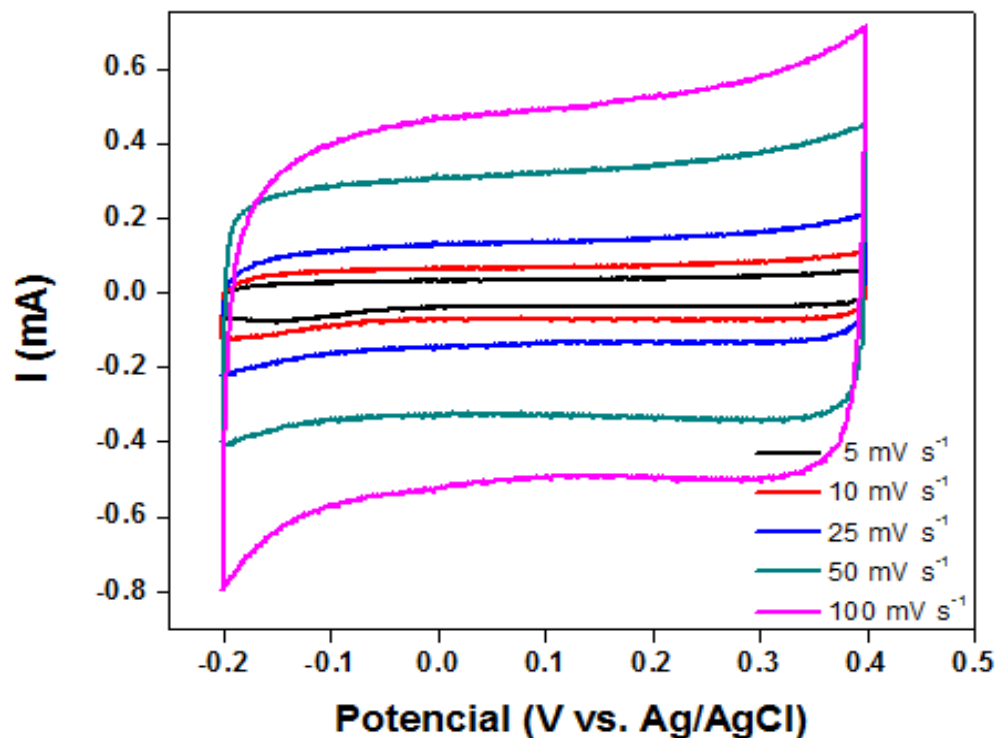


Figura 57. Voltamperograma del experimento MnHPO-5. Electrolito LiNO_3 .

5.3.2. Capacitancia específica con distinta rapidez de barrido.

A continuación se muestran las capacitancias específicas alcanzadas en los electrolitos KOH y LiNO_3 de los fosfatos sintetizados, la tabla 10 muestra las capacitancias específicas correspondientes a los tres primeros experimentos con una rapidez de barrido diferente. En un principio se puede ver que la capacitancia disminuye conforme aumenta la rapidez de barrido en todos los análisis, esto se debe a la misma razón de porque la curva de VC no muestra un comportamiento capacitivo a mayor rapidez, descrito anteriormente.

Tabla 10. Capacitancias Específicas de las muestras MnHPO-1, MnHPO-2 y MnHPO-3

Muestra	Electrolito 5M	Capacitancia Específica (F g ⁻¹)					
		Ventana de Potencial	Rapidez de Barrido (mV s ⁻¹)				
			5	10	25	50	100
MnHPO-1	KOH	0.5	7.5	5.46	3.85	3.57	3
	LiNO ₃	0.6	10.5	8.14	6.46	5.37	4.48
MnHPO-2	KOH	0.3	4.60	3.97	3.28	3.23	2.94
	LiNO ₃	0.5	1	0.95	0.87	0.82	0.78
MnHPO-3	KOH	0.7	146	121	91	65	44
	LiNO ₃	1.1	12.88	12	11.15	10.63	10.19

Para obtener los valores de la capacitancia específica se tomaron en cuenta los datos de carga y descarga del voltamperograma y con ellos se calculó la carga eléctrica, que posteriormente se dividió entre la ventana de potencial para obtener la capacitancia, a continuación el valor calculado fue dividido entre la masa del material activo para poder obtener la capacitancia específica (F g⁻¹).

Se puede observar en la tabla que la muestra MnHPO-3 fue la que mayores capacitancias específicas alcanzó superando a las muestras MnHPO-1 y MnHPO-2 con una ventana de potencial de 0.7 V en el electrolito KOH 5M, incluso sobrepaso por mucho a la capacitancia reportada por Abdulmajid y su grupo de investigación en el mismo electrolito [40].

Considerando que la muestra MnHPO-3, con morfología de nanobarras resulta en un electrodo con gran capacidad de carga en relación a las muestras MnHPO-1 y MnHPO-2, y que la muestra MnHPO-2 que tiene una morfología de nanoplacas

resulta en un electrodo de menor capacitancia, esto sugiere que las nanobarras (1D) son la mejor morfología para llevar a cabo electrodos para CE's, y que el hecho de que MnHPO-1 sea mejor que MnHPO-2 puede ser debido precisamente a la presencia de las nanobarras.

A pesar de que las muestras tuvieron un mejor comportamiento pseudocapacitivo en el electrolito LiNO₃ de acuerdo a las curvas VC, y que las ventanas de potencial fueron mayores en este electrolito, se obtuvieron bajos valores de capacitancia específica y las formas VC en el electrolito sugieren que la principal contribución al mecanismo de almacenamiento de carga se debe a la doble capa. Los resultados anteriores indican que los iones del electrolito afectan significativamente el rendimiento de este material de electrodo como en el caso de otros electrodos basados en metales de transición [160,165-166].

Las capacitancias específicas para las muestras MnHPO-4 y MnHPO5 alcanzadas en ambos electrolitos se muestran en la tabla 11 con diferente rapidez de barrido. Al igual que en los primeros tres experimentos la capacitancia también disminuye con el aumento de la rapidez de barrido en los experimentos 4 y 5.

Tabla 11. Capacitancias Específicas de las muestras MnHPO-4 y MnHPO-5

Muestra	Electrolito 5M	Capacitancia Específica (F g ⁻¹)					
		Ventana de Potencial	Rapidez de barrido (mV s ⁻¹)				
			5	10	25	50	100
MnHPO-4	KOH	0.6	105	82.5	71.5	30	--
	LiNO ₃	0.5	2.43	2.30	2	2	1.8
MnHPO-5	KOH	0.5	103	99	88	81	70
	LiNO ₃	0.6	4.68	4	3.32	3	2.97

MnHPO-4 presentó mayor capacitancia en el electrolito KOH que en el electrolito LiNO₃, sin embargo las gráficas de VC no mostraron un buen desempeño electroquímico en ese electrolito. MnHPO-5 también obtuvo mejores capacitancias específicas en el electrolito KOH con una ventana de potencial de 0.5 V.

Algo común en todas las curvas fue que la corriente eléctrica aumentó conforme aumentaba la rapidez de barrido [33]. En el electrolito LiNO₃ las curvas siempre presentaron un comportamiento pseudocapacitivo ya que presentaban una forma rectangular con una rapidez de 5 a 100 mV s⁻¹ [127] y además siempre mantuvieron la misma forma incluso con una mayor rapidez de barrido lo que representa buena estabilidad electroquímica [33].

Por otro lado, en el electrolito KOH, las curvas solo presentaron un comportamiento pseudocapacitivo con una rapidez inferior a 10 mV s⁻¹. Cuando la rapidez de barrido excede los 10 mV s⁻¹ el comportamiento pseudocapacitivo se pierde, lo que sugiere que podría deberse a la difusión de iones limitada en el electrodo y la conductividad de los materiales del electrodo que provocan que la capacitancia específica sea menor a baja rapidez de barrido [13] [33] [40] [138].

Sin embargo se busca que los electrodos soporten una rapidez alta de carga y descarga sin que pierdan considerablemente la capacitancia específica ya que esa característica está ligada a la potencia específica que ofrecen los CEs.

No obstante, fue en el electrolito KOH donde el material tuvo mejor almacenamiento de energía, y fue en el experimento MnHPO-3 donde se obtuvo la mayor capacitancia específica de todos los experimentos con una ventana de potencial de 0.7 V.

Para comparar los valores de capacitancia específica de los fosfatos obtenidos con los valores reportados de otros fosfatos de manganeso como electrodos (tabla 2) se calcula la capacitancia específica en función del área superficial (F/cm²), para esto se hicieron una serie de cálculos cuyos resultados se observan en la tabla 12, en la que se muestra la capacitancia específica de los experimentos llevados a cabo con una rapidez de 5 mV s⁻¹, donde se obtuvo mejor almacenamiento de energía y mejor

comportamiento capacitivo. La tabla muestra además, el área específica calculada para cada uno de los experimentos mediante la técnica de fisisorción de N₂. De acuerdo con Trasatti, la capacitancia específica debido a la doble capa eléctrica es de aproximadamente 50 μF/cm² para materiales de carbono [137][139].

Tabla 12. Estimación de pseudocapacitancia en las muestras a 5 mV s⁻¹.

Muestra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Capacitancia μF/cm ²	Pseudocapacitancia μF/cm ²
MnHPO-1	7	100	50
MnHPO-2	11	50	0
MnHPO-3	9	1622	1572
MnHPO-4	1	10600	10550
MnHPO-5	6	1733	1683

C.E = capacitancia específica, **P-C**= pseudocapacitancia específica, **D.C**= Capacitancia debida a la doble capa.

La pseudocapacitancia describe las propiedades de un electrodo que se comporta como un capacitor electroquímico, a partir de la tabla 12 podemos predecir si el mecanismo de almacenamiento de carga de los fosfatos de manganeso pertenece a un capacitor de doble capa o a un pseudocapacitor.

Para estimar cuanta pseudocapacitancia corresponde al material, se obtiene la diferencia de la capacitancia específica obtenida de los fosfatos de manganeso y la capacitancia específica debido a la doble capa eléctrica (~50 μF/cm²).

Los valores de capacitancia que se obtuvieron experimentalmente son mayores a los valores que se obtuvieron de capacitancia debida a la doble capa, lo que significa que la capacitancia específica de los materiales proviene generalmente de un mecanismo pseudocapacitivo. Además, es bien sabido que cuanto mayor sea el área superficial,

más cantidad de sitios activos habrá para que ocurran las reacciones redox y por ende la pseudocapacitancia será mayor.

De acuerdo a la literatura, se sabe que el rango de capacitancias específicas para metales de transición va de 50 a 300 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [167]. Para el MnO_2 se reporta un rango de 110 a 123 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [1]. Para fosfatos de manganeso como el $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ un valor de 140 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [167].

Acorde a los análisis de caracterización electroquímica y a los resultados obtenidos podemos deducir que el mejor experimento fue MnHPO-3, ya que presenta mejores valores de capacitancias en el electrolito KOH 5M, con un área superficial de $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una morfología de barras. Como prueba final se hizo un análisis de ciclado a este experimento para comprobar su estabilidad electroquímica donde se cargó y descargó 5000 veces. En la figura 58 podemos ver la capacitancia específica con respecto al número de ciclos de carga y descarga.

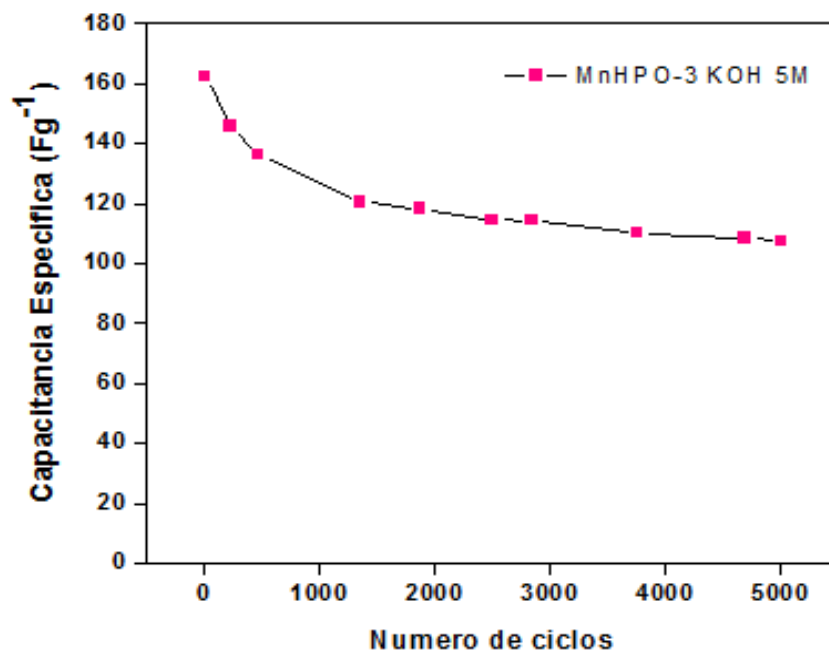


Figura 58. Capacitancia específica con respecto al número de ciclos (5000) del experimento MnHPO-3.

Se puede ver que en los primeros 1000 ciclos la capacitancia específica presentó una caída, este comportamiento sugiere que el material en los primeros ciclos pudo haber cambiado su estructura cristalina debido a las reacciones que suceden en el CE, sin embargo, se puede observar que después de los 1000 ciclos la caída de la capacitancia específica no fue considerable comparada a la que tuvo en los primeros mil ciclos, se mantuvo así hasta los 5000 ciclos, por lo que podría decirse, que el material tiene una buena estabilidad electroquímica ya que su capacitancia específica siempre se mantuvo arriba de los 110 Fg^{-1} . De acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis, se deduce que este compuesto de fosfato de manganeso tiene un potencial de aplicación como electrodos en CEs.

5.4. Caracterización estructural y electroquímica del CE.

En base a los resultados de los análisis electroquímicos obtenidos de los fosfatos de manganeso, se procedió a desarrollar los CEs simétricos. Estos se fabricaron utilizando dos electrodos de nanofibras de PA 66 en los que se depositó (impresión aditiva) nanotubos de carbono como material conductor y fosfato de manganeso (MnHPO_3) como material activo, utilizando un electrolito sólido (PVA-KOH) como separador. En la figura 59 se muestra el CE ensamblado, el cual tiene un área y un espesor de 1 cm^2 y 0.07 cm respectivamente. Se puede ver además, que el CE es flexible, propiedad que se le atribuye a las fibras poliméricas.



Figura 59. (a) Capacitor electroquímico de fosfato de manganeso, (b y c) vista de las dimensiones de espesor y longitud del capacitor electroquímico.

5.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las figuras 60 y 61 muestran las micrografías de SEM de los electrodos impresos que componen al capacitor electroquímico, esto con el fin de comprobar que el material activo y el material conductor se depositaron en las nanofibras. En primera instancia se tiene al sustrato de nanofibras de PA 66 con los nanotubos de carbono impresos (figura 60) a una escala de $5 \mu\text{m}$, a pesar de que la fibra no se logra observar, se pueden apreciar claramente los nanotubos de carbono.

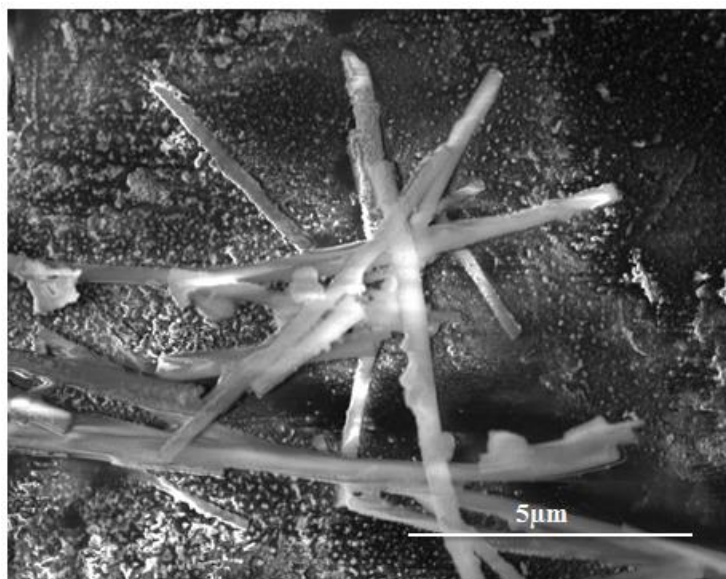


Figura 60. Nanofibras de PA 66 con nanotubos de carbono impresos.

En la figura 61 se muestra la imagen del electrodo de nanofibras de PA 66 con nanotubos de carbono pero ahora con el fosfato de manganeso del experimento seleccionado, ambos impresos en el sustrato de las nanofibras de PA 66. En la imagen se pueden ver partículas en forma de nanobarras, lo que indican que efectivamente el fosfato de manganeso MnHPO_3 está presente, ya que éste experimento presentaba una morfología de nanobarras. Después de comprobar que ambos materiales estuvieran presentes en los electrodos se procedió a realizar las pruebas electroquímicas a los CEs.

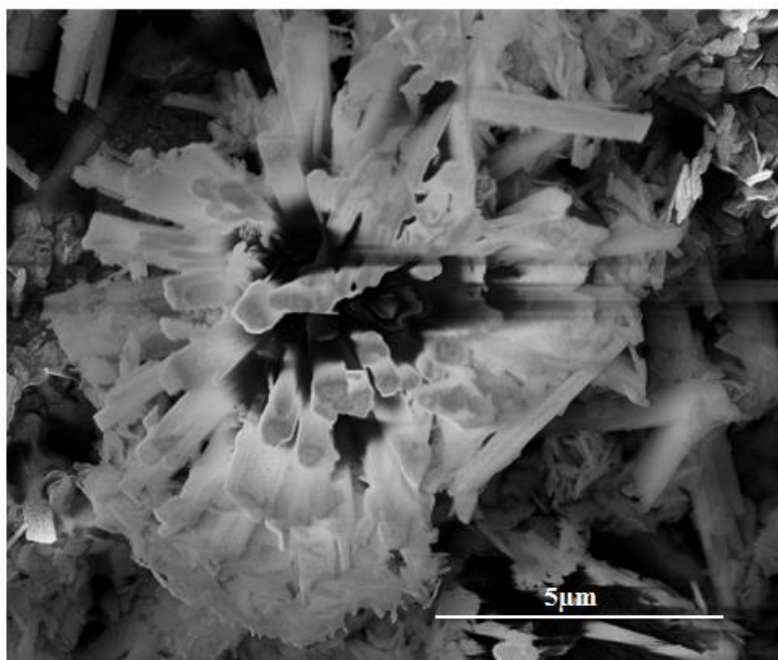


Figura 61. Electrodo de nanofibras de PA 66 con nanotubos de carbono y fosfato de manganeso impresos.

5.4.2. Voltamperometría Cíclica (VC)

La figura 62 muestra las curvas de VC del CE simétrico construido con una rapidez de barrido de 5, 10, 25, 50, 100 y 200 mV s^{-1} . La ventana de potencial fue de 0.7 V (0.0 a 0.7 V).

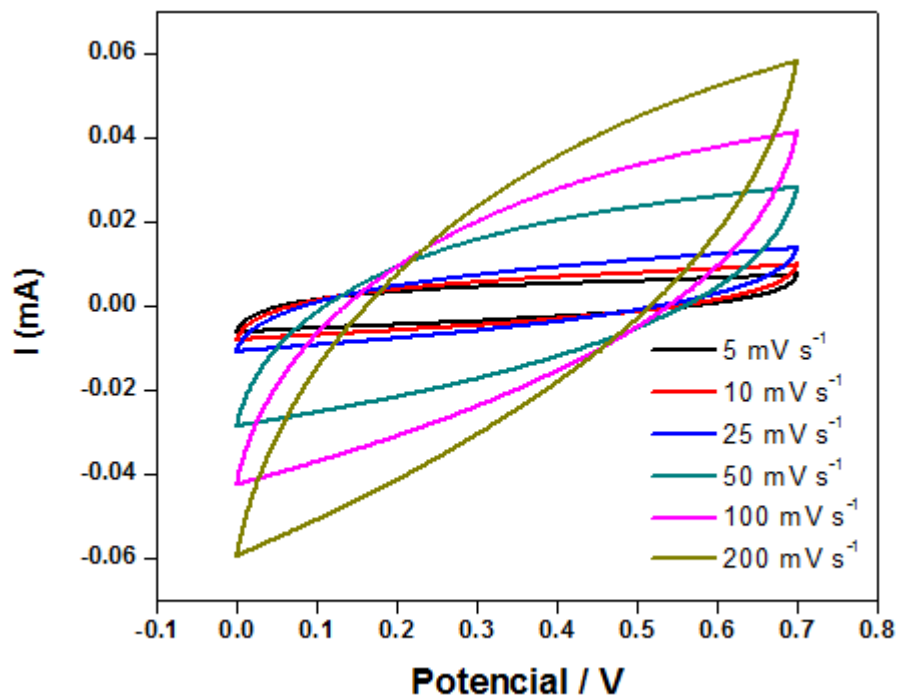


Figura 62. Voltamperograma del capacitor electroquímico desarrollado.

Las curvas muestran un incremento de la corriente cuando aumenta la rapidez de barrido, sin embargo, se puede observar que las curvas solo presenta un comportamiento pseudocapacitivo a 5, 10 y 25 mV s^{-1} , al presentar un forma rectangular con respecto a la línea de corriente [127]. A una mayor rapidez, 25 mV s^{-1} el comportamiento se pierde, esto podría deberse a que los iones del electrolito no llegan a la superficie del electrodo, por ende, el proceso de carga y descarga del electrodo no se completa, lo anterior es la razón de la forma de la curva generada.

En la tabla 13 se muestran las capacitancias específicas obtenidas de las curvas de VC del CE con una rapidez de barrido de 5, 10 y 25 mV s^{-1} , valores en los cuales se tuvo un comportamiento capacitivo.

Tabla 13. Capacitancias específicas con respecto a la rapidez de barrido del CE.

Rapidez de Bdo. (mV s ⁻¹)	Ventana de Pot. (V)	Área (cm ²)	Espesor-Electrodo (cm)	Capacitancia Específica		
				mF cm ⁻²	mF cm ⁻³	F g ⁻¹
5	0.7	1	0.07	0.78	11.18	3.91
10	0.7	1	0.07	0.50	7.22	2.53
25	0.7	1	0.07	0.27	3.90	1.36

Los datos de la capacitancia específica se obtuvieron mediante los valores de carga y descarga del voltamperograma, con ellos se calculó la carga eléctrica, que posteriormente se dividió entre la ventana de potencial para obtener el valor de la capacitancia, a continuación la capacitancia se dividió entre el área obtenida de los fosfatos de manganeso mediante la técnica de fisorción de N₂, este análisis se hizo para obtener la capacitancia específica en función del área (Fcm⁻²), para obtener la capacitancia específica en F cm⁻³ se multiplico además del área, el espesor del electrodo, finalmente para obtener la capacitancia específica en F g⁻¹ se multiplicó a la capacitancia por la masa del material activo (gramos de manganeso en el electrodo).

La capacitancia específica aumenta conforme disminuye la rapidez de barrido, esto podría estar relacionado con las reacciones redox superficiales que dependen del electrolito y de la inserción de iones en la estructura cristalina del fosfato de manganeso. Ambos procesos aumentan su contribución al mecanismo de almacenamiento de carga a tasas de exploración más bajas [167].

A continuación en la figura 63 se muestra como fue el comportamiento que tuvo la capacitancia específica (F g⁻¹) en función de la rapidez de barrido (mV s⁻¹).

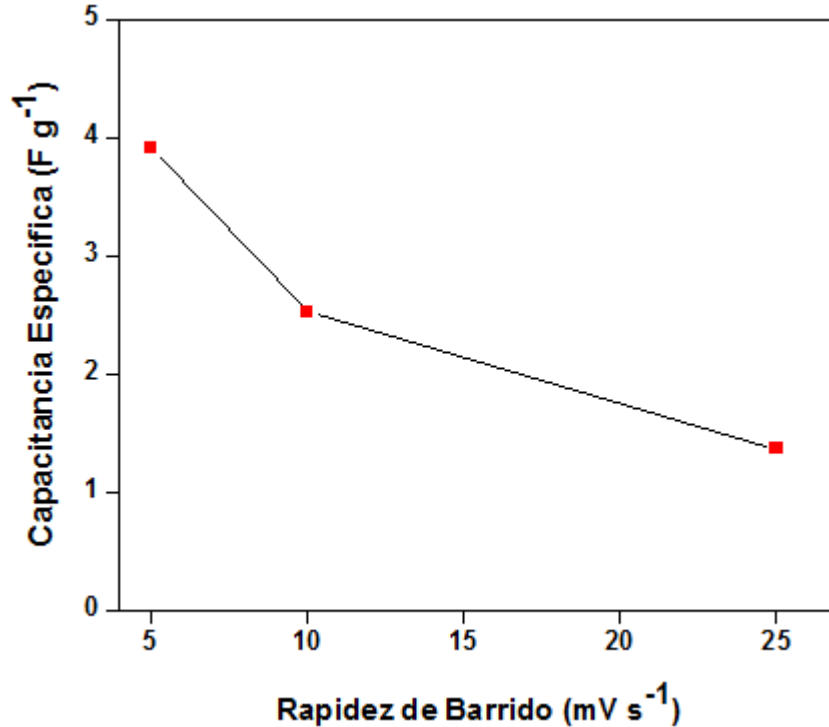


Figura 63. Capacitancia específica contra rapidez de barrido del capacitor electroquímico. Electrolito PVA-KOH.

La tabla y la gráfica muestran que conforme aumenta la rapidez de barrido la capacitancia específica disminuye, lo que puede estar relacionado con la difusión de los iones del electrolito hacia los sitios activos del material, es decir que, a mayor rapidez de barrido los iones tienen menos tiempo para salir y entrar de los sitios activos en la estructura del material, los cuales son encargados de provocar las reacciones redox en el sistema del electrodo. Y a baja rapidez de barrido los iones tienen el tiempo suficiente para entrar y salir de la estructura del electrodo (producen mayor reacciones redox) generando así un mayor almacenamiento.

La cantidad de carga almacenada podría deberse principalmente al tamaño de los electrodos. Sin embargo el CE demostró que tiene una buena capacidad de almacenamiento de energía (3.91 F g^{-1}) comparada con la literatura reportada, tomando en cuenta que son sólo 0.0002 gramos de material activo, a una rapidez de 5 mV s^{-1} .

5.4.3. Cronopotenciometría

Se hicieron además las pruebas de cronopotenciometría (Anexo B.3 y B.4) para continuar analizando el CE y evaluar su desempeño electroquímico. En la figura 64 se muestran las curvas de cronopotenciometría a corrientes de 0.005, 0.007 y 0.01 mA. En un principio se puede observar que las curvas tienen una forma triangular, lo que está asociado a un comportamiento capacitivo [33] [40] [44].

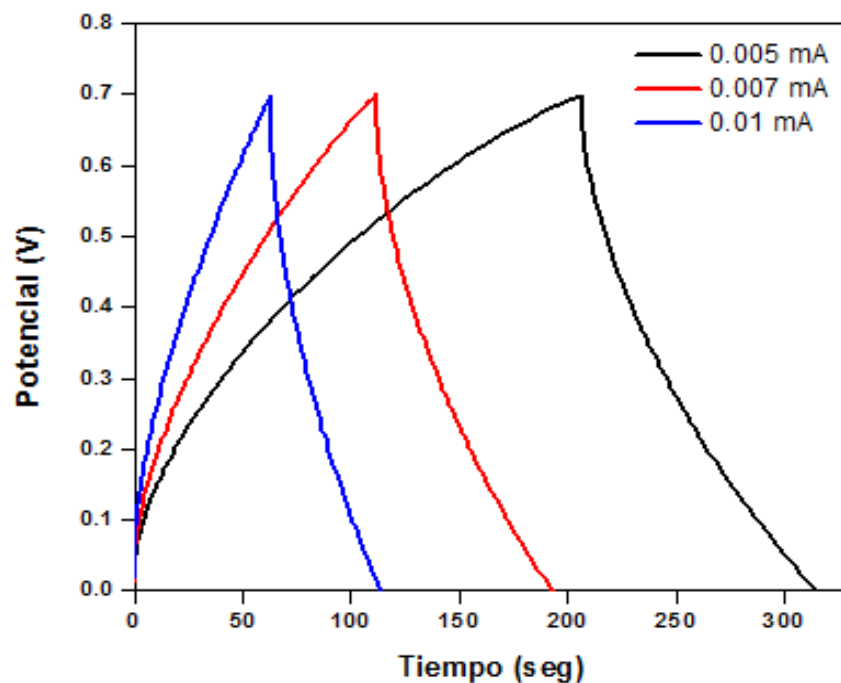


Figura 64. Curvas de cronopotenciometría del capacitor electroquímico a corrientes de 0.005, 0.007 y 0.01 mA. Electrolito PVA-KOH.

La curva a 0.005 mA es la que mejor comportamiento capacitivo presenta ya que tiene la forma de un triángulo más definido comparado con las demás curvas, conforme se incrementa la corriente la curva se va deformando en señal de que el comportamiento capacitivo se va perdiendo, similar a lo que sucede con las curvas de VC con el incremento de la rapidez de barrido [9].

En base a las curvas obtenidas de cronopotenciometría se calculó la energía específica y potencia específica del CE a partir de los tiempos de descarga de las curvas de cronopotenciometría, utilizando las ecuaciones 6 y 7.

$$E = \frac{1}{2} I \Delta t V \quad (6)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (7)$$

Donde Δt es el tiempo de descarga total, I es la corriente establecida y V es el potencial máximo de la curva de cronopotenciometria, estos datos los podemos visualizar en la figura 65.

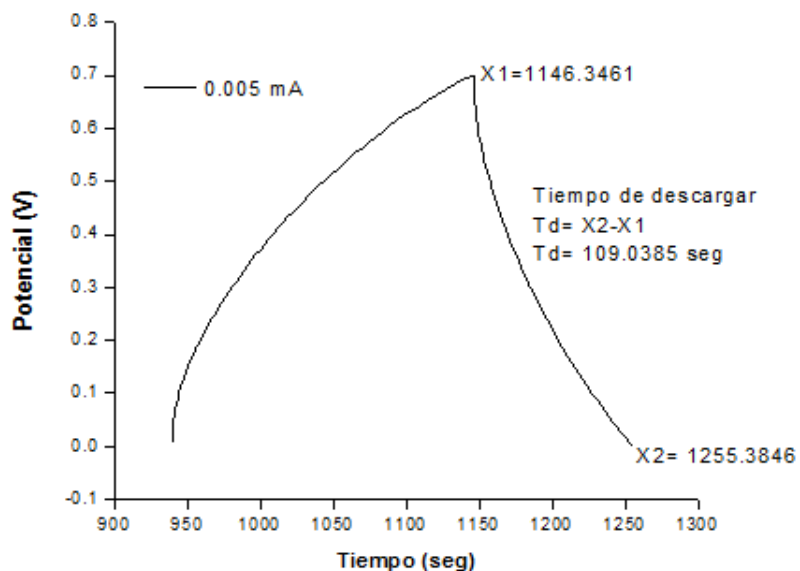


Figura 65. Obtención del tiempo de descarga de la curva de cronopotenciometria.

En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para la energía específica y potencia específica a partir de los datos anteriores, la masa activa del CE es de 0.0002 gramos.

Tabla 14. Energía específica y potencia específica del CE.

Tiempo de descarga (segundos)	Corriente (A)	Ventana de potencial	Masa del material (Kg)	Energía Específica (Wh kg ⁻¹)	Potencia Específica (W kg ⁻¹)
50.5481	1.00 ⁻⁵	0.7	2.00 ⁻⁷	245.71 ⁻³	17.5
82.5721	7.00 ⁻⁶	0.7	2.00 ⁻⁷	280.97 ⁻³	12.25
103.0385	5.00 ⁻⁶	0.7	2.00 ⁻⁷	265.02 ⁻³	8.75

La energía específica presentó un ligero decremento con el aumento de la corriente, esto puede ser por la misma razón de que la capacitancia específica es menor a mayor rapidez de barrido en las curvas de VC, lo que está relacionado con la difusión de los iones de electrolito a los sitios activo del material como se mencionó anteriormente. Por otro lado, la potencia específica aumentó con el incremento de la corriente, lo que podría indicar que el CE requiere de menor tiempo para cargarse a corrientes más altas.

5.4.4. Gráfica de Ragone

Mediante la gráfica de Ragone (apartado 2.6) podemos comparar al CE con otros dispositivos de almacenamiento de energía como las baterías. La gráfica de “Ragone” muestra los dispositivos en términos de su energía específica (energía total almacenada por unidad de masa) y potencia específica (qué tan rápido se libera la energía).

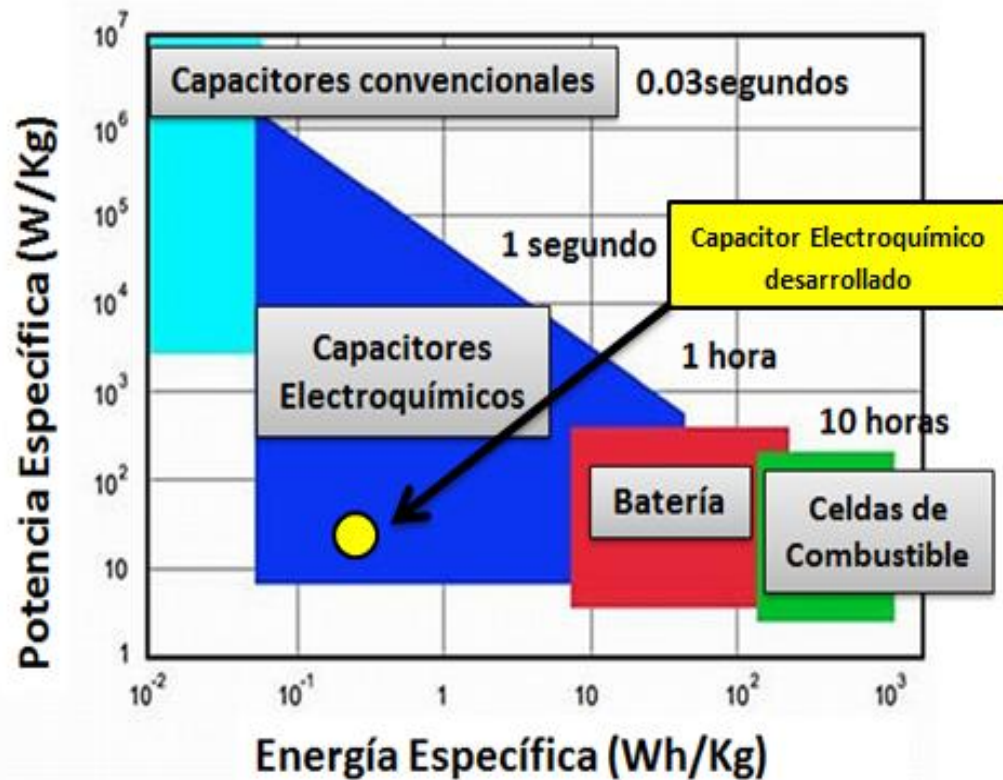


Figura 66. Posición en la que se encuentra el CE desarrollado en el presente trabajo de investigación.

El punto amarillo señalado en la gráfica de la figura 66 es la posición en la que se encuentra el CE desarrollado en el presente trabajo de investigación. Se puede ver que el CE está en el rango de los CEs que se comercializan actualmente, tanto en la energía específica como en la potencia específica. A pesar de no haber alcanzado el comportamiento eléctrico de las baterías, el CE tiene muy buenas propiedades electroquímicas, una de ellas es la flexibilidad mecánica del CE, la cual es uno de los principales desafíos que se tiene en cuanto a la preparación de CEs flexibles y acorde a la literatura reportada, muchos autores no lo han logrado, además esta propiedad es muy importante en la aplicación de textiles inteligentes.

Así mismo, es la primera vez que se utiliza el fosfato de manganeso a través de síntesis de precipitación como material activo en CEs. Otra de sus ventajas es que es

pequeño y delgado en comparación con los comerciales, y es barato de fabricar comparado con otros dispositivos electroquímicos desarrollados.

5.4.5. Prueba de Ciclado

Para finalizar los análisis electroquímicos, se sometió al CE a una prueba de 5000 ciclos de carga y descarga para observar su estabilidad electroquímica. La figura 67 muestra el comportamiento que tuvo el CE en los 5000 ciclos con una rapidez de barrido de 25 mV s^{-1} , con una ventana de potencial de 0.7 V .

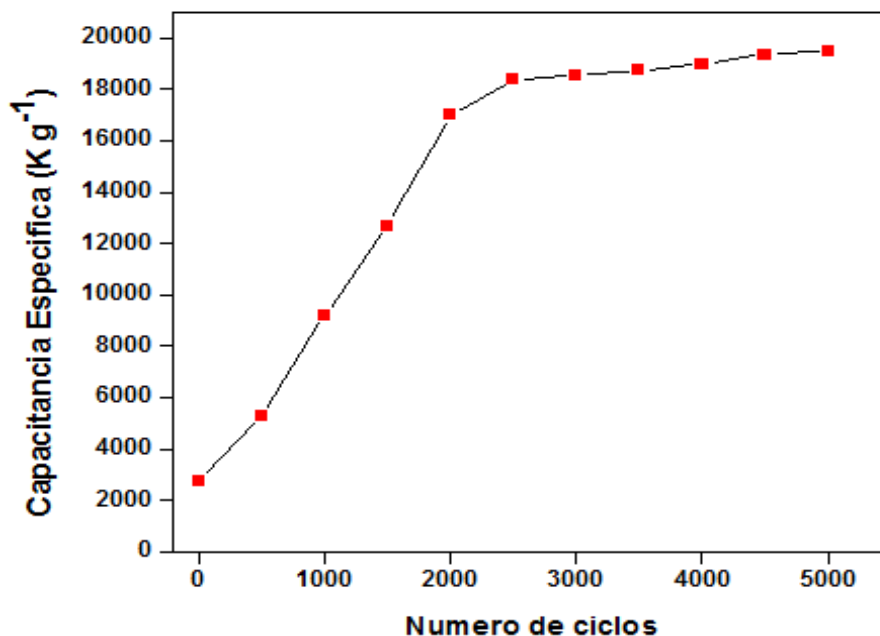


Figura 67. Capacitancia específica con respecto al número de ciclos del capacitor electroquímico desarrollado.

La gráfica (figura 67) muestra la capacitancia específica en función del número de ciclos al que fue sometido el CE. Se puede observar que la capacitancia aumenta cuando se incrementa los ciclos, esto sugiere que, probablemente el material activo sufrió reacciones electroquímicas de oxidación o reducción que provocaron el incremento de la capacitancia, esto suele suceder cuando se somete un CE a muchas pruebas de ciclado, además los diferentes componentes del CE (PA66, electrolito) pudieron también interferir en este comportamiento. [9] [125].

En base a las curvas de VC se dedujo que el dispositivo presenta un comportamiento capacitivo a 5, 10 y 25 mV s^{-1} al presentar unas gráficas con una forma rectangular, esto se pudo comprobar con el análisis de cronopotenciometría, en donde se obtuvieron curvas triangulares que indican el comportamiento capacitivo y que similarmente a las curvas de VC, el comportamiento capacitivo se va perdiendo conforme aumenta la corriente. El CE tuvo un desempeño electroquímico bueno en 0.0002 gr de material activo comparado con la literatura reportada, además en la gráfica de Ragone se encuentra entre los rangos de CEs comerciales lo que lo hacen potencial para distintas aplicaciones.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1. Conclusiones

Se logró obtener capacitores electroquímicos flexibles a base de fosfato de manganeso II sintetizado mediante precipitación química, y depositados mediante impresión aditiva, sobre nanofibras de poliamida 6,6 obtenidas por electrohilado.

Se posicionaron los capacitores electroquímicos construidos y evaluados en el contexto de los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica existentes en la gráfica de Ragone. Así mismo los capacitores electroquímicos actúan tanto como capacitores de doble capa como pseudocapacitores.

Se diseñó, construyó y puso en marcha una máquina de electrohilado “Nanospider” que permitió producir sustratos de nanofibras de PA 66, en cantidades y tiempos que hicieron factible la realización de este proyecto. La máquina actualmente está en proceso de protección industrial.

Es posible obtener el fosfato de manganeso tetrahidratado como nanopartículas en forma ya sea barras o placas, todavía es necesario la elucidación precisa de las condiciones de síntesis para obtener una u otra morfología.

Bajo las condiciones de síntesis establecidas en este proyecto se obtiene un fosfato de manganeso II tetrahidratado (hureaulita).

6.2. Recomendaciones

- a) Establecer un proyecto que esclarezca las relaciones entre la composición química y morfológica con las condiciones de síntesis del fosfato de manganeso.
- b) Establecer los parámetros en la máquina de electrohilado para controlar y optimizar la obtención de nanofibras a partir de poliamida 6,6 y otros polímeros.
- c) Hacer más versátil la técnica de preparación de capacitores electroquímicos utilizando la nanospider con diferentes polímeros como sustratos flexibles de capacitores y otros dispositivos.
- d) Desarrollar nuevas arquitecturas de capacitores utilizando fosfato de manganeso para buscar incrementar su eficiencia.

Lista de Figuras

Figura 1. Gráfico que muestra como (a) incremento de la población, años 1950- 2050 (b) consumo de energía eléctrica, años 2000-2050; OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos, EJ: exajoule = 10^{18} joule [1].	- 2 -
Figura 2 Esquema de un textil inteligente con capacitores electroquímicos integrados. ...	- 4 -
Figura 3. Esquema de un capacitor electroestático.	- 6 -
Figura 4. Esquema de un CE: 1) Fuente de alimentación, 2) Electrodo de material activo, 3) Doble capa, 4) Electrolito, 4) Separador [10].	- 8 -
Figura 5. Esquema de la doble capa eléctrica en un capacitor electroquímico [60].	- 9 -
Figura 6. Esquema de un pseudocapacitor de MnO_2 [60].	- 11 -
Figura 7. Diferentes tipos de mecanismos redox que generan pseudocapacitancia [2]. ...	- 14 -
Figura 8. Gráfica de Ragone para varios dispositivos de almacenamiento y conversión de energía [18].	- 16 -
Figura 9. Esquema de una batería ion-Li [60].	- 17 -
Figura 10. Estructuras cristalinas de los fosfatos de manganeso [45].	- 19 -
Figura 11. (a) $\gamma-Mn_3(PO_4)_2$ (b,c) $Mn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ [45].	- 20 -
Figura 12 Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos.	- 24 -
Figura 13. Esquema de la celda electroquímica de dos electrodos [8].	- 25 -
Figura 14. Esquema de un textil inteligente con sistemas embebidos [79].	- 26 -
Figura 15. Electrodo de fibra de carbono entretejidos en un textil. (a) simulación de modelo en 3D, (b) zoom del electrodo integrado en el textil, (c) simulación de la estructura del tejido antes de la fabricación, (d) electrodo de fibra de carbono saliendo de la máquina de coser durante la fabricación, (e) cuatro electrodos cosidos al mismo tiempo, (f) electrodo impreso con carbón activado, (g) Tejido de fibra de carbono antes de imprimir, (h) tejido de fibra de carbono después de la impresión; sólo la sección inferior está recubierta en el electrolito, (i) Textil con el electrodo de muestra hecho como parte del tejido [8].	- 30 -
Figura 16. Ensamble del sistema de electrohilado [110].	- 33 -
Figura 17 Estructura de la poliamida 6,6.	- 34 -
Figura 18. Diagrama de la metodología general seguida en el proyecto.	- 38 -
Figura 19 (a) Procedimiento de la síntesis del fosfato, (b) Partículas obtenidas de fosfato de manganeso.	- 40 -
Figura 20. (a) Pellets de PA 66 (b) PA 66 con ácido fórmico, (c) solución agitándose, (d) PA 66 disuelto.	- 42 -
Figura 21. (a) Solución de ácido fórmico y PA 66, (b) membrana de nanofibras poliméricas en el sustrato, (c) zoom de la membrana, (d) retirando la membrana polimérica del sustrato...	- 43 -
Figura 22 Máquina de electrohilado “Nanospider”	- 44 -
Figura 23. (a) Muestra del colector principal en la Nanospider, (b) Membrana polimérica obtenida en el sustrato (c) Membrana siendo despegada del sustrato.	- 45 -

Figura 24. Distintos colectores adaptables al sistema Nanospider, (a) malla de acero inoxidable, (b) disco giratorio, (c) colector plano.....	- 47 -
Figura 25. Preparación del electrodo de trabajo, (a) materiales a utilizar para realizar la película, (b) mezcla de los materiales, (c) película de 80-100 μ , (d) película con corte hecho para el electrodo, (e) Electrodo de Trabajo.....	- 50 -
Figura 26. a) Impresora 3D desarrollada por el grupo de investigación y utilizada para la impresión de electrodos, b) Proceso de impresión del electrodo [120].	- 51 -
Figura 27. Tintas de nanotubos de carbono y fosfato de manganeso, utilizadas para llevar a cabo la impresión de los electrodos.	- 52 -
Figura 28. (a) Diseño del electrodo en 3D, (b) Electrodos impresos de fosfato de manganeso y nanotubos de carbono sobre nanofibras poliméricas de PA 66.....	- 53 -
Figura 29. (a)Potenciostato-galvanostato SP-150 utilizado para hacer las pruebas electroquímicas, (b) celda electroquímica de tres electrodos.	- 54 -
Figura 30. Nanopartículas de Fosfato de manganeso de todos los cinco experimentos llevados a cabo.....	- 56 -
Figura 31. (a) Micrografía SEM del experimento MnHPO-1 (b) nanoplacas (c) nanobarras. -	57 -
Figura 32. Micrografía SEM del experimento MnHPO-2.	- 58 -
Figura 33. Micrografía SEM del experimento MnHPO-3.	- 59 -
Figura 34. (a) Micrografía SEM del experimento MnHPO-4 (b) Micrografía SEM del experimento MnHPO-5.....	- 61 -
Figura 35. Difracción rayos X del experimento MnHPO-1.....	- 62 -
Figura 36. Difracción rayos X del experimento MnHPO-2.....	- 63 -
Figura 37. Difracción rayos X del experimento MnHPO-2.	- 63 -
Figura 38. Difracción rayos X de los experimentos MnHPO-4.....	- 64 -
Figura 39. Difracción rayos X de los experimentos MnHPO-5	- 65 -
Figura 40. Estructura cristalina del $Mn_5(PO_3(OH))_2(PO_4)_2 \cdot (H_2O)_4$, vista a lo largo de eje de los pentaedros $Mn_5O_{16}(H_2O)_6$	- 66 -
Figura 41. FTIR de los experimentos MnHPO-1, MnHPO-2 y MnHPO-3.....	- 68 -
Figura 42. FTIR de los experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5.....	- 70 -
Figura 43. Análisis de espectroscopia Raman de los experimentos MnHPO-1, MnHPO-2 y MnHPO-3.	- 72 -
Figura 44. Patrones de los experimentos MnHPO-4 y MnHPO-5.....	- 73 -
Figura 45. Micrografía SEM de las fibras poliméricas de PA 66 a una escala de 10 μ m..	- 74 -
Figura 46. Micrografía SEM de las fibras poliméricas de PA 66 a una escala de 5 μ m....	- 75 -
Figura 47. Distribución normal del diámetro de las nanofibras poliméricas de PA 66.	- 75 -
Figura 48. Voltamperograma del experimento MnHPO-1. Electrolito KOH 5M.	- 77 -
Figura 49. Voltamperograma del experimento MnHPO-1. Electrolito $LiNO_3$	- 78 -
Figura 50. Voltamperograma del experimento MnHPO-2. Electrolito KOH 5M.	- 79 -
Figura 51. Voltamperograma del experimento MnHPO-2. Electrolito $LiNO_3$	- 80 -
Figura 52. Voltamperograma del experimento MnHPO-3. Electrolito KOH 5M.	- 81 -

Figura 53. Voltamperograma del experimento MnHPO-3. Electrolito LiNO ₃ .	- 82 -
Figura 54. Voltamperograma del experimento MnHPO-4. Electrolito KOH 5M.	- 83 -
Figura 55. Voltamperograma del experimento MnHPO-4. Electrolito LiNO ₃ .	- 84 -
Figura 56. Voltamperograma del experimento MnHPO-5. Electrolito KOH 5M.	- 85 -
Figura 57. Voltamperograma del experimento MnHPO-5. Electrolito LiNO ₃ .	- 86 -
Figura 58. Capacitancia específica con respecto al número de ciclos (5000) del experimento MnHPO-3.	- 91 -
Figura 59. (a) Capacitor electroquímico de fosfato de manganeso, (b y c) vista de las dimensiones de espesor y longitud del capacitor electroquímico.	- 93 -
Figura 60. Nanofibras de PA 66 con nanotubos de carbono impresos.	- 94 -
Figura 61. Electrodo de nanofibras de PA 66 con nanotubos de carbono y fosfato de manganeso impresos.	- 95 -
Figura 62. Voltamperograma del capacitor electroquímico desarrollado.	- 96 -
Figura 63. Capacitancia específica contra rapidez de barrido del capacitor electroquímico. Electrolito PVA-KOH.	- 98 -
Figura 64. Curvas de cronopotenciometría del capacitor electroquímico a corrientes de 0.005, 0.007 y 0.01 mA. Electrolito PVA-KOH.	- 99 -
Figura 65. Obtención del tiempo de descarga de la curva de cronopotenciometría.	- 100 -
Figura 66. Posición en la que se encuentra el CE desarrollado en el presente trabajo de investigación.	- 102 -
Figura 67. Capacitancia específica con respecto al número de ciclos del capacitor electroquímico desarrollado.	- 103 -
Figura 68. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM), (b) algunas señales generadas por el haz de electrones [159].	- 113 -
Figura 69. Difracción de rayos X [159].	- 114 -
Figura 70. Esquema de la técnica FT-IR [141].	- 115 -
Figura 71. Dispersión de la luz por moléculas [142].	- 116 -
Figura 72. Curvas de voltamperometría cíclica de (a) capacitor ideal de doble capa, (b) pseudocapacitor y (c) capacitor resistivo, I _c =corriente capacitiva [149].	- 119 -
Figura 73. Curvas de cronopotenciometría para materiales de doble capa (a) y para materiales pseudocapacitivos (b) [9].	- 120 -

Lista de Tablas

Tabla 1 Morfología y capacitancia de los óxidos metálicos actualmente investigados para aplicaciones de pseudocapacitores [9].	- 13 -
Tabla 2. Capacitancia específica de materiales de electrodos de Manganeso reportados en la literatura.	- 21 -
Tabla 3. CEs simétricos y asimétricos de fosfato de manganeso reportados en la literatura.	- 22 -
Tabla 4. CEs en textiles reportados en la literatura (60).	- 28 -
Tabla 5. Comparación de textiles basados en CEs [80].	- 31 -
Tabla 6. Lista de materiales y reactivos utilizados en el presente proyecto.	- 36 -
Tabla 7. Condiciones utilizadas para cada uno de los experimentos de fosfato de manganeso.	- 39 -
Tabla 8. Compuestos utilizados para disolver el PA 66.	- 41 -
Tabla 9. Electrolitos utilizados para el análisis de VC	- 76 -
Tabla 10. Capacitancias Específicas de las muestras MnHPO-1, MnHPO-2 y MnHPO-3	- 87 -
Tabla 11. Capacitancias Específicas de las muestras MnHPO-4 y MnHPO-5	- 88 -
Tabla 12. Estimación de pseudocapacitancia en las muestras a 5 mV s^{-1} .	- 90 -
Tabla 13. Capacitancias específicas con respecto a la rapidez de barrido del CE.	- 97 -
Tabla 14. Energía específica y potencia específica del CE.	- 101 -

Anexos

Anexo A. Registros para patentes de utilidad de la Nanospider y Nanoimpresora 3D.

A.1. Registro de patente de la Nanospider.



MX/E/2018/060986

MX/u/2018/000458

DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES.
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE PATENTES.

COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE RECEPCIÓN Y CONTROL DE DOCUMENTOS.

EXPEDIENTE: MX/u/2018/000458
FOLIO DE RECEPCIÓN: MX/E/2018/060986
IDENTIFICADOR DE LA SOLICITUD: 6783
LUGAR, FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN DE LA SOLICITUD:
 CIUDAD DE MÉXICO 14/08/2018 12:04:45

ACUSE DE RECIBO DE LA SOLICITUD DE:

Modelo De Utilidad

SOLICITANTE(S) O REPRESENTANTE LEGAL:

LORENA NOHEMI GONZALEZ PACHECO

DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD:

DOCUMENTO	NOMBRE ARCHIVO	TAMAÑO	HOJA(S)
SOLICITUD	Solicitud_000006783_14_08_2018.pdf	425.77 KB	5
COMPROBANTE DE PAGO	Pago.pdf	25.22 KB	1
HOJA DE DESCUENTO	HOJA DE DESCUENTO.pdf	12.11 KB	1
CONSTANCIA RGP	Poder.pdf	744.98 KB	1
DOCUMENTO COMPROBATORIO DE DIVULGACION PREVIA	7. Divulgacion previa.pdf	1084.09 KB	5
MEMORIA_TECNICA	6. Redacción Dispositivo de electrohilado.pdf	67.97 KB	17
DIBUJOS	6a. Figuras.pdf	2457.9 KB	21
OTROS	5. Declaración de inventores.pdf	1903.14 KB	3

TOTAL DE HOJAS: 54 (No se incluyen hoja(s) del acuse)

Los documentos adjuntos están sujetos al estudio correspondiente que el Instituto realice de conformidad con la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

EL FIRMANTE MANIFESTÓ:

Que reconoce como propia y auténtica la información contenida en la solicitud enviada a través de este medio, asumiendo la responsabilidad por el uso de su nombre de usuario, contraseña y FIEL por persona distinta a la autorizada, por lo que de ocurrir ese supuesto se les atribuirá la autoría de la información que se envía a través del PASE.

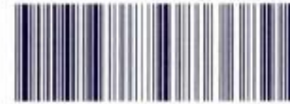
Declaró bajo protesta de decir verdad que cuenta con un domicilio en la República Mexicana.

Declaró bajo protesta de decir verdad que los documentos anexos a la solicitud son copia íntegra e inalterada del documento impreso.

Bajo protesta de decir verdad declaró, que se encuentra en el supuesto con respecto al beneficio señalado en la Cuarta Disposición General de la Tarifa por los servicios que presta este Instituto, por lo que solicitó el 50% de descuento de la tarifa establecida, para los artículos que aplique dicho descuento. Se hace la presente declaración en cumplimiento de dicha disposición, según el acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por los servicios que presta el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, publicado en el Diario Oficial de la Federación con fecha 23 de Agosto de 1995.

La presente solicitud, se recibe en los términos y fundamentos señalados en el ACUERDO por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican (Diario Oficial de la Federación del 25 de abril de 2017) con la fecha y hora referida, así como los datos señalados de la que se acusa recibo.

A.2. Registro de patente de la Nanoimpresora 3D



MX/E/2018/060971

MX/U/2018/000457

DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES.
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE PATENTES.

COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE RECEPCIÓN Y CONTROL DE DOCUMENTOS.

EXPEDIENTE: MX/U/2018/000457
FOLIO DE RECEPCIÓN: MX/E/2018/060971
IDENTIFICADOR DE LA SOLICITUD: 6743
LUGAR, FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN DE LA SOLICITUD:
 CIUDAD DE MÉXICO 14/08/2018 11:28:28

ACUSE DE RECIBO DE LA SOLICITUD DE:

Modelo De Utilidad

SOLICITANTE(S) O REPRESENTANTE LEGAL:

LORENA NOHEMI GONZALEZ PACHECO

DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD:

DOCUMENTO	NOMBRE ARCHIVO	TAMAÑO	HOJA(S)
SOLICITUD	Solicitud_000006743_14_08_2018.pdf	426.33 KB	5
COMPROBANTE DE PAGO	Pago.pdf	25.1 KB	1
HOJA DE DESCUENTO	HOJA DE DESCUENTO.pdf	12.11 KB	1
CONSTANCIA RGP	Poder.pdf	744.98 KB	1
DOCUMENTO COMPROBATORIO DE DIVULGACION PREVIA	7. Divulgación previa.pdf	823.58 KB	6
MEMORIA_TECNICA	6. Redacción Impresora 3D.pdf	407.52 KB	21
DIBUJOS	6a. Figuras Impresora 3D.pdf	1884.47 KB	23
OTROS	5. Declaración de inventores.pdf	1857.88 KB	3

TOTAL DE HOJAS: 61 (No se incluyen hoja(s) del acuse)

Los documentos adjuntos están sujetos al estudio correspondiente que el Instituto realice de conformidad con la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

EL FIRMANTE MANIFESTÓ:

Que reconozca como propia y auténtica la información contenida en la solicitud enviada a través de este medio, asumiendo la responsabilidad por el uso de su nombre de usuario, contraseña y FIEL por persona distinta a la autorizada, por lo que de ocurrir ese supuesto se le atribuirá la autoría de la información que se envía a través del PASE.

Declaró bajo protesta de decir verdad que cuenta con un domicilio en la República Mexicana.

Declaró bajo protesta de decir verdad que los documentos anexos a la solicitud son copia íntegra e inalterada del documento impreso.

Bajo protesta de decir verdad declaró, que se encuentra en el supuesto con respecto al beneficio señalado en la Cuarta Disposición General de la Tarifa por los servicios que presta este Instituto, por lo que solicitó el 50% de descuento de la tarifa establecida, para los artículos que aplique dicho descuento. Se hace la presente declaración en cumplimiento de dicha disposición, según el acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por los servicios que presta el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, publicado en el Diario Oficial de la Federación con fecha 23 de Agosto de 1995.

La presente solicitud, se recibe en los términos y fundamentos señalados en el ACUERDO por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican (Diario Oficial de la Federación del 25 de abril de 2017) con la fecha y hora referida, así como los datos señalados de la que se acusa recibo.

Anexo B. Técnicas de Caracterización estructural.

En este apartado se describen las técnicas de caracterización utilizadas para llevar a cabo el análisis estructural de los Fosfatos de Manganeso.

B.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite observar y caracterizar materiales manométricos a nivel superficial, proporcionando información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos (Figura 68) [115].

El SEM funciona de la siguiente manera: al incidir un haz de electrones sobre una muestra se provoca la aparición de diferentes señales que son captadas mediante distintos detectores que proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra [116]. Los detectores con los cuales cuenta el SEM son detectores de electrones: secundarios, retrodispersados y de energía dispersiva, los cuales sirven para obtener imágenes de alta resolución, para la obtención de imágenes cualitativas de la superficie y para obtener los Rayos X característicos respectivamente, que servirán para determinar la composición elemental de la superficie de la muestra [115].

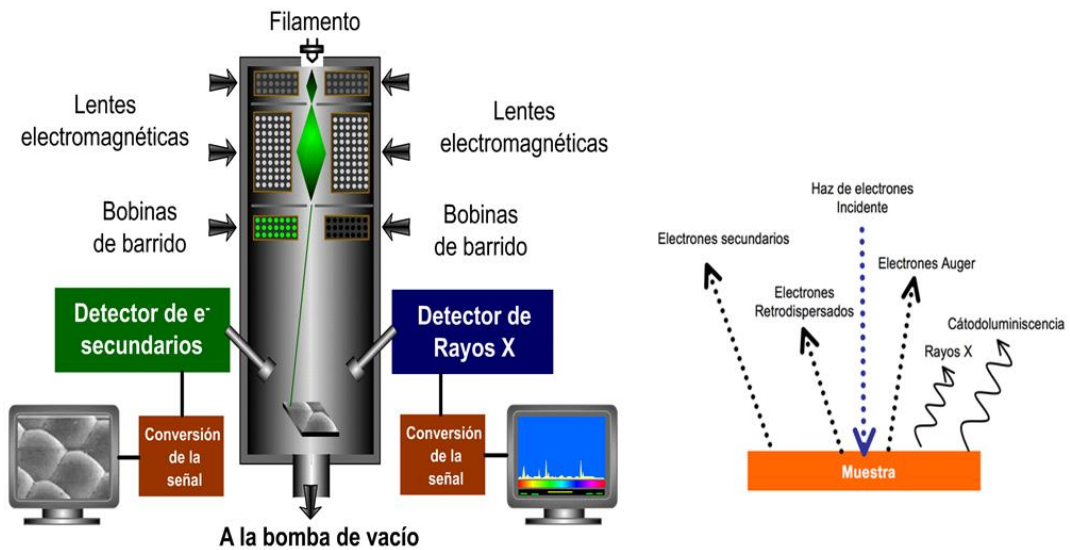


Figura 68. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM), (b) algunas señales generadas por el haz de electrones [159].

B.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de análisis de la estructura cristalina basada en la interacción de los rayos X con la materia y una de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, minerales y otros compuestos orgánicos e inorgánicos, proporciona información cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en una muestra sólida, además del tamaño y orientación de los cristales [115].

La difracción de rayos X se produce cuando los elementos de una muestra absorben la radiación electromagnética y al mismo tiempo actúan como fuentes secundarias remitiendo la radiación en todas direcciones con la misma longitud de onda y frecuencia de incidencia (Figura 69). Éste fenómeno puede describirse con la ley de Bragg [115].

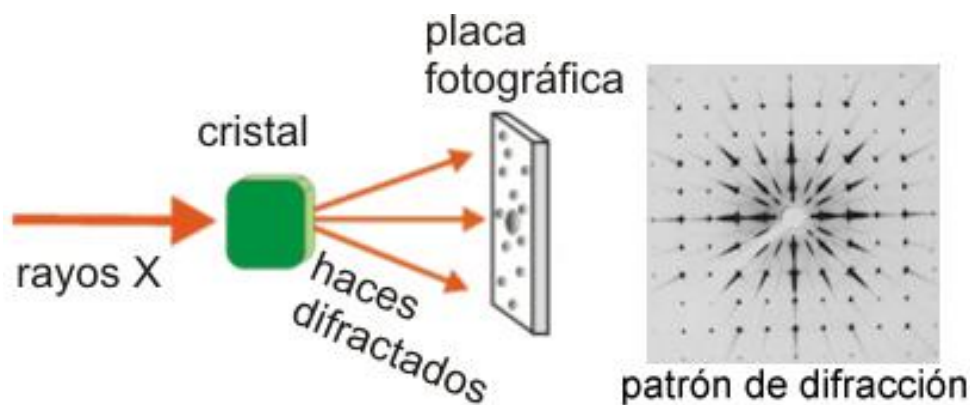


Figura 69. Difracción de rayos X [159].

El método más utilizado en ésta técnica es el de polvo cristalino, el cual es el único que puede proporcionar la información tanto cualitativa como cuantitativa de los compuestos de la muestra mediante un difractograma que es único para cada muestra [115]. Los difractogramas de las muestras obtenidas pueden ser comparados con difractogramas ya establecidos para saber si se obtuvo el compuesto deseado.

B.3. Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría de Infrarrojo es una espectrometría vibracional que comprende longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm que corresponden a la radiación infrarroja (figura 70) [115], con esta técnica se obtiene información acerca de la composición y el estado químico de los compuestos presentes en una muestra, así como de los enlaces químicos existentes.

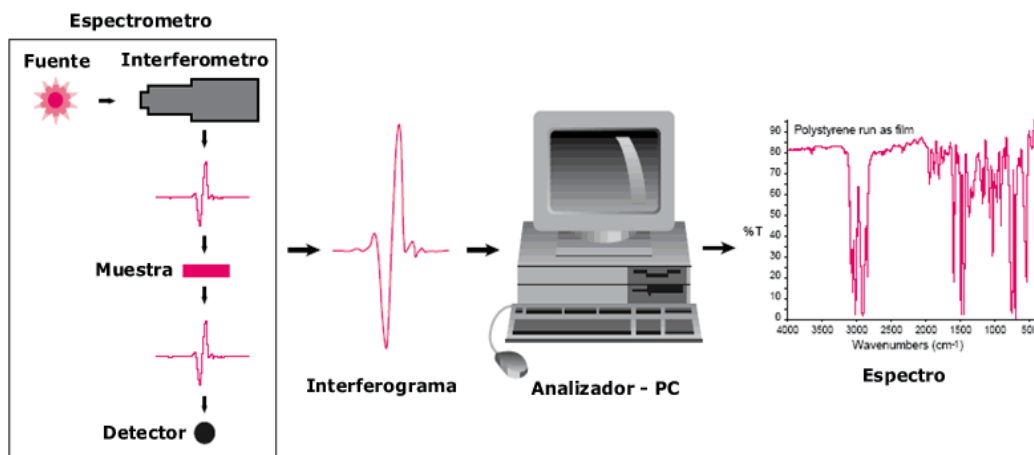


Figura 70. Esquema de la técnica FT-IR [141].

La técnica se basa en los procesos de absorción y emisión de radiación de las moléculas presentes en la materia cuando experimentan movimientos vibracionales y rotacionales a distintas frecuencias, lo que se conoce como modos normales de vibración [117]. Los movimientos vibracionales sólo se puede presentar dentro del rango de frecuencias del infrarrojo que se divide en tres regiones; infrarrojo cercano ($12,800\text{ cm}^{-1}$ a $4,000\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4,000\text{ cm}^{-1}$ a 200 cm^{-1}), infrarrojo lejano (200 cm^{-1} a 10 cm^{-1}), siendo el infrarrojo medio el más utilizado [115].

B.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de espectroscopía vibracional complementaria de la técnica FTIR y proporciona información sobre vibraciones moleculares y estructuras cristalinas a través de un espectro de bandas Raman [115]. Es una fuente de información potencialmente útil respecto a la composición, estructura y estabilidad química de los compuestos. Con esta técnica se pueden analizar muestras en estados líquidos, sólidos, gases, soluciones.

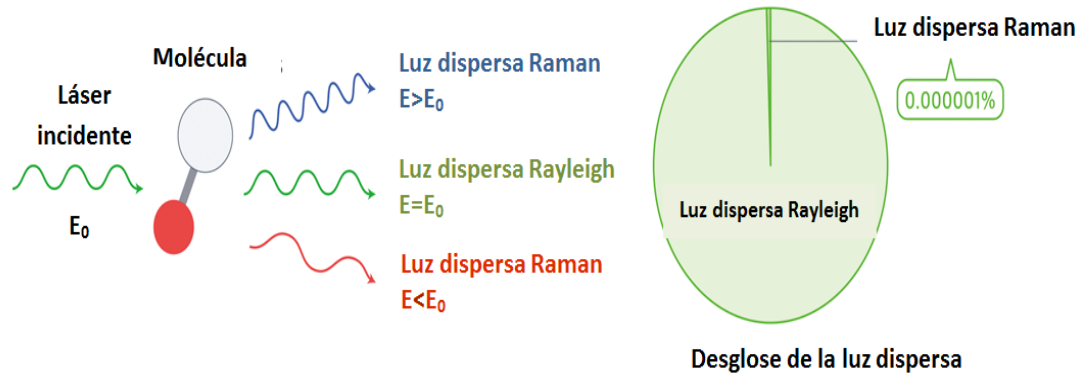


Figura 71. Dispersión de la luz por moléculas [142].

Los espectros Raman se obtienen con los cambios de longitud de onda cuando un haz de luz es desviado por moléculas (Figura 71), una pequeña fracción de luz emerge en distintas direcciones al del haz incidente (dispersión Raman y Rayleigh). Una pequeña parte de esa fracción presenta longitudes de onda diferentes a la de la luz que ha sido incidida (dispersión Rayleigh), su presencia es el resultado de efecto Raman.

B.5. Técnica fisorción de N_2

La superficie de los materiales es la parte mediante la cual éstos puede interactuar con el medio que los rodea, el análisis del área superficial se utiliza para caracterizar materiales porosos, en muchos estudios se ha comprobado que entre más poroso sea un material mayor será el área superficial que presente sobre todo cuando se trate de poros muy pequeños [118]. En capacitores electroquímicos el área de superficie del material activo es determinante de sus propiedades.

La técnica de fisorción de N_2 en capas multimoleculares, basada en la teoría de Langmuir, es usada para la determinación de áreas de superficie o bien porosidad, la

técnica fue reportada en 1938 por Brunauer, Emmett y Teller por lo que se conoce como método BET [119].

El área de superficie total (S_T) se mide mediante la ecuación 8:

$$S_T = \frac{v_m N_s}{V} \quad [8]$$

Donde v_m el volumen de gas adsorbido, N_s el número de Avogadro y V volumen molar del gas, en este caso nitrógeno. Dividiendo S_T entre la masa de la muestra, se obtiene la superficie específica S_{sp}

El proceso generalmente se lleva a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido y se mide la cantidad de gas adsorbido mediante un procedimiento de flujo volumétrico [119].

Técnica Brunauer, Emmett y Teller (BET)

La técnica desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (BET) se utiliza para determinar el área superficial específica de un material, se basa en la adsorción de gases en la superficie de los materiales. El proceso generalmente se lleva a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido y se mide la cantidad de gas adsorbido mediante un procedimiento de flujo volumétrico [119].

Anexo C. Técnicas de Caracterización Electroquímica.

C.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica que se utiliza para medir la respuesta corriente-potencial en electrodos cuando son polarizados. Proporciona información acerca de los procesos electroquímicos que pueden estar sucediendo durante el análisis, como los mecanismos de reacción y los procesos redox. El proceso consiste en medir la corriente que pasa por el electrodo de trabajo cuando se le aplica un potencial de barrido que se desplaza linealmente hacia adelante y hacia atrás con respecto al potencial del electrodo de referencia [115]. El rango de potencial está limitado por la estabilidad del electrolito y del electrodo [9].

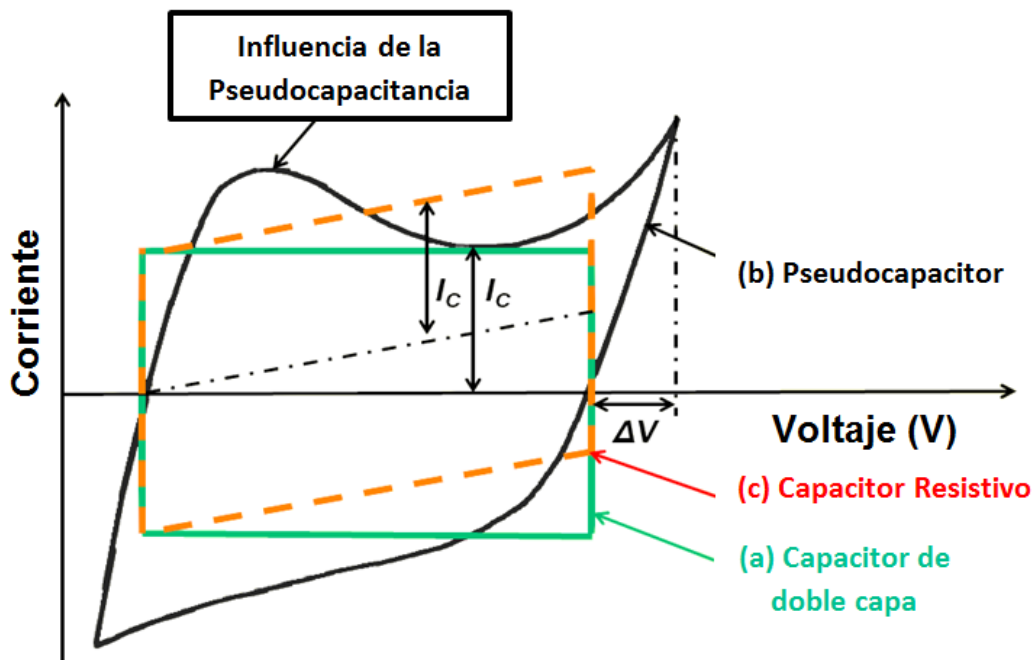


Figura 72. Curvas de voltamperometría cíclica de (a) capacitor ideal de doble capa, (b) pseudocapacitor y (c) capacitor resistivo, I_c =corriente capacitiva [149].

Teóricamente, para un capacitor de doble capa ideal (Figura 72a), el flujo de corriente se invierte inmediatamente al invertir el potencial produciendo una curva rectangular, con una corriente independiente del potencial del electrodo, para capacitores de doble capa con pérdidas resistivas, la curva cambia a un paralelogramo (Figura 72c). Por otro lado, para los pseudocapacitores, la carga eléctrica almacenada en el capacitor depende en gran medida del potencial y se producen picos redox como se ve en la Figura 72b. A partir de estas curvas, se puede evaluar la capacitancia [9].

C.2. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una técnica que se utiliza también para medir la capacitancia de un material. Ésta técnica se utilizó para medir el desempeño

electroquímico del dispositivo ya ensamblado, se aplica una densidad de corriente constante y se mide el potencial con respecto al tiempo. En general, el dispositivo se carga a un potencial preestablecido y luego se monitorea el proceso de descarga para evaluar la capacitancia [9].

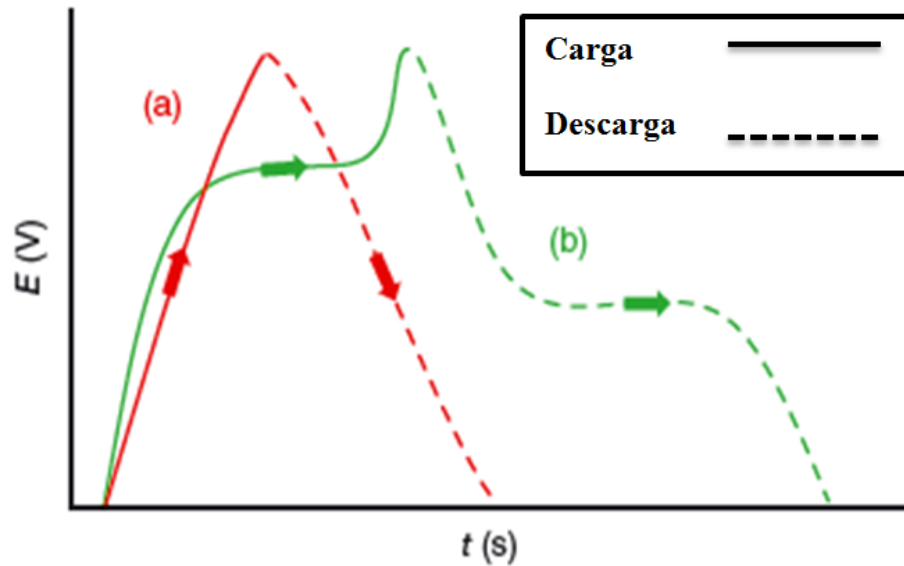


Figura 73. Curvas de cronopotenciometría para materiales de doble capa (a) y para materiales pseudocapacitivos (b) [9].

De la Figura 73, se puede ver que, de forma similar a las curvas de voltamperometría cíclica, los dos tipos de CEs demuestran respuestas diferentes en la cronopotenciometría. Los materiales de doble capa se cargan y descargan linealmente, mientras que los materiales pseudocapacitivos no, esto se debe a las reacciones redox que presentan.

Para calcular la capacitancia específica de ambos CEs se emplea la ecuación 8 sin tomar en cuenta la pendiente [9] [124]:

$$C = \frac{(\Delta t)(I)}{\Delta V} \quad (8)$$

Donde Δt es el tiempo de descarga total, I es la corriente aplicada y ΔV la diferencia de potencial en la fase de descarga.

C.3. Estabilidad del ciclo

Los CEs de uso comercial son bien reconocidos por poseer buena estabilidad cíclica, pueden operar eficazmente incluso después de medio millón de ciclos. Por lo regular se realizan pruebas entre 1000 y 10,000 ciclos para evaluar la durabilidad del ciclo del electrodo. Un ciclo completo conforma un ciclo de carga y uno descarga a una corriente constante. Para éste análisis se emplea la técnica de cronopotenciometría [9].

Cuando se somete un CE a muchas pruebas de ciclado, se empiezan a degradar los electrodos y se induce la corrosión en los componentes de la celda, lo que resulta en una reducción de la capacitancia. Por lo tanto, comparar los rendimientos inicial y el final de las pruebas de ciclado nos anticipa de cómo funcionará el capacitor en una aplicación real. Además es importante saber que el tipo de material del CE también tiene que ver con la cantidad de ciclos que soporta [9] [125].

Bibliografía

1. BV, Shell International. Escenarios energéticos Shell. Carel van Bylandtlaan 16 2596 HR The Hague, The Netherlands : s.n., 2008.
2. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. Veronica Augustyn, Patrice Simon and Bruce Dunn. 1597, s.l. : Energy & Environmental Science, 2014, Vol. 7. DOI:10.1039/c3ee44164d.
3. Materials for electrochemical capacitors. Simon P, Gogotsi Y. Nat. Mater. 2008, Vol. 7, págs. 845-854.
4. Shi. S, Xu C., Yang C., Li J., Du H., Li B., Kang. F. s.l. : Particuology, 2013, Vol. 11, págs. 371-377.
5. Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. Long J. W., Bélanger D., Brousse T., Sugimoto W., Sassin M.B. s.l. : Crosnier O. MRS Butellin, 2011, Vol. 36, págs. 513-522.
6. Synthesis and Reactivity in Inorganic. Lucio-Porto R., Gómez I. s.l. : Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, 2012, Vol. 42, págs. 833-838.
7. Smart wearable systems: Current status and future challenges. Marie Chan, Daniel Estève, Jean-Yves Fourniols, Christophe Escriba, Eric Campo. s.l. : El Sevier, 2012, Artificial Intelligence in Medicine, Vol. 56, págs. 137-156.
8. Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics. Kristy Jost, Daniel Stenger, Carlos R. Perez, John K. McDonough, Keryn Lian, Yuri Gogotsi and Genevieve Dion. s.l. : Energy & Environmental Science, 2013. DOI: 10.1039/c3ee40515j.
9. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. Brian Kihun Kim, Serubbable Sy, Aiping Yu, and Jinjun Zhang. s.l. : Handbook of Clean Energy Systems, 2015.
10. Tosaka. Electric double-layer capacitor. commonswiki. [En línea] 2008. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electric_double-layer_capacitor_\(2_models\)_-1_NT.PNG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electric_double-layer_capacitor_(2_models)_-1_NT.PNG).
11. B.E., Conway. Electrochemical Supercapacitors Fundamentals and Technological Applications. Nueva York : s.n., 1999.
12. Pseudocapacitors for Energy Storage. Venkataraman, Anuradha. Portland : Dissertations and Theses, 2015. 10.15760/etd.2483.
13. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. Yonggang Wang, Yanfang Song and Yongyao Xia. s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2016.
14. Vidanes, Laura Garvín. Electroodos de carbón activo para la fabricación de Supercondensadores. 2010.

15. WordPress. Physics and Radio-Electronics (A journey of ideas). [En línea] <http://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/passive-components/capacitors/supercapacitor.html>.
16. Rodriguez-Achach, Manuel. WILL SUPERCAPACITORS EVER REPLACE BATTERIES? [En línea] January de 2017. <https://hackaday.com/2017/01/19/will-supercapacitors-ever-replace-batteries/>.
17. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Zhang, LL y Zhao. s.l. : Chemical Society Reviews, 2009, Vol. 38, págs. 2520–2531.
18. Electrochemical supercapacitors, in Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion (eds R.S. Liu , Z. Lei , X. Sun , H. Liu , and J. Zhang) (eds). Yu, A. , Davies, A. , and Chen, Z. s.l. : Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
19. Materials for electrochemical capacitors. Simon, P. and Gogotsi, Y. s.l. : Nature Materials, 2008, Vol. 7, págs. 845–854.
20. Marin S. Halper, James C. Ellenbogen. Supercapacitors: A Brief Overview. [En línea] March de 2006. WWW: <http://www.mitre.org/tech/nanotech>.
21. Electrochemical capacitance of Co₃O₄ nanowire arrays supported on nickel foam. Gao, Y.Y. , Chen, S.L. , Cao, D.X. s.l. : Journal of Power Sources, 2010, Vol. 195 (6), págs. 1757–1760.
22. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. Yuan, C.Z. , Zhang, X.G. , Su, L.H. s.l. : Journal of Materials Chemistry, 2009, Vol. 19 (32), págs. 5772–5777.
23. Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor. Kim, B.K. , Chabot, V. , and Yu, A. s.l. : Electrochimica Acta, 2013, Vol. 109, págs. 370–380.
24. Substrate dependent self-organization of mesoporous cobalt oxide nanowires with remarkable pseudocapitance. Rakhi, R.B. , Chen, W. , Cha, D.Y. , and Alshareef. s.l. : Nano Letters, 2012, Vol. 12 (5), págs. 2559–2567.
25. Self-assembled manganese dioxide nanowires as electrode materials for electrochemical capacitors. Chin, S.F. , Pang, S.C. , and Anderson. s.l. : Materials Letters, 2010, Vol. 64 (24), págs. 2670–2672.
26. Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and template-free method for high performance supercapacitors. Lee, J.W. , Ahn, T. , Kim, J.H. s.l. : Electrochimica Acta, 2011, Vol. 56 (13), págs. 4849–4857.
27. Interconnected V₂O₅ nanoporous network for high-performance supercapacitors. Saravanakumar, B, Purushothaman, K.K, and Muralidharan, G. s.l. : ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, Vol. 4 (9), págs. 4484–4490.

28. Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials. Enrique Herrero, † Lisa J. Buller, and Héctor D. Abruña. New York : National Science Foundation, the Office of Naval Research, the Cornell Center for Materials Research, 2001. DOI: 10.1021/cr9600363.
29. Gonzalez, Raúl. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE LA ENERGÍA EÓLICA YA EN USO. twenergy. [En línea] 30 de Abril de 2012. <https://twenergy.com/a/sistemas-de-almacenamiento-de-la-energia-eolica-ya-en-uso-530>.
30. spectrum, IEEE. Autoevolution. [En línea] 8 de Julio de 2016. [Citado el: 19 de Octubre de 2017.] <https://spectrum.ieee.org/semiconductors/materials/supercapacitors-reach-into-ev-and-iot-applications>.
31. Jamil Kawa, Nick Powers. Arrow Electronics. [En línea] 8 de Enero de 2016. [Citado el: 19 de Octubre de 2017.] <https://www.arrow.com/es-mx/research-and-events/articles/batteries-need-supercapacitors-for-modern-electronics>.
32. Material Characterization and Electrochemical Performance of Hydrous Manganese Oxide Electrodes for Use in Electrochemical Pseudocapacitors. Tsai, Jeng-Kuei Chang and Wen-Ta. 10, s.l. : Journal of The Electrochemical Society, 2003, Vol. 150, págs. A1333-A1338.
33. Electrochemical performance in alkaline and neutral electrolytes of a manganese phosphate material possessing a broad potential window. Xue-Jing Ma, Wei-Bin Zhang, Ling-Bi Kong, Yong-Chun Luo and Long Kang. s.l. : Royal Society of Chemistry, 2016, Vol. 6, págs. 40077-40085.
34. High capacitive amorphous barium nickel phosphate nanofibers for electrochemical energy storage. Teng Wang, Qingli Hao, Jinzhang Liu, Jiachang Zhao, John Bell and Hongxia Wang. s.l. : Royal Society of Chemistry, 2016, Vol. 6, págs. 45986-45992.
35. Synthesis of manganese phosphate hybrid nanoflowers by collagen-templated biomineralization. Jean Claude Munyemana, Huixia He, Shenglong Ding, Jie Yin, Pinxian Xi and Jianxi Xiao. s.l. : Royal Society of Chemistry, 2018, Vol. 8, págs. 2708-2713.
36. Ternary Hybrids of Amorphous Nickel Hydroxide–Carbon Nanotube–Conducting Polymer for Supercapacitors with High Energy Density, Excellent Rate Capability, and Long Cycle Life. Wenchao Jiang, Dingshan Yu, Quiang Zhang, Kunli Goh, Li Wei, Yili Yong, Rongrong Jiang, Jun Wei, Yuan Chen. s.l. : Advanced Functional Materials, 2015, Vol. 25, págs. 1063–1073.
37. Flexible Asymmetric Supercapacitors Based upon Co₉S₈ Nanorod//Co₃O₄@RuO₂ Nanosheet Arrays on Carbon Cloth. Jing Xu,

- Qiufan Wang, Xiaowei Wang, Qingyi Xiang, Bo Liang, Di Chen, and Guozhen Shen. *s.l.* : ACS Nano, 2013, Vol. 7, págs. 5453–5462.
38. Cobalt phosphite microarchitectures assembled by ultralong nanoribbons and their application as effective electrochemical capacitor electrode materials. Huan Pang, Yuanying Liu, Juan Li, Yahui Ma, Guochang Li, Yaning Ai, Jing Chen, Jiangshan Zhang and Honghe Zheng. *s.l.* : Nanoscale, 2013, Vol. 5, págs. 503-507.
 39. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. Changzhou Yuan, Xiaogang Zhang, Linhao Su, Bo Gao and Laifa Shen. *s.l.* : Journal of Materials Chemistry, 2009, Vol. 19, págs. 5772-5777 .
 40. Hydrothermal synthesis of manganese phosphate/graphene foam composite for electrochemical supercapacitor applications. Abdulmajid Abdallah Mirghni, Moshawe Jack Madito, Tshifhiwa Moureen Masikhwa, Kabir O. Oyedotun, Abdulhakeem Bello, Ncholu Manyala. *s.l.* : Elsevier, 2017, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 494, págs. 325-337.
 41. 2D Vanadium Doped Manganese Dioxides Nanosheets for Pseudocapacitive Energy Storage. Z. M. Hu, X. Xiao, L. Huang, C. Chen, T. Q. Li, T. C. Su, X. F. Cheng, L. Miao, Y. R. Zhang and J. Zhou. *s.l.* : Nanoscale, 2015, Vol. 7.
 42. Low-Cost High-Performance Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on MnO₂ Nanowires and Fe₂O₃ Nanotubes. Peihua Yang, Yong Ding, Ziyin Lin, Zhongwei Chen, Yuzhi Li, Pengfei Qiang, Masood Ebrahimi, Wenjie Mai, Ching Ping Wong, and Zhong Lin Wang. *s.l.* : Nano Letters, 2014, Vol. 14.
 43. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. Ye Shi, Lele Peng, Yu Ding, Yu Zhao and Guihua Yu. *s.l.* : Chemical Society Reviews, 2015, Vol. 44.
 44. High-Performance All-Solid-State Supercapacitor Based on the Assembly of Graphene and Manganese (II) Phosphate Nanosheets. Chao Yang, Lei Dong, Zhongxin Chen, and Hongbin Lu. *s.l.* : Physical Chemistry, 2014.
 45. A novel modification of manganese orthophosphate Mn₃(PO₄)₂. Werner Massa, Olga V Yakubovich, Olga V Dimitrova. *s.l.* : Elsevier Masson, 2005, Solid state sciences, Vol. 7, págs. 950-956.
 46. Hydrated manganese(II) phosphate (Mn₃(PO₄)₂·3H₂O) as a water oxidation catalyst. Jin K, Park J, Lee J, Yang KD, Pradhan GK, Sim U, Jeong D, Jang HL, Park S, Kim D, Sung NE, Kim SH, Han S, Nam KT. *s.l.* : American Chemical Society, 2014, Vol. 136, págs. 7435-7443. DOI: 10.1021/ja5026529.

47. Understanding the stability of MnPO₄. Yiqing Huang, Jin Fang, Fredrick Omenya, Martin O'Shea, Natasha A. Chernova, RuiBo Zhang, Qi Wang, Nicholas F. Quackenbush, Louis F. J. Piper, David O. Scanlon and M. Stanley Whittingham. s.l. : Royal Society of Chemistry, 2014, Vol. 2, págs. 12827-12834 .
48. Synthesis of Nano-LiMnPO₄ from MnPO₄·H₂O prepared by Mechanochemistry. Li Wang, Wenting Sun, Xiangming He, Jianjun Li, Changyin Jiang. s.l. : International Journal Electrochemical Science, 2011, págs. 2022-2030.
49. A Hybrid Open-Framework Structure Containing Different Manganese Phosphate Chains as Its Building Blocks. Lindong Luan, Hejun Ding, Meng Yang, Zhien Lin, and Hui Huang. s.l. : Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 54, págs. 19-21. DOI: 10.1021/ic502601s.
50. Positive electrode materials for lithium batteries based on VOPO₄. Dupre N, Gaubicher J, Le Mercier T, Wallez G, Angenault J, Quarton M. 2001, Vol. 140, págs. 209-221.
51. Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors. Changzheng Wu, Xiuli Lu, Lele Peng, Kun Xu, Xu Peng, Jianliu Huang, Guihua Yu. Yi Xie. s.l. : Nature Communications, 2013, Vol. 4.
52. Fosfatos Mn₅(HPO₄)₂(PO₄)₂·4H₂O y Ba(MnPO₄)₂·H₂O. CAPÍTULO III FOSFATOS DE MANGANESO. [En línea]
53. Martínez, Abraham Hernández. Síntesis de GdPO₄ dopado con Eu³⁺ por el método hidrotermal. 2013.
54. Facile fabrication of manganese phosphate nanosheets for supercapacitor applications. Yan-Hua Dai, Ling-Bin Kong, Kun Yan, Ming Shi, Yong-Chun Luo, Long Kang. s.l. : Springer, 2016, Vol. 22.
55. Los tejidos inteligentes y el desarrollo tecnológico de la industria textil. Martín, Javier Ramón Sánchez. s.l. : Fundación Técnica Industrial, Marzo-Abril de 2007, Vol. 268.
56. VivoSense. VivoSense. LifeShirt. [En línea] <https://www.vivosense.com/portfolio/lifeshirt/>.
57. Wearable energy-dense and power-dense supercapacitor yarns enabled by scalable graphene-metallic textile composite electrodes. Libin Liu, You Yu, Casey Yan, Kan Li & Zijian Zheng. s.l. : nature communications, 2015, Vol. 6, pág. 7260.
58. Stretchable, porous, and conductive energy textiles. Liangbing Hu, Mauro Pasta, Fabio La Mantia, LiFeng Cui, Sangmoo Jeong, Heather Dawn

- Deshazer, Jang Wook Choi, Seung Min Han, and Yi Cui. 2, s.l. : Nano Letters, 2010, Vol. 10, págs. 708-714.
59. Aqueous Supercapacitors on Conductive Cotton. Mauro Pasta, Fabio La Mantia, Liangbing Hu, Heather Dawn Deshazer, Yi Cui. 6, s.l. : Nano Research, 2010, Vol. 3, págs. 452–458.
 60. Textile energy storage in perspective. Kristy Jost, Genevieve Dion and Yury Gogotsi. s.l. : Journal of Materials Chemistry A, 2014, Vol. 2, págs. 10776-10787.
 61. Towards Textile Energy Storage from Cotton T-Shirts. Li, Lihong Bao and Xiaodong. s.l. : Advanced Materials , 2012, Vol. 24, págs. 3246–3252.
 62. Ultrafast charge and discharge bistructured yarn supercapacitors for textiles and microdevices. Jae Ah Lee, Min Kyoon Shin, Shi Hyeong Kim, Hyun U. Cho, Geoffrey M. Spinks, Gordon G. Wallace, Márcio D. Lima, Xavier Lepró, Mikhail E. Kozlov, Ray H. Baughman and Seon Jeong Kim. s.l. : Nature Communications, 2013, Vol. 4, pág. 1970.
 63. Carbon coated textiles for flexible energy storage. Kristy Jost, Carlos R. Perez, John K. McDonough, Volker Presser, Min Heon, Genevieve Dion and Yury Gogotsi. s.l. : Energy and Environmental Science, 2011, Vol. 4, págs. 5060–5067 .
 64. Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics. Kristy Jost, Daniel Stenger, Carlos R. Perez, John K. McDonough, Keryn Lian, Yury Gogotsi and Genevieve Dion. 9, s.l. : Energy and Environmental Science, 2013, Vol. 6, págs. 2698-2705 .
 65. Flexible and conductive nanocomposite electrode based on graphene sheets and cotton cloth for supercapacitor. Wen-wen Liu, Xing-bin Yan, Jun-wei Lang, Chao Peng and Qun-ji-Xue. s.l. : Journal of Materials Chemistry, 2012, Vol. 22, págs. 17245-17253 .
 66. Large-Area Flexible Core–Shell Graphene/Porous Carbon Woven Fabric Films for Fiber Supercapacitor Electrodes. Xiao Li, Xiaobei Zang, Zhen Li, Xin Ming Li, Peixu Li, Pengzhan Sun, Xiao Lee, Rujing Zhang, Zhenghong Huang, Kunlin Wang, Dehai Wu, Feiyu Kang, Hongwei Zhu. 38, s.l. : Advanced Functional Materials, 2013, Vol. 23, págs. 4862-4869.
 67. Solution-Processed Graphene/MnO₂ Nanostructured Textiles for High-Performance Electrochemical Capacitors. Guihua Yu, Liangbing Hu, Michael Vosgueritchian, Huiliang Wang, Xing Xie, James R. McDonough, Xu Cui, Yi Cui and Zhenan Bao. 7, s.l. : Nano Letters, 2011, Vol. 11, págs. 2905–2911.
 68. Textile electrodes woven by carbon nanotube–graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors. Huhu Cheng, Zelin Dong, Chuangang Hu,

- Yang Zhao, Yue Hu, Liangti Qu, Nan Chen and Liming Dai. 8, s.l. : *Nanoscale*, 2013, Vol. 5, págs. 3428-3434 .
69. Flexible Zn₂SnO₄/MnO₂ Core/Shell Nanocable–Carbon Microfiber Hybrid Composites for High-Performance Supercapacitor Electrodes. Lihong Bao, Jianfeng Zang, and Xiaodong Li. 3, s.l. : *Nano Letters*, 2011, Vol. 11, págs. 1215–1220.
70. WO_{3-x}@ Au@ MnO₂ Core–Shell Nanowires on Carbon Fabric for High-Performance Flexible Supercapacitors. Xihong Lu, Teng Zhai, Xianghui Zhang, Yongqi Shen, Longyan Yuan, Bin Hu, Li Gong, Jian Chen, Yihua Gao, Jun Zhou, Yexiang Tong, Zhong Lin Wang. 7, s.l. : *Advanced materials*, 2012, Vol. 24, págs. 938-944.
71. Hydrogenated ZnO core-shell nanocables for flexible supercapacitors and self-powered systems. Peihua Yang, Xu Xiao, Yuzhi Li, Yong Ding, Pengfei Qiang, Xinghua Tan, Wenjie Mai, Ziyin Lin, Wenzhuo Wu, Tianqi Li, Huanyu Jin, Pengyi Liu, Jun Zhou, Ching Ping Wong and Zhong Lin Wang. 3, s.l. : *ACS Nano*, 2013, Vol. 7, págs. 2617–2626.
72. Highly stretchable alkaline batteries based on an embedded conductive fabric. Abhinav M. Gaikwad, Alla M. Zamarayeva , Jamesley Rousseau , Howie Chu, Irving Derin , and Daniel A Steingart. 37, s.l. : *Advanced Materials*, 2012, Vol. 24, págs. 5071–5076.
73. Lithium-Ion Textile Batteries with Large Areal Mass Loading. Liangbing Hu, Fabio La Mantia , Hui Wu , Xing Xie , James McDonough , Mauro Pasta and Yi Cui. 6, s.l. : *Advanced Energy Materials*, 2011, Vol. 1, págs. 1012–1017.
74. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors. Xu Peng, Lele Peng, Changzheng Wu and Yi Xie. 10, s.l. : *Chemical Society Reviews*, 2014, Vol. 43, págs. 3207-3812.
75. Dynamic and Galvanic Stability of Stretchable Supercapacitors. Xin Li, Taoli Gu, and Bingqing Wei. 12, s.l. : *NanoLetters*, 2012, Vol. 12, págs. 6366–6371.
76. Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles. Cui, Liangbing Hu and Yi. s.l. : *Energy and Environmental Science*, 2012, Vol. 5, págs. 6423-6435.
77. Facilitated Ion Transport in All-Solid-State Flexible Supercapacitors. Bong Gill Choi, Jinkee Hong, Won Hi Hong, Paula T. Hammond, and HoSeok Park. 9, 2011, Vol. 5, págs. 7205–7213.
78. Graphene–Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. Zhe Weng, Yang Su , Da-Wei Wang , Feng Li , Jinhong Du , and Hui-Ming Cheng. s.l. : *Materials Views*, 2011, Vol. 1, págs. 917-922.

79. Natural Fiber Welded Electrode Yarns for Knittable Textile Supercapacitors. Kristy Jost, David P. Durkin, Luke M. Haverhols, E. Kathryn Brown, Matthew Langenstein, Hugh C. De Long, Paul C. Trulove, Yury Gogotsi, and Genevieve Dion. s.l. : Advanced Energy Materials, 2014.
80. Textile-Based Electrochemical Energy Storage Devices. Qiyao Huang, Dongrui Wang, and Zijian Zheng. s.l. : Advanced Energy Materials, 2016.
81. Stretchable, weavable coiled carbon nanotube/MnO₂/polymer fiber solid-state supercapacitors. Changsoon Choi, Shi Hyeong Kim, Hyeong Jun Sim, Jae Ah Lee, A Young Choi, Youn Tae Kim, Xavier Lepró, Geoffrey M. Spinks, Ray H. Baughman, and Seon Jeong Kim. s.l. : Scientific Reports, 2015, Vol. 5, pág. 9387.
82. From industrially weavable and knittable highly conductive yarns to large wearable energy storage textiles. Yan Huang, Hong Hu, Yang Huang, Minshen Zhu, Wenjun Meng, Chang Liu, Zengxia Pei, Chonglei Hao, Zuankai Wang, Chunyi Zhi. 5, s.l. : American Chemical Society, 2015, Vol. 9, págs. 4766-4775.
83. Designing one-dimensional supercapacitors in a strip shape for high performance energy storage fabrics. Xunliang Cheng, Xin Fang, Peining Chen, Seok-Gwang Doo, In Hyuk Son, Xianliang Huang, Ye Zhang, Wei Weng, Zhitao Zhang, Jue Deng, Xuemei Sun and Huisheng Peng. s.l. : Journal of Materials Chemistry A, 2015, Vol. 3, págs. 19304-19309.
84. Cable-type supercapacitors of three-dimensional cotton thread based multi-grade nanostructures for wearable energy storage. Nishuang Liu, Wenzhen Ma , Jiayou Tao , Xianghui Zhang , Jun Su , Luying Li, Congxing Yang , Yihua Gao , Dmitri Golberg , and Yoshio Bando. 35, s.l. : Advanced Materials, 2013, Vol. 25, págs. 4925-4931.
85. Electrochromic Fiber-Shaped Supercapacitors. Xuli Chen, Huijuan Lin , Jue Deng , Ye Zhang , Xuemei Sun , Peining Chen , Xin Fang, Zhitao Zhang , Guozhen Guan and Huisheng Peng. 48, s.l. : Advanced Materials, 2014, Vol. 26, págs. 8126-8132.
86. A new nanofiber fabrication technique based on coaxial electrospinning. Ho-Wang Tong, Xin Zhang, Min Wang. s.l. : Materials Letters, 2012, Vol. 66, págs. 257-260.
87. ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS. Lina Marcela Duque Sánchez, Leonardo Rodríguez, Marcos López. 1, s.l. : Revista Iberoamericana de Polímeros, 2013, Vol. 14.
88. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S.

- Ramakrishna. s.l. : Elsevier, 2003, Composites Science and Technology , Vol. 63, págs. 2223-2253.
89. Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering. Wan-Ju Li, Cato T. Laurencin, Edward J. Caterson, Rocky S. Tuan, Frank K. Ko. s.l. : Journal of Biomedical Materials Research, 2002, Vol. 60, págs. 613-621.
 90. Nano-fibrous scaffolds for tissue engineering. Smith LA, Ma PX. s.l. : Elsevier, 2004, Vol. 39, págs. 125-131.
 91. Novel fabricated matrix via electrospinning for tissue engineering. Myung-Seob Khil, Shanta Raj Bhattarai, Hak-Yong Kim, Sung-Zoo Kim, Keun-Hyung Lee. 1, s.l. : Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2005, Vol. 72, págs. 117-124.
 92. Potential of Nanofiber Matrix as Tissue-Engineering Scaffolds. Ma Z, Kotaki M, Inai R, Ramakrishna S. 1/2, s.l. : TISSUE ENGINEERING, 2005, Vol. 11.
 93. Electrospun silk-BMP-2 scaffolds for bone tissue engineering. Chunmei Lia, Charu Vepari, Hyoung-Joon Jin, Hyeon Joo Kim, David L. Kaplan. 16, s.l. : Elsevier, 2006, Vol. 27, págs. 3115-3124.
 94. A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibers for controlled release of bioactive agents. Hongliang Jiang, Yingqian Hu, Yan Li, Pengcheng Zhao, Kangjie Zha, Weiliam Chen. s.l. : Elsevier, 2005, Vol. 108, págs. 237 – 243.
 95. Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics. R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner and J. H. Wendorff. 2-3, s.l. : Polymers for Advanced Technologies, 2005, Vol. 16, págs. 276–282.
 96. Recent advances in polymer nanofibers. Jayaraman K, Kotaki M, Zhang Y, Mo X, Ramakrishna S. s.l. : Journal of Nanoscience and Nanotechnology., 2004, Vol. 4, págs. 52-65.
 97. Fabrication and Application of Nanofibrous Scaffolds in Tissue Engineering. Wan-Ju Li, and Rocky S. Tuan. s.l. : Current Protocols in Cell Biology, 2009.
 98. Electrospun biocomposite nanofibrous patch for cardiac tissue engineering. Molamma P Prabhakaran, Dan Kai, Laleh Ghasemi-Mobarakeh and Seeram Ramakrishna. 5, s.l. : Biomedical Materials, 2011, Vol. 6, pág. 055001.
 99. Electrospun protein fibers as matrices for tissue engineering. Mengyan Li, Mark J. Mondrinos, Milind R. Gandhi, Frank K. Ko, Anthony S. Weiss, Peter I. Lelkes. 30, s.l. : Elsevier, 2005, Vol. 26, págs. 5999–6008.
 100. Natural and Genetically Engineered Proteins for Tissue Engineering. Sílvia Gomes, Isabel B. Leonor, João F. Manó, Rui L. Reis, David L.

- Kaplan. 1, s.l. : Elsevier, 2012, Progress in Polymer Science, Vol. 37, págs. 1-17.
101. Progress in the field of electrospinning for tissue engineering applications. Seema Agarwal, Joachim H. Wendorff, and Andreas Greiner. s.l. : Advanced Materials , 2009, Vol. 21, págs. 3343–3351.
 102. Synthetic biomaterials as instructive extracellular microenvironments for morphogenesis in tissue engineering. Hubbell, M. P. Lutolf and J.A. 1, s.l. : Nature Biotechnology, 2005, Vol. 23, págs. 47-55.
 103. Structure and morphology of small diameter electrospun aramid fibers. Reneker, Gokul Srinivasan & Darrell H. 2, s.l. : Polymer International, 1995, Vol. 36, págs. 195-201 .
 104. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. Chao-Hua Xue, Jia Chen, Wei Yin, Shun-Tian Jia, Jian-Zhong Ma. s.l. : Elsevier, 2012, Applied Surface Science, Vol. 258, págs. 2468–2472.
 105. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. Travis J. Sill, Horst A. von Recum. 13, s.l. : Elsevier, 2008, Biomaterials, Vol. 29, págs. 1989-2006.
 106. The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine. S.Y. Chew, Y. Wen, Y. Dzenis and K. W. Leong. 36, s.l. : Current pharmaceutical design, 2006, Vol. 12, págs. 4751-4770.
 107. D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. Properties of Polymers. s.l. : Elsevier.
 108. Study on the mechanism of nylon 6,6 dissolving process using CaCl₂/MeOH as the solvent. Benhui, SUN. 1, s.l. : Chinese Journal of Polymer Science, 1994, Vol. 12.
 109. Electrospinning and Characterization of Polyamide 66 Nanofibers With Different Molecular Weights. Lilia Muller Guerrini, Marcia Cristina Branciforti, Thomas Canova, Rosario Elida Suman Bretas. 2, 2009, Vol. 12, págs. 181-190.
 110. Polymer–Inorganic Core–Shell Nanofibers by Electrospinning and Atomic Layer Deposition: Flexible Nylon–ZnO Core–Shell Nanofiber Mats and Their Photocatalytic Activity. Fatma Kayaci, Cagla Ozgit-Akgun, Inci Donmez, Necmi Biyikli, and Tamer Uyar. s.l. : Applied Materials and Interfaces, 2012, Vol. 4, págs. 6185–6194.
 111. Hydrophilic nylon 6,6 nanofibers supported thin film composite membranes for engineered osmosis. Liwei Huang, Jeffrey R. McCutcheon. s.l. : Journal of Membrane Science, 2014, Vol. 457, págs. 162-169.

112. Formation of Nylon Particles and Fibers Using Precipitation with a Compressed Antisolvent. YoonKook Park, Christine W. Curtis, and Christopher B. Roberts. s.l. : American Chemical Society, 2002, Vol. 41, págs. 1504-1510.
113. Carbon Nanotubes-Adsorbed Electrospun PA66 Nanofiber Bundles with Improved Conductivity and Robust Flexibility. Xiaoyang Guan, Guoqiang Zheng, Kun Dai, Chuntai Liu, Xingru Yan, Changyu Shen, and Zhanhu Guo. s.l. : Applied Materials and Interfaces, 2016, Vol. 8, pág. 14150–14159.
114. Fité, DR.F. J. Carrión. MATERIALS PEL DISSENY DE PRODUCTES TÈXTILS: POLIAMIDA. [En línea] https://ocw.upc.edu/sites/all/modules/ocw/estadistiques/download.php?file=320076/2014/1/54816/poliamida_word-5467.pdf.
115. Douglas A. Skoog, F. James Holler and Timothy A. Nieman. Principios de Análisis Instrumental. s.l. : McGRAW-HILL/Interamericana de España, S.A. U. 0-03-002078-6.
116. Cepeda, Rodolfo Salas. Estudio de Materiales Nanométricos con Microscopio Electrónico de Barrido SEM. [En línea] Agosto de 2014. [Citado el: 15 de Octubre de 2017.] <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/216/1/Tesis%20Rodolfo%20Salas%20Cepeda.pdf>.
117. USO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) EN EL ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO. Teresa M. Piqué, Analía Vázquez. 2, 2012, CONCRETO Y CEMENTO. INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO., Vol. 3, págs. 62-71.
118. iesmat. [En línea] <http://www.iesmat.com/contact.htm>.
119. Valencia, Natic Perez. es.scribd.com. Metodo BET. [En línea] <https://es.scribd.com/doc/291366047/Metodo-BET>.
120. Torres, Reynaldo Hiracheta. Desarrollo De Micro-supercapacitores Flexibles por Impresión en 3D Basados en Fosfato de Vanadio Nanoestructurado. 2018.
121. A measurement method for determination of dc internal resistance of batteries and supercapacitors. Shuhong Zhao, Feng Wu, Liuxiang Yang, Lijun Gao, Andrew F. Burke. s.l. : Electrochemical Communications, 2010, Vol. 12, págs. 242-245.
122. Principles and applications of electrochemical capacitors. Carlen, R. Kötz and M. s.l. : Electrochimica Acta , 2000, Vol. 45, págs. 2483-2498.

123. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. Stoller, M.D. and Ruoff, R.S. s.l. : Energy & Environmental Science, 2010, Vol. 3, págs. 1294–1301.
124. Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor. . Kim, B.K. , Chabot, V. , and Yu, A. s.l. : Electrochimica Acta, 2013, Vol. 109, págs. 370–380.
125. High-Performance Nanostructured Supercapacitors on a Sponge. Wei Chen, R. B. Rakhi, Liangbing Hu, Xing Xie, Yi Cui, and H. N. Alshareef. 12, s.l. : Nano Letters, 2011, Vol. 11, págs. 5165-5172.
126. A novel modification of manganese orthophosphate Mn₃(PO₄)₂. Werner Massa, Olga V. Yakubovich, Olga V. Dimitrova. s.l. : Elsevier, 2005, Vol. 7, págs. 950–956.
127. Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides. E. Machefaux, T. Brousse, D. Belanger, D. Guyomard. s.l. : Journal of Power Sources, 2007, Vol. 165, págs. 651-655.
128. A simple synthesis and thermal decomposition kinetics of MnHPO₄·H₂O rod-like microparticles obtained by spontaneous precipitation route. Banjong Boonchom, Chanaiporn Danvirutai. 3, s.l. : Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2008, Vol. 10, págs. 492-499.
129. Selective Detection of Cs⁺ in water solutions via One-Step Formation of a New Type of Struvite-Like Phosphate. Lin, Stanislav Ferdov and Zhi. s.l. : Chemistry of Materials, 2010, Vol. 22, págs. 5345-5349.
130. Nanocomposite films based on cellulose acetate/polyethylene glycol/modified montmorillonite as nontoxic active packaging material. Nayan Ranjan Saha, Gunjan Sarkar, Indranil Roy, Amartya Bhattacharyya, Dipak Rana, Gunaseelan Dhanarajan, Rajdeb Banerjee, Ramkrishna Sen, Roshnara Mishra, Dipankar Chattopadhyay. s.l. : Royal Society of Chemistry., 2016.
131. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains. R. G. Snyder, H. L. Strauss, and C. A. Elliger. 26, s.l. : The Journal of Physical Chemistry, 1982, Vol. 86, págs. 5145-5150.
132. Synthesis of Manganese Oxide Nanocompounds for Electrodes in Electrochemical Capacitors. Gómez, R. Lucio-Porto and I. s.l. : Taylor & Francis Group, 2012, Vol. 42, págs. 833-838.
133. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Sixth. New York, Estados Unidos : Wiley John & Sons, Inc., 1998.

134. Synthesis and characterization of nanocrystalline manganese pyrophosphate $Mn_2P_2O_7$. Baitahe, Banjong Boonchom and Rattanaï. s.l. : Materials Letters, 2009, Vol. 63, págs. 2218-2220.
135. Grass blade-like microparticle $MnPO_4 \cdot H_2O$ prepared by a simple precipitation at room temperature. Banjong Boonchom, Rattanaï Baitahe, Zongporn Joungmunkong and Naratip Vittayakorn. s.l. : Powder Technology, 2010, Vol. 203, págs. 310-314.
136. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Sodium Manganese Oxo-Phosphate $Na_2Mn_2O(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Wei Tong, Guan-Guang Xia, Zheng-Rong Tian, Jia Liu, Jun Cai, Steven L. Suib, and Jonathan C. Hanson. 2, s.l. : Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, págs. 615-620.
137. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? Brodd, Martin Winter and Ralph J. 10, s.l. : Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, págs. 4245–4270.
138. IPCC. "Resumen para responsables de políticas", en el Informe especial sobre fuentes de energía renovables y mitigación. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, y : O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner,, 2011.
139. Energía y Educación. [En línea] Asociación Española de la Industria Eléctrica (unesa). [Citado el: 18 de Octubre de 2017.] <https://www.unesa.net/investigar/sabereinvestigar/largoviaje/transportealmacenar.htm>.
140. BECERRIL, ALDO CHRISTIAN ROMERO. SISTEMA HÍBRIDO DE ALMACENAMIENTO. [En línea] 2009. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/2833/romerobecerril.pdf?sequence=1>.
141. Vallecillo, Jesús Manuel Sobrado. [En línea] [Citado el: 15 de Octubre de 2017.] <http://www.uhv.es/sites/pecas/es/ir.htm>.
142. What is Raman Spectroscopy? [En línea] Nanophoton, 2016. <http://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>.
143. howlingpixel.com. Supercapacitores. [En línea] 24 de Octubre de 2017. <https://howlingpixel.com/wiki/Supercapacitor>.
144. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. Veronica Augustyn, Patrice Simon and Bruce Dunn. s.l. : Energy Environmental Science, 2014.
145. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Béguin, Elzbieta Frackowiak and Francois. France : Elsevier Science Ltd./Carbon, 2001, Vol. 39, págs. 937-950.

146. AMADO, IVAN ALDAMA. ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN. MADRID : s.n., 2015.
147. Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Béguin, R. Santamaría. s.l. : Electrochimica Acta, 2007, Vol. 52, págs. 4969-4973.
148. Ionic liquids in supercapacitors. A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini. s.l. : Materials Research Society, 2013, Vol. 38, pág. 554.
149. (ElCap), Wikimedia Commons. Supercapacitor. [En línea]
150. MANUFACTURA. México ya fabrica textiles inteligentes. [En línea] 2017. <http://www.manufactura.mx/industria/2017/06/20/mexico-ya-fabrica-textiles-inteligentes>.
151. Lenntech. [En línea] <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/mn.htm>.
152. Mesoporous zirconium phosphate from yeast biotemplate. Xiuying Tian, Wen He, Jingjie Cui, Xudong Zhang, Weijia Zhou, Shunpu Yan, Xianan Sun, Xiuxiu Han, Shanshan Han and Yuanzheng Yue. s.l. : Elsevier, 2010, Vol. 343, págs. 344-349.
153. Surfactant-Assisted Synthesis of a Mesoporous Form of Zirconium Phosphate with Acidic Properties. José Jiménez-Jiménez, Pedro Maireles-Torres, Pascual Olivera-Pastor, Enrique Rodríguez-Castellón, Antonio Jiménez-López, Deborah J. Jones and Jacques Rozière. s.l. : Advance Materials, 1998, Vol. 10, págs. 812-815.
154. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. Yu Zhang, Jianjian Wang, Jiawen Ren, Xiaohui Liu, Xiangcheng Li, Yinjiang Xia, Guanzhong Lu and Yangin Wang. s.l. : Catalysis Science and Technology, 2012, Vol. 2, págs. 2485-2491 .
155. tuinterfaz.mx. La industria textil en México: Hacia su recuperación. tuinterfaz.mx. [En línea] <https://tuinterfaz.mx/articulos/10/77/la-industria-textil-en-mexico-hacia-su-recuperacion/>.
156. Unidad de Microscopía Electrónica. [En línea] <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.mx/2011/03/fundamentos.html>.
157. Martín Martínez-Ripoll. Cristalografía. Los Rayos X. [En línea] <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>.

158. A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices. Chuizhou Meng, Oren Z. Gall, Pedro P. Irazoqui. 6, s.l. : Biomedical Microdevices, 2013, Vol. 15, págs. 973-983.
159. Next-generation textiles: from embedded supercapacitors to lithium ion batteries. Umair Gulzar, Subrahmanyam Goriparti, Ermanno Miele, Tao Li, Giulia Maidecchi, Andrea Toma, Francesco De Angelis, Claudio Capiglia and Remo Proiettu Zaccaria. s.l. : Journal of Materials Chemistry A, 2016, Vol. 4, pág. 16771.
160. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. Mathieu Toupin, Thierry Brousse, and Daniel Bélanger. 9, s.l. : Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, págs. 3946-3952.
161. Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization. Junhua Jiang, Anthony Kucernak. s.l. : Electrochimica Acta, 2002, Vol. 47, págs. 2381-2386.