



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Desarrollo de Materiales Nanoestructurados Basados en Óxidos de Manganeso con Uso Potencial en Electrodo para Dispositivos de Almacenamiento de Energía

Development of Nanostructured Materials Based on Manganese Oxides with Potential Use in Electrodes for Energy Storage Devices

Diego Reinaldo Guerrero González

Ingeniero Químico

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia

2011

Desarrollo de Materiales Nanoestructurados Basados en Óxidos de Manganeso con Uso Potencial en Electrodos para Dispositivos de Almacenamiento de Energía

Diego Reinaldo Guerrero González

Ingeniero Químico

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería-Ingeniería Química

Director:

Químico Ph.D. Oscar Hernán Giraldo Osorio

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos

Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura,

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2011

Agradecimientos

Quiero expresar mis agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y a su Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Al Profesor Oscar H. Giraldo O. director y guía en este proceso de formación integral. Al departamento de Ingeniería Química y a la Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química de esta sede. Al grupo de Investigación Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos, en especial al Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales y a su grupo de trabajo, familia académica e investigativa. Agradezco también al Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Y a los jurados evaluadores de este trabajo: Profesor William Aristizabal (MsC.), Profesor Pedro Arango (MsC.) y Profesor Carlos Ariel Cardona (PhD.) por sus valiosas apreciaciones y tiempo invertido en la discusión, análisis, sugerencias y aprobación de este trabajo de investigación.

Un especial agradecimiento a mi FAMILIA: MIS PADRES: Myriam y Reinaldo, HERMANOS: Neil, Natalia y Ana Lucía y AMIGOS, motor anímico en la perseverancia, búsqueda y entendimiento durante el desarrollo de este trabajo.

Dedicatoria

Dedico este trabajo, el esfuerzo, la perseverancia, la dedicación, el tiempo y los resultados obtenidos a mis padres, en especial a mi papá Reinaldo, quien me acompañó físicamente durante todo el proceso de formación y se alegró por cada logro obtenido e través del tiempo durante todo mi proceso formativo, fue mi guía, mentor, ejemplo intachable y un padre verdaderamente increíble. Gracias papá, ahora te pido que nos acompañes desde allí donde te encuentras. A Reinaldo Guerrero (1957 - 2011).

Resumen

Actualmente, el calentamiento global ha motivado la búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas basadas en el aprovechamiento de las distintas fuentes de energía renovable y limpia. Como una solución promisoría frente a los problemas ambientales generados principalmente por la quema de combustibles fósiles se ha propuesto almacenar parte de la energía generada, lo que motiva el desarrollo de dispositivos de almacenamiento energético con propiedades mejoradas como la capacitancia específica conocidos como *supercapacitores*. En este trabajo, a través de un método de química suave se sintetizó un $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ laminar tratado con rutenio que presenta un uso potencial en electrodos de supercapacitores. La caracterización de los materiales se realizó por medio de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS), análisis de área superficial BET, volumen y tamaño de poro por adsorción de N_2 y voltametría cíclica (VC). A través de VC, se evaluó la capacitancia específica de los materiales obtenidos, usando una configuración de electrodo compuesto modificado de pasta de carbón en forma de pastilla. Un $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fue preparado como patrón de comparación. Su comportamiento electroquímico usando un electrolito suave y neutro se comparó con el de $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenido. Se puede considerar que con la tercera y la sexta parte del rutenio empleado para sintetizar el $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de comparación es posible lograr materiales que presentan una capacitancia específica ligeramente mayor que la mitad del valor logrado por éste, mientras que utilizando 1/13 parte es posible lograr una capacitancia específica algo menor que una cuarta parte de la exhibida por el $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bajo las mismas condiciones experimentales. El desempeño pseudocapacitivo respecto al uso eficiente del rutenio incorporado es cerca de 1.5, 2.8 y 3.7 veces mejor para los $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ intercambiados con rutenio comparados con $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bajo las condiciones experimentales usadas en este estudio, sin usar electrolitos ácidos muy concentrados. Esta investigación puede abrir las puertas a un arreglo alternativo de un material basado en un óxido de manganeso intercambiado con rutenio que tiene una capacitancia específica mejorada respecto a la forma simple de ambos óxidos: de manganeso y de rutenio, bajo las condiciones experimentales usadas en este estudio.

Palabras claves. Óxido de Manganeso, Reacción de Intercambio Iónico, Almacenamiento de Energía. Supercapacitor.

Abstract

Currently, global warming has motivated looking for technological alternatives to reduce power consumption based on using different types and strategies of renewable and clean energy sources. A promising solution to environmental problems by burning fossil fuels consists of storing part of the generated energy mainly from these alternative energy sources. Therefore, recent investigations are being focused on improving of properties as specific capacitance for motivates the development of energy storage devices known as *supercapacitors*. This research presents a laminated – form $\text{MnO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ exchanged with Ruthenium synthesized from a soft chemical method know as Double-Aging Method. $\text{MnO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ exchanged with Ruthenium has a potential use in electrodes for *supercapacitors*. Material characterization was performed applying the techniques as X –ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X – ray (SEM – EDS), BET surface area, pore volume and size through N_2 adsorption and Cyclic Voltammetry (CV). We have evaluated the specific capacitance of our materials by using a carbon paste modified composite electrode configuration in bulk cylindrical pastille form. The $\text{RuO}_x \cdot \text{xH}_2\text{O}$ was synthesized as a comparison material. Its electrochemical behavior using a mild neutral electrolyte was compared with our $\text{MnO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ exchanged with Ruthenium. We can use a third and a sixth part of Ruthenium amount used to synthesize $\text{RuO}_x \cdot \text{xH}_2\text{O}$ and achieve a $\text{MnO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ with Ruthenium incorporated that exhibit a specific capacitance slightly more than its half-specific capacitance. Using a 1/13 part of Ruthenium amount used to synthesize $\text{RuO}_x \cdot \text{xH}_2\text{O}$ is possible to achieve a material based on $\text{MnO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ with a specific capacitance slightly less than a quarter of its specific capacitance, all experiments made under the same experimental conditions. Pseudocapacitive performance regarding the efficient use of incorporated ruthenium into $\text{MnO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ is about 1.5, 2.8 and 3.7 times better than into $\text{RuO}_x \cdot \text{xH}_2\text{O}$, under experimental conditions used in this study: without using highly concentrated acid electrolytes. This research can open the doors to an alternative arrange of a material based on a new Manganese Oxide exchanged with Ruthenium having an improved specific capacitance regarding the simple form of both oxides, under experimental conditions used in this research.

Keywords. *Manganese Oxide, Ionic – exchange reactions, Energy Storage, supercapacitors.*

Contenido

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Marco Teórico..... | 1 |
| 1.1 | Introducción..... | 1 |
| 1.2 | La Exigencia en la Búsqueda de Soluciones Frente a los Problemas Actuales..... | 3 |
| 1.3 | Almacenamiento de Energía como Parte Activa de la Solución. | 3 |
| 1.4 | Los Capacitores Electroquímicos como Dispositivos de Almacenamiento de Energía Promisorios..... | 4 |
| 1.5 | Aplicaciones Actuales de los Capacitores Electroquímicos. | 5 |
| 1.6 | Clasificación de los Supercapacitores..... | 5 |
| 1.7 | Electrodos Basados en Óxidos de Metales: RuO_2 y MnO_2 | 7 |
| 1.7.1 | Los $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como Posible Reemplazo de los $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 13 |
| 1.8 | Electrodos para Supercapacitor Basados en MnO_2 | 14 |
| 1.9 | Los Óxidos de Manganeso y su Desempeño como Material para Electrodo de Supercapacitores. | 14 |
| 1.9.1 | Factores que Influyen en el Comportamiento Capacitivo del Material. | 20 |
| 1.9.2 | Mecanismo de Almacenamiento de Carga de los MnO_x | 22 |
| 1.9.3 | Incremento de la Temperatura y Grado de Hidratación en los MnO_x | 24 |
| 1.9.4 | Ruta de Síntesis Química Redox para la Obtención de MnO_x | 25 |
| 1.10 | Cálculo de la Capacitancia Específica. | 26 |
| 2 | Sección experimental. | 31 |
| 2.1 | Introducción..... | 31 |
| 2.2 | Reactivos y Materiales. | 31 |
| 2.3 | Síntesis del Óxido de Manganeso..... | 32 |
| 2.3.1 | Primera Etapa de Envejecimiento. | 32 |
| 2.3.2 | Segunda Etapa de Envejecimiento. | 32 |
| 2.3.3 | Intercambio Iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 32 |
| 2.4 | Síntesis del Óxido de Rutenio. | 33 |
| 2.5 | Codificación de las Muestras Sintetizadas. | 34 |
| 2.6 | Caracterización de Materiales. | 35 |
| 2.6.1 | Difracción de Rayos X (XRD). | 35 |
| 2.6.2 | Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X. | 36 |
| 2.6.3 | Análisis de Área Superficial, Volumen y Tamaño de Poro por Fisi-sorción de N_2 | 37 |
| 2.6.4 | Voltametría Cíclica. | 38 |
| 3 | Análisis de Resultados y Discusión. | 41 |
| 3.1 | Introducción..... | 41 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| 3.2 | Estructura Cristalina y Composición Química. | 42 |
| 3.2.1 | Primera Etapa de Envejecimiento. | 42 |
| 3.2.2 | Segunda Etapa de Envejecimiento. | 43 |
| 3.2.3 | Etapa de Intercambio Iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 44 |
| 3.3 | Morfología, Área Superficial BET y Naturaleza Porosa. | 56 |
| 3.4 | Voltametría Cíclica. Capacitancia Específica. | 68 |
| 3.4.1 | $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ puro. | 68 |
| 3.4.2 | Rutenio Incorporado en el Óxido de Manganeso. | 69 |
| 3.5 | Esquema del Modelo Propuesto. | 84 |
| 4 | Conclusiones. | 93 |
| 5 | Perspectivas. | 95 |
| Anexo | | 97 |
| 1 | Selección de las Condiciones Experimentales de la Prueba de Voltametría Cíclica. | 97 |
| 1.1 | Elección de la Ventana de Potencial. | 97 |
| 1.1.1 | Comparación Ventanas de Potencial de 0,8V y 1,0V. | 97 |
| 1.1.2 | Comparación Ventanas de Potencial de 1,0V y 1,2V. | 98 |
| 1.2 | Selección de Composición del Electrodo Modificado de Pasta de Carbono. | 99 |
| 1.3 | Selección del Electrolito. | 100 |
| 1.4 | Selección de la Velocidad de Barrido. | 101 |
| Bibliografía | | 103 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA 1-1. Clasificación de los supercapacitores de acuerdo con los materiales empleados para su fabricación. | 6 |
| FIGURA 2-1. Equipo de difracción de rayos X RIGAKU Miniflex II..... | 36 |
| FIGURA 2-2. Microscopio electrónico Jeol JSM 5910LV. | 36 |
| FIGURA 2-3. Analizador de área superficial marca Micromeritics modelo ASAP 2020. | 37 |
| FIGURA 2-4. Equipo BASI Epsilon para pruebas Electroquímicas: voltametría cíclica..... | 38 |
| FIGURA 3-1. Patrón de Difracción de Rayos X de P01..... | 43 |
| FIGURA 3-2. Patrón de Difracción de Rayos X de P02..... | 44 |
| FIGURA 3-3. Áreas en los respectivos materiales donde se realizó el análisis EDS. | 45 |
| FIGURA 3-4. Patrón de Difracción de Rayos X de P03..... | 47 |
| FIGURA 3-5. Diagrama de Difracción de Rayos X de P11..... | 48 |
| FIGURA 3-6. Superposición de los patrones de Difracción de Rayos X de P03. (b). P11. (c). P15..... | 49 |
| FIGURA 3-7. Relación entre la cantidad de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ empleado en las reacciones de intercambio del $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y el % Atómico de Rutenio presente en las muestras obtenidas como resultado. | 51 |
| FIGURA 3-8. Patrón de Difracción de Rayos X de P05..... | 52 |
| FIGURA 3-9. Patrón de Difracción de Rayos X de P06..... | 53 |
| FIGURA 3-10. Diagrama de Difracción de Rayos X de P12..... | 54 |
| FIGURA 3-11. Patrón de Difracción de Rayos X de P19..... | 55 |
| FIGURA 3-12. Patrón de Difracción de Rayos X de P15..... | 55 |
| FIGURA 3-13. Micrografías SEM de P01. (a) 1000x. (b) y (c). 5000x y (d). 10000x..... | 57 |
| FIGURA 3-14. Micrografías SEM P02. (a) 1000x. (b) y (c). 5000x y (d). 10000x. | 58 |
| FIGURA 3-15. Micrografías SEM P03. (a) 1000x, (b) 2000x. (c), (d) y (e). 5000x y (f). 10000x. | 60 |
| FIGURA 3-16. Micrografías SEM seleccionadas de la muestra P05. (a) 500x, (b) y (c). 1000x. (d) 5000x. (e). 10000x y (f). 20000x..... | 61 |
| FIGURA 3-17. Micrografías SEM de P06. (a) 1000x, (b) y (c). 5000x. (d) y (e). 10000x. (f). 20000x. | 63 |
| FIGURA 3-18. Micrografías SEM de P12. (a) 1000x, (b) y (c). 5000x. (d). 10000x..... | 64 |
| FIGURA 3-19. Micrografías SEM de P11. (a) 1000x, (b) y (c). 5000x. (d). 10000x..... | 65 |
| FIGURA 3-20. Micrografías SEM de P15. (a) 1000x, (b). 5000x. (c). y (d). 10000x..... | 66 |
| FIGURA 3-21. Datos de Voltametría Cíclica para P02 (~ 4.98mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w MnOx; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag+. | 68 |
| FIGURA 3-22. Datos de Voltametría Cíclica para P03 (~4.56mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w MnOx; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag+. | 70 |
| FIGURA 3-23. Datos de Voltametría Cíclica para P03 (~5.95mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); composición del electrodo 50% (+/- 1%) w/w MnO _x ; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . (a). velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s. (b). velocidad de barrido de potencial = 2 mV/s. Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 73 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 3-24. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P05 (~3.75mg de material activo). (c). P06 (~3.05mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w MnO _x ; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 74 |
| FIGURA 3-25. Datos de Voltametría Cíclica para P12 (~2.73mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w MnO _x ; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 78 |
| FIGURA 3-26. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P12 (~3.95mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w MnO _x ; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 79 |
| FIGURA 3-27. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P11 (~2.7mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 82 |
| FIGURA 3-28. Datos de Voltametría Cíclica para P11 calentado a 160°C (~2.7mg de material activo). (a). 5mV/s y ventana de potencial = 1.2V. (b). 5mV/s y ventana de potencial = 1.0V. (c). 2mV/s y ventana de potencial = 1.0V. Composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ . El recuadro inserto es una ampliación del eje y (intensidad) para las muestras (b) y (c). | 83 |
| FIGURA 3-29. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 calentado a 160°C (~3.95mg de material activo). (b). P05 calentado a 160°C (~3.85mg de material activo). (c). P06 calentado a 160°C (~3.05mg de material activo) (b). P11 (~2.7mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 83 |
| FIGURA 3-30. XRD tomados al material a medida que se sometió a cada una de las etapas de síntesis. (a). Primera etapa de envejecimiento. (b). Segunda etapa de envejecimiento. (c). Intercambio iónico con RuCl ₃ ·xH ₂ O. (d). Calentamiento a 160°C. | 84 |
| FIGURA 3-31. Seguimiento esquemático de los cambios del material a medida que se sometió a cada una de las etapas de síntesis de acuerdo con los resultados XRD y de acuerdo con las diferentes observaciones realizadas por las distintas técnicas de caracterización empleadas. (a). Primera etapa de envejecimiento. (b). Segunda etapa de envejecimiento. (c). Intercambio iónico con RuCl ₃ ·xH ₂ O. (d). Calentamiento a 160°C. (e). Generación de nano-partículas de óxido de rutenio detectables por XRD debido a procesos de sinterización posteriores cuando el material se sometió a temperaturas mayores que 250°C. | 85 |
| FIGURA 3-32. XRD (a). P03 calcinado a 250°C. (b). P05 calcinado a 250°C. (c). P06 calcinado a 250°C. (d). P11. (e). P13 (P11 calentado a 160°C). (f). P15 (P11 calcinado a 400°C). | 90 |
| FIGURA 1-1. P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 0,8V y 1,0V. Material activo: 4,56mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 30% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 97 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 1-2. P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 1,0V y 1,2V. Material activo: 5,95mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 50% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 98 |
| FIGURA 1-3. (a). 4,56mg (30% en peso de material activo). (b). 5,95mg (50% en peso de material activo). (c). 6,44mg (70% en peso de material activo). Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 99 |
| FIGURA 1-4. (a). Material activo de P03: 5,95mg. Electrolito 0,5M K ₂ SO ₄ . (b). Material activo: 5,05mg de P03. Electrlito 0,5M Na ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 100 |

Lista de tablas

| | |
|--|----|
| TABLA 1-1. Ejemplos de materiales estudiados para electrodo de supercapacitores. Basados en Carbono, óxido de metales y polímeros conductores.*(%Carbono x C.E.carbono) + (%MnO ₂ x C.E.MnO ₂) = C. E.Total. **Carbón = carbón activado (A). Área superficial: 1350 m ² /g. *** Carbón = carbón activado (B). Área superficial: 1633 m ² /g. | 8 |
| TABLA 1-2. Ejemplos de materiales para electrodo basados en óxidos de Manganeso con el propósito de ser empleados como materiales para electrodo..... | 16 |
| TABLA 2-1. Codificación de los materiales obtenidos durante las distintas etapas de síntesis del dióxido de Manganeso y del dióxido de Rutenio (secciones 2.3 y 2.4)..... | 35 |
| TABLA 2-2. Temperaturas y tiempos de desgasificación para análisis de área superficial BET, volumen y tamaño de poro por adsorción de N ₂ de los materiales estudiados. | 38 |
| TABLA 3-1. Comparación datos EDS de los materiales obtenidos. Porcentaje atómico de los elementos que conforman cada muestra. | 46 |
| TABLA 3-2. Área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro para cada una de las muestras sintetizadas. *Volumen total de poro en un punto simple de adsorción calculado a P/P0 = 0.988. ** Tamaño de poro (Å) = (4Vde total de poro)/ABET [Webb, P.A. y Orr , C., 1997] | 59 |
| TABLA 3-3. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la ecuación 1.6 - 1.10 para distintos materiales bajo las siguientes condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5mV/s; composición del electrodo 30% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ | 71 |
| TABLA 3-4. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la ECUACIÓN 1-6 - ECUACIÓN 1-10 para P03 (~5.95mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); composición del electrodo modificado de pasta de carbón 50% (+/- 1%) w/w MnO _x ; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . (a). velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s. (b). velocidad de barrido de potencial = 2 mV/s. Electrodo de referencia Ag/Ag ⁺ .. | 71 |
| TABLA 3-5. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la ecuación 1.6 - 1.10 para distintos materiales bajo las siguientes condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 74 |
| TABLA 3-6. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la ecuación 1.6 - 1.10 para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P11 (~2.7mg de material activo). (c). P12 (~3.95mg de material activo). (d). P05 calentado a 160°C (~3.85mg de material activo). (e). P06 calentado a 160°C (~3.05mg de material activo) Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K ₂ SO ₄ . Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 80 |
| TABLA 3-7. Tamaños de partículas calculados para cada muestra con la ecuación Debye – Scherrer modificada por Warren, los cuales corresponden a partículas de óxido de manganeso identificados de los XRD. | 88 |

| | |
|--|-----|
| TABLA 3-8. Tamaños de partículas calculados para cada muestra con la ecuación Debye – Scherrer modificada por Warren, los cuales pueden corresponder a partículas de óxido de rutenio identificados de los XRD..... | 89 |
| TABLA 3-9. Capacitancia específica normalizada al contenido atómico porcentual de rutenio de las muestras..... | 90 |
| | |
| TABLA A 1. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 0,8V y 1,0V. Material activo: 4,56mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 30% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 98 |
| TABLA A 2. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 1,0V y 1,2V. Material activo: 5,95mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 50% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 98 |
| TABLA A 3. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado a 3 composiciones diferentes de electrodo modificado de pasta de carbón. Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 100 |
| TABLA A 4. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado en dos electrolitos diferentes. Electrodo modificado de pasta de carbono 50% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag ⁺ | 101 |

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

| | | | |
|----------------|---|-----------------------|--------------|
| C | Celsius o Centígrado (Escala de Temperatura) | | |
| F | Faradio | $s^4A^2m^{-2}kg^{-1}$ | |
| mg | miligramo | | |
| g | Gramo (Unidad de Peso) | | |
| m | Metro (Unidad de Longitud) | | |
| cm | centímetro | $10^{-2}m$ | |
| nm | nanometro | $10^{-9}m$ | |
| W | Vatio (Unidad de Potencia) | Kgm^2s^{-3} | |
| h | Hora (unidad de Tiempo) | | |
| mM | mili - molar | | |
| kHz | kilo - Herthz | | |
| MWCNT | Nanotubos de Carbono de multi - pared | | |
| M | Molaridad | | |
| w/w | Porcentaje peso a peso | | |
| 1D | Estructura Túnel de los MnO_x | | |
| 2D | Estructura Laminar de los MnO_x | | |
| 3D | Estructura tridimensional o espinela de los MnO_x | | |
| C ⁺ | Catión | | ECUACIÓN 1-1 |
| e ⁻ | Electrón | | ECUACIÓN 1-1 |
| Q | Carga | C | ECUACIÓN 1-6 |
| m | Masa | g | ECUACIÓN 1-9 |
| ΔV | Ventana de Potencial | V | ECUACIÓN 1-9 |
| I | Intensidad de Corriente | A | ECUACIÓN 1-6 |
| t | tiempo | s | ECUACIÓN 1-7 |
| V | Voltaje | V | ECUACIÓN 1-7 |
| v | Velocidad de Barrido | V/s | ECUACIÓN 1-7 |
| C | Capacitancia Específica | F/g | ECUACIÓN 1-9 |
| pK_a | Fuerza que tienen las moléculas de disociarse | | |

| | | | |
|------------|---|--------------|--------------|
| K_a | Constante de Disociación de un Ácido Débil | | ECUACIÓN 2-1 |
| rpm | Revoluciones por Minuto | | |
| S | Siemens – Unidad Derivada del Sistema Internacional para la Medida de la Conductancia Eléctrica | I/V | |
| Å | Armstrong – Unidad de Longitud | 10^{-10} m | |
| $C_{\%Ru}$ | Desempeño capacitivo por contenido porcentual atómico de rutenio | | ECUACIÓN 3-7 |

Símbolos con letras griegas

| Símbolo | Término | Unidad SI | Definición |
|-----------------------|---|-----------|------------------------------|
| α | Fase de Óxido de Manganeso | | |
| λ | Longitud de Onda | | |
| Θ | Ángulo XRD | | |
| μ | Micro - 10^{-6} | | |
| θ | Número de cationes Mn^{4+} involucrados como sitios electroquímicamente activos | | ECUACIÓN 3-2 |
| Φ, χ | Fracción de electrones implicada en su respectivo proceso químico | | ECUACIÓN 3-2 ECUACIÓN 3-3 |
| δ, ε | Fracción de carga positiva implicada en su respectivo proceso químico | | ECUACIÓN 3-4 ECUACIÓN 3-5 |

Superíndices

| Superíndice | Término |
|-------------|------------------|
| ° | Grado |
| 3 | Tercera Potencia |
| 2 | Segunda Potencia |

Abreviatura

| Abreviatura | Término |
|----------------------|--------------------------------|
| $MnO_x \cdot nH_2O$ | Óxido de Manganeso hidratado |
| MnO_x | Óxido de Manganeso |
| H_2O | Agua |
| DDW | Agua Destilada Desionizada |
| OH^- | Iones Hidróxido |
| $MnO_2 \cdot xH_2O$ | Dióxido de Manganeso hidratado |
| $RuCl_3 \cdot nH_2O$ | Cloruro de Rutenio hidratado |
| $RuO_2 \cdot xH_2O$ | Óxido de Rutenio hidratado |

| | |
|--|--|
| RuO ₂ | Óxido de Rutenio |
| CO | Monóxido de Carbono |
| NO _x | Óxidos de Nitrógeno |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfato de Sodio |
| K ₂ SO ₄ | Sulfato de Potasio |
| KMnO ₄ | Permanganato de Potasio |
| MnO ₆ | Unidades Octaédricas Básicas del Óxido de Manganeseo |
| KCl | Cloruro de Potasio |
| H ⁺ | Iones Hidronio |
| Mn ²⁺ , Mn ³⁺ , Mn ⁴⁺ , Mn ⁷⁺ , | Iones del Manganeseo |
| K ⁺ | Ion de Potasio |
| Na ⁺ | Ion de Sodio |
| NaOH | Hidróxido de Sodio |
| Ag | Plata |
| Ag ⁺ | Ion Plata |
| O ₂ | Oxígeno |
| XRD | X – ray Diffraction |
| SEM-EDS | Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X – ray |
| BET | Brunauer Emmett Teller |
| N ₂ | Nitrógeno |
| VC | Voltametría Cíclica |
| CV | Cyclic Voltammetry |
| CVC | Curva de Voltametría Cíclica |
| M2M | Programa de Metano a los Mercados |
| ACIEM | Asociación Colombiana de Ingenieros-Comisión de Asuntos Internacionales, Políticos y Ambientales |
| HEV | Hybrid Electric Vehicles |
| EDLC | Electrochemical Double – Layer Capacitor |
| EC | Electrochemical Capacitor |
| NtsC | Nanotubos de Carbono |
| OMS | Octahedral Molecular Sieve |
| CPE | Electrodo de Pasta de Carbono |

| Superíndice | Término |
|--------------------------|---|
| M ⁺ | Catión proveniente del electrolito |
| FWHM _{muestra} | Ecuación de Debye-Scherrer con la modificación de Warren - Ancho de la altura media del pico de mayor intensidad para la fase a la cual se haya calculado (XRD) - ECUACIÓN 3-6 |
| FWHM _{estándar} | Ecuación de Debye-Scherrer con la modificación de Warren - Ancho de la altura media del pico de mayor intensidad para el Si (111) que es el material estándar con el que se calibra el equipo empleado - ECUACIÓN 3-6 |
| C | Ecuación de Debye-Scherrer con la modificación de Warren – Constante correspondiente a 0.9 - ECUACIÓN 3-6 |

1 Marco Teórico.

1.1 Introducción.

En los años recientes, las tecnologías tradicionales de producción de energía que requieren la quema de carbón, madera y derivados del petróleo, se han enfrentado a problemas ambientales como la emisión de gases contaminantes a la atmósfera (CO, NO_x y compuestos azufrados) siendo el mayor contribuyente del efecto invernadero y el cambio climático [Donne, S. W., 2010]. Esta situación ha hecho necesario el desarrollo a nivel mundial de una legislación estricta respecto a sus formas de implementación, producción y utilización con base en tratados y convenios internacionales como el protocolo de Kyoto y de metano a los mercados (M2M).

En América Latina, países como Argentina y Brasil han establecido leyes acerca del cuidado ambiental. La Ley 24.930/98 sobre cooperación en materia ambiental, fue firmada en común acuerdo entre estos dos países. En Colombia, la Asociación Colombiana de Ingenieros-Comisión de Asuntos Internacionales, Políticos y Ambientales (ACIEM) en el año 2007 se pronunció acerca de las distintas formas de producción de energía tradicionales y alternativas, así como acerca de la necesidad de establecer una política con el propósito de disminuir la contaminación y cumplir con los compromisos adquiridos al firmar convenios internacionales como el de Kyoto [ACEIM, 2007].

El calentamiento global y los altos niveles de contaminación actuales, junto con el incremento de la demanda energética mundial y el temor creciente frente a la notable disminución en los niveles de las reservas de los combustibles fósiles han motivado la búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas basadas en el aprovechamiento de las distintas fuentes de energía. De este modo, permanecen bajo estudio otras fuentes de energía exhibidas por la naturaleza: solar, eólica, mareomotriz y geotérmica, entre otras, (conocidas como fuentes de energía renovables y/o limpias) consideradas más amigables ambientalmente, pero que todavía no pueden reemplazar económica ni tecnológicamente a los combustibles usados. Sin embargo, un gran número de estudios son realizados enfocados en una producción de energía sostenible a partir de fuentes renovables que incluso combinen diferentes alternativas energéticas de escala más pequeña [Donne, S. W., 2010].

Así, la tendencia mundial en el campo energético está enfocada en el reemplazo de las tecnologías tradicionales por las nuevas alternativas. Mientras algunas de estas nuevas tecnologías ya se encuentran en uso, otras todavía están en su etapa de estudio y perfeccionamiento [Murugan, A. V., 2007]. Las fuentes de energía renovable presentan picos de carga mayor y picos de carga menor y, en este sentido los sistemas de

almacenamiento de energía llegan a ser dispositivos valiosos en el aprovechamiento óptimo de la energía generada [Wei, W., 2011]. No obstante, la inexperiencia frente al ciclo variable de demanda energética, así como los requerimientos de potencia mínimos y máximos en determinados momentos (problemas a los cuales las tecnologías tradicionales se han adaptado), son los principales temores que han detenido la implementación de las nuevas tecnologías que aprovechan las fuentes naturales de energía renovable y/o limpia. El desarrollo de sistemas que incluyan la conversión de energías alternativas y el almacenamiento en dispositivos con altas densidades de energía y de potencia en la actualidad resultan ser de gran importancia [Xu, M. – W., 2010].

Como solución a este tipo de problemas se ha propuesto almacenar parte de la energía en dispositivos fabricados para este objetivo (sistemas hidráulicos de almacenamiento por bomba, baterías, pilas convencionales, celdas de combustible, capacitores y dispositivos de almacenamiento energético magnético con superconductores, entre otras) cuando sea producida en exceso, con el propósito de liberarla para suplir las necesidades de potencia en el instante en que la demanda energética sea superior al promedio de la producción. No obstante, problemas como los bajos niveles de eficiencia que existen en los métodos tradicionales de almacenamiento de energía o, como en el caso de las baterías que han sido empleadas de manera satisfactoria en vehículos de carga ligera que sin embargo no son la mejor elección para sistemas de trabajo pesado debido a la necesidad de mayores velocidades de carga/descarga a través de un gran número de ciclos que a su vez permita la recuperación de la energía no aprovechada [Miller, J. R.; Simon, P., 2008], han motivado el desarrollo de otros dispositivos con propiedades mejoradas conocidos como *supercapacitores* [Hadjipaschalis, I., 2009].

Con el propósito de efectuar un consumo más eficiente de la energía, es de gran interés la implementación de supercapacitores como dispositivos de almacenamiento de energía auxiliares de aparatos eléctricos híbridos potenciados por baterías recargables [Wen, S., 2004], al menos mientras su diseño es perfeccionado con el propósito de ser implementados de manera autónoma. En la actualidad, *los capacitores electroquímicos asimétricos* presentan densidades de potencia de órdenes similares a las exhibidas por los capacitores dieléctricos pero densidades de energía que superan el límite inferior del rango de la misma presentado por las baterías (mayores que 10 Wh/kg) [Miller, J. R.; Simon, P., 2008].

Previendo este futuro inmediato, las investigaciones acerca del almacenamiento de energía adquieren sentido y una gran importancia como medio de suministro con capacidad de nivelación de carga. De manera global, el objetivo en las investigaciones actuales en este campo es incrementar el desempeño de estos medios de almacenamiento así como identificar aplicaciones óptimas [Donne, S. W., 2010].

1.2 La Exigencia en la Búsqueda de Soluciones Frente a los Problemas Actuales.

El ciclo energético puede ser dividido en cinco etapas de manera global: *producción, conversión, almacenamiento, distribución y consumo*.

A su vez, se han identificado tres factores generales que pueden llegar a causar una inestabilidad energética mundial. El *factor ambiental* debido al calentamiento global y el efecto invernadero, el *factor económico* fundado en el temor frente a la disminución de las reservas de los combustibles fósiles y el *factor tecnológico* debido a la creciente demanda energética, al avance en las comodidades tecnológicas actuales y a las necesidades cada vez mayores de las industrias modernas. Estos tres factores, fuertemente enlazados, forman la base fundamental que motiva enfocar los esfuerzos hacia la etapa del almacenamiento de la energía, con el propósito de ofrecer soluciones viables (o contribuir al conocimiento) para disminuir la brecha frente a estos requisitos. Para contrarrestar al factor ambiental [Petreus, D., 2008] desafiando los problemas de desabastecimiento de energía por la escasa experiencia acumulada en la implementación de sistemas de energía renovable (al tratar de solucionar los problemas acarreados por el factor económico) y frente al factor tecnológico, uno de los principales usos de los capacitores electroquímicos es su utilización como sistema de almacenamiento de carga auxiliar de baterías recargables en aparatos híbridos [Lee, H. Y.; Goodenough, J. B., 1999. Wen, S., 2004. Toupin, M., 2004. Wei, W., 2009].

Con el aumento de la demanda energética mundial, cuando hubo la necesidad de las industrias modernas de suplir mayores demandas de energía y de potencia y, desde que los avances tecnológicos de sistemas de uso masivo (como los ordenadores personales o los vehículos automotrices) han obligado el empleo de dispositivos de almacenamiento de energía nuevos o mejorados que enfrenten los problemas que obstaculizan el óptimo funcionamiento de los mismos (los tres factores ya identificados) los *supercapacitores o capacitores electroquímicos* comenzaron a ser importantes en el ofrecimiento de soluciones viables frente a algunas de estas exigencias (por ejemplo: vehículos automotrices enfocados en la idea de vehículos eléctricos híbridos, HEV [Mastragostino, M.; Soavi, F., 2007]). Al principio, los supercapacitores fueron diseñados como solución de problemas en el campo de la electrónica, de uso masivo o militar, su tamaño y su desempeño fueron de este modo, también limitados. Esta limitación no significa en absoluto que sea inherente al desarrollo de su tecnología [Petreus, D., 2008].

1.3 Almacenamiento de Energía como Parte Activa de la Solución.

Frente a los tres factores identificados como puntos neurálgicos del problema energético pronosticado, ya hemos establecido que el almacenamiento de energía surge como parte activa de la solución.

Por tanto, es necesario que con su implementación sean logrados un mejor aprovechamiento y una recuperación eficiente con una rápida velocidad de almacenamiento. Así, en sectores como el automotriz o el industrial, se espera que la energía perdida debido a que el sistema debe ser detenido o retardado, pueda ahora ser aprovechada por medio de su eficiente almacenamiento. Miller y Simon (2008) han presentado como ejemplo de este hecho una grúa que funciona en un puerto de mar en el que, luego de implementar un sistema capacitor electroquímico para almacenar energía cuando ocurra una reducción en la carga, han logrado reducir el gasto energético en un 40% [Miller, J. R.; Simon, P., 2008].

1.4 Los Capacitores Electroquímicos como Dispositivos de Almacenamiento de Energía Promisorios.

Los capacitores electroquímicos (EC), supercapacitores o ultracapacitores muestran características especiales que pueden solucionar los problemas presentados por otras clases de dispositivos de almacenamiento de energía convencionales como las baterías. Petreus y colaboradores (2008) han planteado incluso, la posibilidad que tienen los supercapacitores (ellos refieren principalmente los basados en la doble capa electroquímica) como un excelente reemplazo de las baterías comunes donde las aplicaciones de almacenamiento de carga requieren cierta atención especial como la entrega intermitente de potencia, procesos de carga/descarga rápidos, estabilidad térmica y excelentes propiedades de seguridad (ante choques, descargas eléctricas y vibraciones inesperadas) entre otras [Petreus, D., 2008].

Los supercapacitores presentan propiedades que atraen gran atención frente a otros dispositivos diseñados para el mismo propósito como las baterías. Comparado con los capacitores convencionales, los capacitores electroquímicos exhiben capacitancias específicas mucho mayores: entre 20 y 200 veces [Yang, Y.; Huang, C., 2010]. Ellos deben su alta densidad de carga (dispuestas en tamaños de dispositivos prácticos) al espesor efectivo muy delgado (en la escala nanométrica) del “dieléctrico” empleado (la solución electrolítica) combinado con áreas superficiales grandes [Petreus, D., 2008] e incluso con reacciones redox faradáicas (como es el caso de los *pseudocapacitores*) superficiales altamente reversibles [Miller, J. R.; Simon, P., 2008]. En general, la capacitancia específica de los materiales utilizados en la construcción de los electrodos de supercapacitores está relacionada con tres aspectos: el área superficial específica del electrodo (un incremento de este área puede mejorar la capacidad de almacenamiento de carga [Pan, S., 2009]), la conductividad eléctrica en la fase sólida y el transporte iónico dentro de los poros. Un área superficial específica mayor junto con un transporte iónico adecuado presente en el sistema electrodo/electrolito, pueden ser vitales para lograr una mayor densidad de corriente [Tang, X., 2009].

Los supercapacitores combinan la ventaja que presentan los capacitores dieléctricos de entregar altas densidades de potencia con la de almacenar valores de densidades de energía entre los que presentan los capacitores convencionales y las baterías [Toupin, M., 2002. Zhang, G.; Zhang, S., 2009]. Así, la alta densidad de potencia, la buena

reversibilidad, el alto número de ciclos que puede experimentar sin presentar grandes cambios en sus propiedades capacitivas (ciclabilidad) exhibidos por los capacitores electroquímicos [Beaudrouet, E., 2009], la alta velocidad de carga/descarga [Wei, W., 2009], su carácter benéfico frente al ambiente, su longevidad (se llegan a proponer tiempos de vida tan altos como 20 años si se seleccionan correctamente los materiales y se controlan los parámetros de operación) e incluso la ausencia de un mantenimiento (principalmente los capacitores electroquímicos de doble capa, EDLC) que los hace más interesantes por su capacidad de ser ubicados en sitios no accesibles por otros sistemas, como las baterías [Petreus, D., 2008], hacen de ellos unos candidatos promisorios en el campo de almacenamiento de carga. En la actualidad son usados especialmente en varios sistemas eléctricos como dispositivos de apoyo (como en los HEV [Mastragostino, M.; Soavi, F., 2007]).

1.5 Aplicaciones Actuales de los Capacitores Electroquímicos.

Debido a la creciente demanda energética, el desarrollo tecnológico ha logrado implementar dispositivos supercapacitores en diversos campos. Algunas aplicaciones incluyen: aparatos de electrónica digital y fusibles electrónicos ligeros, aparatos médicos de implante, operaciones de detención y arranque en la tracción vehicular, fuentes requeridas para picos de potencia, ingeniería ferroviaria, telecomunicaciones, electrónica industrial, soporte (fuente de energía de respaldo) en fuentes de energía, aplicaciones de energía verde, fuentes de potencia híbridas y potencia inicial para celdas de combustible [Chang, J. – K., 2004. Petreus, D., 2008. Jayalakshmi, M.; Balasubramanian, K., 2008. Ghodbane, O., 2009].

1.6 Clasificación de los Supercapacitores.

Aunque existen varias maneras para clasificar a los supercapacitores, la forma más sencilla y a su vez más específica es a partir de la naturaleza de los procesos de almacenamiento de carga que pueden ocurrir. El mecanismo de dicho almacenamiento en los supercapacitores puede incluir tanto *procesos No-Farádicos* como *procesos Farádicos*.

El primero de ellos involucra una acumulación de carga estrictamente física alrededor de una interfase (sin que ocurra una transferencia de carga a través de la región interfacial), mientras que el segundo implica una reacción química redox de transferencia de carga (altamente reversible) a través de ella.

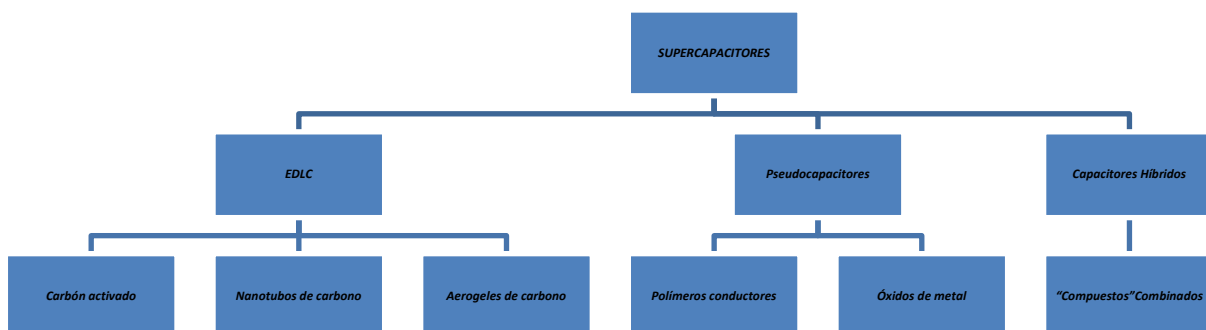
Un proceso farádico recibe su nombre debido a que su comportamiento obedece a la ley de Faraday, en la que la extensión de una reacción que sucede por una transferencia de carga es proporcional a la electricidad suministrada [Bard, A. J.; Faulkner, L. R., 2001]. En las reacciones farádicas reversibles se involucra la quimi - sorción de un catión proveniente del electrolito que forma un complejo en la superficie del electrodo [Lee, H. Y.; Goodenough, J. B., 1999]. Aunque los supercapacitores que se basan principalmente en los procesos farádicos pueden incluir algo del proceso no-farádico (por ello reciben el nombre de Pseudocapacitores), otro tipo de ultracapacitor es un dispositivo cuyo mecanismo es

puramente físico, por tanto se conocen como *Capacitores de doble capa electroquímica (EDLC)*. En los EDLC, el principio implicado presenta la formación de un par de capas cada una con una carga global (positiva o negativa) alrededor de una interfase definida [Kuo, S. – L., 2006. Pang, S. – C., 2000].

Aunque algunos autores prefieren hacer una clara distinción dentro de estos dispositivos y nombrar pseudocapacitores a los ultracapacitores que involucran ambos tipos de procesos, y capacitores electroquímicos a los que envuelven sólo el proceso físico, otros autores prefieren usar como término general a este último indiferentemente si involucran o no la transferencia de carga a través de la interfase, teniendo presente sólo la capacidad extraordinaria de almacenar carga de estos dispositivos. En este trabajo se prefiere nombrar como EDLC a los supercapacitores que sólo experimentan acumulación de carga física, pseudocapacitores cuando se necesite distinguir un dispositivo que implique ambos procesos farádicos y no-farádico y supercapacitor o EC de modo general, indistintamente.

Otra manera para catalogar a los EC se basa en los materiales empleados para su fabricación (Ver FIGURA 1-1). Según esta clasificación, los supercapacitores pueden ser: EDLC, pseudocapacitores o capacitores híbridos. Los incluidos dentro de los EDLC son ultracapacitores cuyo mecanismo es estrictamente físico y se construyen de materiales de carbono como carbón negro (o negro de carbono), nanotubos de carbono (NtsC) e incluso aerogeles de carbono. La segunda clase está constituida por ambos tipos de proceso (tanto el farádico como al no-farádico) y son construidos de polímeros conductores u óxidos de metales, principalmente metales de transición. Por último, se encuentran los capacitores híbridos. De igual manera que los pseudocapacitores, éstos involucran tanto al proceso físico como al químico, pero son fabricados como compuestos combinados constituidos por las tres clases de materiales anteriores, por pares (por ejemplo: NtsC-óxido de metal, NtsC-polímero conductor, polímero Conductor-óxido de metal) o por ternas (como NtsC-óxido de metal-polímero conductor) [Murugan, A. V., 2007. Hadjipaschalis, I., 2009] (Ver TABLA 1-1).

FIGURA 1-1. Clasificación de los supercapacitores de acuerdo con los materiales empleados para su fabricación.



En muchos casos, los óxidos de metales se emplean junto con los materiales de carbono para formar electrodos de supercapacitores. Los dispositivos configurados de esta manera también son conocidos de manera indiferente, como pseudocapacitores. Esta situación surge debido a que, aunque los EDLC puedan almacenar cargas eléctricas de orden aproximado de 10^6 faradios, permiten bajas densidades de energía. Con el propósito de dar solución a este inconveniente, se ha planteado la incorporación de óxidos de metales de transición junto con el carbono para conformar el material del electrodo. Los *procesos redox* (o de *electro-sorción*) que suceden cuando se emplean óxidos de metales son los responsables del incremento (de 10 a 100 veces) del valor de la capacitancia específica dependiendo de la naturaleza de los óxidos [Jayalakshmi, M.; Balasubramanian, K., 2008]. Por tanto, la menor capacitancia específica que presentan los EDLC frente a los pseudocapacitores es debida a la diferencia en los mecanismos de almacenamiento de carga empleados por cada uno de ellos.

En la TABLA 1-1 se presentan algunos ejemplos de materiales estudiados con el propósito de ser empleados como materiales activos en electrodos de supercapacitores. Son basados en carbono, óxidos de metales y polímeros conductores y algunos permitieron una configuración simple o una combinación de estos materiales con el único propósito de incrementar la capacitancia específica del material. En muchos estudios encontrados en la literatura al respecto, la capacitancia específica es medida a través de crono-amperometría o método de carga – descarga. Por este motivo, en algunos de los casos presentados en la TABLA 1-1 no son reportadas velocidades de barrido.

En la TABLA 1-2 se presentan algunos ejemplos de materiales basados en óxidos de manganeso estudiados con el propósito de ser empleados como materiales activos para electrodo en supercapacitores.

1.7 Electrodo Basados en Óxidos de Metales: RuO_2 y MnO_2 .

Los óxidos de metales de transición cuyo mecanismo de almacenamiento de carga se basa en reacciones redox (farádicas) altamente reversibles involucran el movimiento de iones y electrones dentro del material. Entre estos materiales, el más prometedor debido a su alta capacitancia específica (por encima de 1300F/g) y su buena habilidad para el sometimiento a múltiples ciclos es el dióxido de Rutenio hidratado ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [Beaudrouet, E., 2009]. Sin embargo, este material presenta problemas determinantes que hacen necesario el estudio de materiales basados en otros óxidos de metales como el dióxido de Manganeso hidratado ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Entre los problemas más sobresalientes que presenta el $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para su uso masivo se encuentra su alto costo [Toupin, M., 2002]. Miller y Simon en el 2008 informaron de una aplicación de este material: ¡Un EC de RuO_2 del tamaño necesario para un vehículo costaría más de un millón de dólares! [Miller, J. R.; Simon, P., 2008].

De manera experimental, J. P. Zheng y colaboradores sintetizaron un óxido de rutenio hidratado con una capacitancia específica bastante alta (alrededor de 700F/g), con una excelente reversibilidad [Zheng, J. P., 1995. Zheng, J. P. y Jow, T. R., 1995]. Después del

proceso sol-gel, el óxido que presentó el mejor comportamiento pseudo-capacitivo fue sometido a tratamiento térmico a 150°C (una temperatura por debajo de la temperatura de cristalización) previo a la prueba electroquímica, pudiendo observar que la capacitancia específica del material depende en gran medida de la estructura cristalina, la que se rige por la temperatura de calcinación [Zheng, J. P., 1995. Chang, J. – K., 2004].

TABLA 1-1. Ejemplos de materiales estudiados para electrodo de supercapacitores. Basados en Carbono, óxido de metales y polímeros conductores. *(%Carbono x C.E.carbono) + (%MnO₂ x C.E.MnO₂) = C. E.Total. **Carbón = carbón activado (A). Área superficial: 1350 m²/g. *** Carbón = carbón activado (B). Área superficial: 1633 m²/g.

| Electrodo | Área Superficial BET (m ² /g) | Capacitancia Específica (F/g) | Velocidad De barrido (mV/s) | Electrolito | Observaciones Experimentales Generales | Referencia |
|---|--|-------------------------------|-----------------------------|---|---|--------------------|
| MnO ₂ /Carbón activado | N. R. | (máxima) 380 | 2,5 | Na ₂ SO ₄ No reporta concentración | Síntesis empleando tratamiento supersónico. Preparación del material: una solución 10 mM de KMnO ₄ fue adicionada a una solución preparada a través de la dispersión de negro de Ketjen (fuente de carbón) en agua destilada por ultrasonido de 43 kHz. La solución final fue irradiada por ondas ultrasónicas. Compuesto obtenido: MnO ₂ / Carbón Activado (C. A.). | Kameshima, J. 2009 |
| MWCNT/PANI/MnO ₂ (M/P/M) Condición de síntesis: 50 µL de monómero de anilina | N. R. | 330 | 5 | 0,5 M Na ₂ SO ₄ | (M/P/M) fue preparado en dos etapas: en la primera se formó (M/P) y en la segunda se completó la formación del compuesto ternario. Durante la preparación se incluyeron ciclos de centrifugación y tratamiento ultrasónico. | Li, Q. 2011 |
| MnO ₂ /CNT | N. R. | (máxima) 568 | ~50 | 1M Na ₂ SO ₄ | Se formó el MnO _x por descomposición térmica (250°C, 2 horas, atmósfera de aire) de los precursores de nitrato de Mn, el cual fue adicionado a la superficie del electrodo de CNT a través de una microjeringa. En una etapa previa, los CNT fueron preparados y desarrollados directamente sobre un disco de grafito a través de la técnica de deposición de vapor química (típica). El espesor de la lámina de MnO _x sobre los CNTs es cercano a 17 nm. | Fan, Z. 2006 |
| MnO ₂ /PPy | N. R. | ~620 | 50 | 0,5M Na ₂ SO ₄ | MnO ₂ /PPy fue electroquímicamente co-depositado bajo condiciones galvanostáticas aplicando una densidad de corriente constante (4 mA/cm ²) durante 200 segundos a una solución conformada por monómero de pirrol (Py) en H ₂ SO ₄ y MnSO ₄ . | Sharma, R. 2008 |
| SS-CNT-MnO ₂ | N. R. | ~869 | 1 | 0,65M | Se empleó la técnica de deposición electroforética de CNTs sobre un sustrato de acero inoxidable seguido por una reacción directa y espontánea de iones | Bordjiba, T. |

| | | | | | | |
|---|---|--|----|------------------------------------|---|----------------------|
| | | | | K ₂ SO ₄ | de MnO ₄ ⁻ que produce MnO ₂ . | 2010 |
| MnO ₂ /SWCNT | Amorfo-MnO ₂ puro = 250 SWCNTs puro = 400-600 | Amorfo-MnO ₂ puro = 202 SWCNTs puro = 22 MnO ₂ :5%w-SWCNT = 195 MnO ₂ :10% w-SWCNT = 180 MnO ₂ :20% w-SWCNT = 162 MnO ₂ :40% w-SWCNT = 151 | 2 | --- | Los compuestos de MnO ₂ :SWCNTs fueron preparados a través de una técnica de precipitación simple desarrollada al interior del laboratorio de los investigadores. De manera general, a una solución saturada de KMnO ₄ se agrega SWCNTs (comercial), el cual es dispersado y agitado durante una hora por medio de un agitador magnético. Después de este tiempo de homogenización completa se adicionaron gota a gota 10 ml de Etanol bajo condiciones de agitación constante. | Subramanian, V. 2006 |
| (Grafito exfoliado/MnO nH ₂ O) EG/MnO ₂ Composición= ~2% m de EG | 258 m ² /g Com p. | ~170 F/g MnO ₂ | 2 | 1M Na ₂ SO ₄ | Los compuestos de Grafito exfoliado (EG)/MnO nH ₂ O fueron preparados a través de la adición de EG a la solución de KMnO ₄ , seguido por una hora de agitación y una adición lenta de una solución de acetato de Mn ²⁺ . | Wan, C. 2007 |
| (Grafito exfoliado/MnO nH ₂ O) EG/MnO ₂ Composición= ~13% m de EG | 255 m ² /g Com p. | ~180 F/g MnO ₂ | | | | |
| (Grafito exfoliado/MnO nH ₂ O) EG/MnO ₂ Composición= ~24% m de EG | 237 m ² /g Com p. | 220 F/g MnO ₂ | | | | |
| MnO ₂ /EG | 185 | 398 | 10 | 6M KOH | Se empleó una técnica sol-gel. Se preparó una solución de un acetato de Mn ²⁺ , se agitó a 40°C durante 1h a la que se adicionó una solución de NH ₃ :H ₂ O-H ₂ O ₂ -EtOH para ajustar el pH alrededor de 8,5 y oxidar Mn ²⁺ hasta Mn ⁴⁺ . Luego de agitación durante 5h se adicionó EG y se calentó bajo reflujo a 100°C por 4h. La suspensión resultante se enfrió y se secó, posteriormente se calcinó a 300°C durante 4h para obtener | Yang, Y. 2009 |

| | | | | | MnO ₂ nanoestructurado/EG | |
|---|-------|--|-------|---|--|-----------------------|
| MnO ₂ /Aerogel de carbono (CA) Condiciones de síntesis: Temp. de calentamiento =100°C. Contenido de MnO ₂ =37,2% | N. R. | 219 (Contribución del MnO ₂ : C.E. _{MnO2} ~ 364) [*] | 5 | 1M Na ₂ SO ₄ | Se empleó una técnica de coprecipitación en fase líquida. CA fue adicionado a una solución 0,1M de KMnO ₄ y agitado durante 12h por medio de agitación magnética. Luego de una homogenización completa, una solución 0,15M de Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O fue adicionada gota a gota bajo condiciones de agitación constante. El MnO ₂ disperso en CA fue filtrado y secado a Temperatura de calentamiento predeterminada por 12h. | Lv, G. 2009 |
| MnO ₂ /C | N. R. | 165 (Contribución del MnO ₂ : C.E. _{MnO2} ~ 458) [*] | 5 | 0,5M Na ₂ SO ₄ | Se empleó un proceso de microemulsión. Se prepararon 3 soluciones por separado (la solución base fue AOT en isooctano): Una solución 40mM de KMnO ₄ . Una solución 60mM de Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O y una solución de negro de carbono (0,36g en 20 ml). Cada una de ellas adicionada y agitada en una parte de solución de AOT durante 8h. El compuesto MnO ₂ /C fue filtrado y lavado con alcohol isopropílico y secado en aire toda la noche a 80°C. | Sharma, R. K. 2007 |
| PEDOT-PSS-PANI-MnO ₂ | N. R. | 61,5 (Contribución del MnO ₂ : C.E. _{MnO2} ~ 372) [*] | N. R. | 0,1M Na ₂ SO ₄ | Se empleó La técnica de deposición anódica. Se depositó MnO ₂ sobre una matriz polimérica. La deposición fue realizada a 0,75V con una carga pasada total de 0,1C/cm ² . Después de la deposición los electrodos fueron lavados con agua dos veces destilada durante 5 minutos y secados a 150°C por 30 minutos más. | Liu, F. J. 2008 |
| λ-MnO ₂ /Carbón ^{**} | 523 | 80 (Calculado con base en todo el material) | N. R. | | | |
| λ-MnO ₂ /Carbón ^{***} | 1144 | 110 (Calculado con base en todo el material) | N. R. | 1M Na ₂ SO ₄ | Se empleó una ruta de síntesis consistente en dos etapas definidas. En la primera de ellas se obtiene un compuesto LiMn ₂ O ₄ /C a través de la impregnación de carbón activado mesoporoso con unha solución acuosa 4M de LiNO ₃ y Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O con una proporción molar 1:1 de Li:Mn. El material resultante fue desgasificado en aire durante una noche a 100°C, luego fue agitado por 1h, filtrado y secado. En la segunda etapa se obtuvo la fase de MnO ₂ a través del tratamiento del material de la primera etapa con una solución acuosa diluida de H ₂ SO ₄ bajo condiciones de agitación por 24h. Luego, el material resultante fue filtrado, lavado y secado en aire a 100°C. | Malak, A. 2010 |
| Óxido binario de Mn-Co | N. R. | 186 (electrodo formado sólo con | N. R. | 2M KCl | Se empleó la técnica de deposición anódica a 25°C empleando una mezcla de soluciones acuosas de acetato de Mn y acetato de Cobalto y se empleó grafito | Chang, J. 2008 |

| | | | | | | |
|--|-------|---|---|------------------------------------|--|----------------|
| | | <p>MnO_x)</p> <p>177 (condición de síntesis = 0,05M de acetato de cobalto)</p> <p>170 (condición de síntesis = 0,1M de acetato de cobalto)</p> <p>148 (condición de síntesis = 0,15M de acetato de cobalto)</p> <p>135 (condición de síntesis = 0,2M de acetato de cobalto)</p> | | | como sustrato. | |
| Grafeno/MnO ₂ (78%wt de MnO ₂) | N. R. | 310 (Con base en la masa de material electro-activo en el electrodo). | 2 | 1M Na ₂ SO ₄ | Se empleó una técnica de deposición auto-limitante de MnO ₂ nano-escalado sobre la superficie de grafeno utilizando irradiación de micro-ondas, a través de una reacción redox entre el grafeno y KMnO ₄ . El material fue enfriado, filtrado, lavado y secado a 100°C por 12h en un horno de vacío | Yan, J. 2010 |
| RuO ₂ /MWNT | N. R. | 147 (respecto a la masa del electrodo) | 2 | 1M H ₂ SO ₄ | MWNT funcionalizado fue dispersado en una solución de isopropanol:agua (proporción 1:1 en volumen) empleando agitación ultrasónica. Luego, RuCl ₃ ·3H ₂ O fue adicionado a la solución fue utilizado una vez más agitación ultrasónica por 1h. El producto fue filtrado, lavado y secado en un horno de vacío a 100°C durante 12h. Parte del producto fue calcinado a 350°C por 2h. | Reddy, A. 2007 |
| TiO ₂ /MWNT | N. R. | 166 (respecto a la masa del electrodo) | | | TiO ₂ /MWNT fue preparado usando un método sol-gel. MWNT funcionalizado fue dispersado en ácido nítrico diluido a través de agitación ultrasónica. A esta solución fue adicionada gota a gota una solución de tetraisopropóxido de titanio. La solución obtenida fue agitada por 2 días en aire a temperatura ambiente, luego fue centrifugada y lavada. Parte del producto fue calcinado a 350°C por 2h en aire. | |
| SnO ₂ /MWNT | N. R. | 95 (respecto a la masa del electrodo) | | | A una solución de SnCl ₂ fue adicionada una cantidad de MWNT. Éste fue dispersado usando ultrasonido y luego fue agitada durante 1h a temperatura ambiente. El precipitado fue centrifugado, lavado y secado a 70°C por 6h bajo condiciones de vacío. Parte del producto fue calcinado a 350°C por 2h en aire. | |

12 Desarrollo de Materiales Nanoestructurados Basados en Óxidos de Manganeso con Uso Potencial en Electrodo para Dispositivos de Almacenamiento de Energía

| | | | | | | |
|---|-------|--|-------|--------------------------------------|---|--------------------|
| MWNT-PPy | N. R. | ~ 192 (No reporta si respecto a la masa total o no) | 50 | 0,5M KCl | Las películas compuestas fueron depositadas sobre un electrodo de trabajo de grafito. Para este propósito fue usada una corriente constante de 3,0 mA/cm ² o un potencial cte de 0,7V. Como soluciones precursoras fueron empleadas una solución 0,5M de monómero de pirrol y una suspensión 0,4% wt de MWNTs oxidados. | Hughes, M. 2002 |
| RuO ₂ /WACNP WACNP= Polipirrol nanoestructurado en forma de cono bien alineado. | N. R. | ~ 302 (No reporta si respecto a la masa total o no) | N. R. | 1M H ₂ SO ₄ | WACNP fue crecido sobre un sustrato de Au y luego por el método conocido como "Magnetron sputtering" fue depositada una lámina delgada de RuO ₂ sobre la superficie polimérica. De manera general, el Ru fue oxidado en una atmósfera de oxígeno y argón y luego depositado sobre el polímero. | Zang, J. 2008 |
| VACNTs VACNTs= Nano-tubos de carbono verticalmente alineados. | N. R. | CNTs (tal como fue desarrollado sobre el papel de carbono)= ~ 50 (Con base en la masa de CNTs). CNTs (posteriormente oxidado electroquímicamente)= ~ 200 (Con base en la masa de CNTs). | 100 | 1M H ₂ SO ₄ | La doble pared de CNTs fueron sintetizados directamente sobre un papel de carbono a través del método de deposición química de vapor asistida por agua usando un catalizador de Al/Fe sin la utilización de una lámina aislante. | Kim, B. 2010 |
| VACPANI-NW VACPANI-NW= Nano-alambres de PANI (polímero conductor) verticalmente alineados. | N. R. | ~ 950 (Con base en la masa de película de PANI depositada sobre el sustrato) | N. R. | 1M HClO ₄ | La anilina fue obtenida a través de oxidación electro-química usando un procedimiento de corriente galvanostática. Para formar el electrodo de trabajo fue empleado un sustrato de Au (Para comparar fueron empleados sustratos de platino y acero inoxidable). La solución electrolítica empleada fue compuesta de 0,1M de anilina y 1M de HClO ₄ . La polimerización fue llevada a cabo utilizando una corriente constante de 0,01mA/cm ² durante 1h. Después de la polimerización, el electrodo de trabajo fue retirado de la solución, lavado y secado en aire. | Wang, K. 2010 |

Adicional al factor económico, su carácter tóxico y sus requerimientos de uso de electrolitos fuertemente ácidos, son algunas de las desventajas de los $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [Toupin, M., 2002. Lee, H. Y.; Goodenough, J. B., 1999]. Debido a esto, su implementación ha sido restringida especialmente al campo militar (US) y a aplicaciones aeroespaciales, donde los costos no son el factor determinante [Jayalakshmi, M.; Balasubramanian, K., 2008]. Conway (1999) hace una presentación detallada del mecanismo y de los factores que influyen en la capacidad que tiene este material para ser empleado con propósitos supercapacitivos. Conway propone que la conductividad tipo metálica que posee el RuO_2 es la responsable de las propiedades especiales que posee este material para uso en pseudocapacitores. La capacitancia redox faradáica puede ser el resultado de la disponibilidad de distintos estados de oxidación del metal en el óxido. La ventaja que posee este óxido es que, una vez formado electroquímicamente sobre el electrodo de Rutenio, el ion que ahora conforma el óxido no retorna a su estado metálico sino que transita entre sus otros estados de transición. Por otra parte, el autor encuentra probable que los procesos acoplados de intercambio protónico y redox toman lugar principalmente en la región cercana a la superficie del RuO_2 . La hidratación del óxido también es un factor esencial dentro de su mecanismo, base del excelente comportamiento electroquímico, ya que es un requerimiento fundamental para que pueda dar lugar el transporte de los protones. Así, el mecanismo se cree que se basa en un *proceso de transferencia electrón-protón acoplado*. Por lo tanto Los requerimientos generales que debe cumplir un material aspirante a formar parte de un electrodo para supercapacitor son: buena conductividad electrónica, presencia en dos o más estados de oxidación entre los cuales pueda ocurrir el salto del electrón y una conductividad iónica (protónica) facilitada hacia y desde la red del electrodo [Conway, B.E. 1999].

1.7.1 Los $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como Posible Reemplazo de los $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Debido a los problemas ambientales, económicos y tecnológicos que deben ser solucionados al momento de emplear RuO_2 , los MnO_2 surgen como un tipo de material atractivo en el desarrollo y fabricación de electrodos de supercapacitores. El Manganeseo es el duodécimo elemento con mayor abundancia en nuestro planeta [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008] por tanto, los costos resultan menores que los que pueden presentarse al usar RuO_2 . El factor económico es el principal motivo para el empleo de óxidos de metales de transición (como el Manganeseo) comparado con la utilización de óxidos de metales nobles, como el Rutenio o el Iridio [Toupin, M., 2004]. No obstante, hasta hace menos de una década [Toupin, M., 2002], los compuestos basados en MnO_2 fueron objeto de muy pocos trabajos acerca de su uso en supercapacitores electroquímicos a pesar de sus grandes ventajas económicas. Para el año 2010, el MnO_2 ha sido ampliamente investigado en la preparación de pseudo-capacitores con capacitancias incrementadas [Yang, Y.; Huang, C., 2010]. Por otra parte, los factores ambiental y tecnológico resultan ser igualmente importantes. Los MnO_2 son muy atractivos porque son considerados ambientalmente benignos, tanto ellos en si mismos (sólo peligrosos por inhalación o ingesta excesivas) [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008] como las condiciones necesarias del medio al conformar el dispositivo supercapacitor (no utilizan medios fuertemente ácidos como el RuO_2 , el cual emplea una solución electrolítica 5-5.3M de H_2SO_4) [Lee, H. Y.; Goodenough, J. B., 1999. Toupin, M., 2002].

Aunque se crea que el empleo de un electrolito fuertemente ácido es necesario ya que la velocidad de descarga podría ser regida por la movilidad del ión de trabajo en el electrolito [Lee, H. Y.; Goodenough, J. B., 1999], el MnO_2 es inestable bajo estas condiciones de acidez [Wen, S., 2004] y deben ser buscadas otras condiciones que favorezcan su uso relacionando con soluciones ambientales y tecnológicas. La gran variedad de fases en que puede ser hallado o sintetizado el MnO_2 lo hace atractivo (ofrece un amplio rango de posibilidades como material activo de electrodo de supercapacitores) [Toupin, M., 2002].

Los variados estados de oxidación del manganeso en los óxidos que forma ofrecen otro punto a favor. De acuerdo con Conway (1999), los MnO_2 cumplen con los requisitos generales que debe satisfacer un material aspirante a conformar electrodos para ultracapacitores [Conway, B.E. 1999].

1.8 Electrodo para Supercapacitor Basados en MnO_2 .

Las unidades básicas de construcción de los óxidos de manganeso (MnO_x), son octaedros de MnO_6 que pueden unirse por los bordes o por los vértices para formar distintas estructuras que pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: estructuras laminares y estructuras tipo túnel o tamices moleculares octaédricos (OMS) unidimensionales. Son sus diversas propiedades las que hacen de los MnO_x materiales verdaderamente atractivos, siendo la base de una inmensa cantidad de investigaciones en diversos campos que incluyen, aparte de la remediación ambiental y la catálisis ya nombradas, los campos que desarrollan sensores químicos, absorción de metales pesados, separaciones moleculares e iónicas [Ghosh, R., 2006], materiales para el almacenamiento de desechos radiactivos [Yin, Y., 1994] y almacenamiento de energía, entre otros. Los MnO_x presentan una larga historia como material para electrodos de baterías y en los recientes años, de múltiples estudios para aplicaciones en supercapacitores [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008].

Para preparar los óxidos de manganeso han sido empleados distintos métodos de síntesis, entre los cuales se encuentran: química redox [Luo, J., 1999], sol-gel [Reddy, R.N.; Reddy, R.G., 2003], rutas hidrotérmicas [Subramanian, V., 2005], de alta temperatura, empleando micro-ondas, libre de solvente, por reflujo [Ghosh, R., 2006. Suib, S. L., 2008], de transferencia de fase [Suib, S. L., 2008], deposición electroquímica [Prasad, K.R.; Miura, N., 2004. Xue, T., 2007] y deposición física de vapor [Djurfors, B., 2006].

1.9 Los Óxidos de Manganeso y su Desempeño como Material para Electrodo de Supercapacitores.

Los óxidos de manganeso (MnO_x) son una familia de compuestos químicos que pueden ser obtenidos tanto de la naturaleza como a través de distintos métodos artificiales de síntesis.

Los MnO_x naturales que son encontrados como nódulos de manganeso, luego de ser drenados de los suelos marinos han sido empleados como adsorbentes de metales en

corrientes de agua residual. A su vez, estos MnO_x han exhibido excelentes propiedades catalíticas [Suib, S. L., 2008]. Las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de los materiales preparados difieren según el método de síntesis, incluso pueden llegar a ser bastante diferentes [Chang, J. – K., 2004].

Para estos materiales se han reportado capacitancias específicas alrededor de 200F/g, generalmente obtenidas a bajas velocidades de carga-descarga, excepto para configuraciones de películas delgadas de óxidos de manganeso [Chang, J. – K., 2009].

Para mejorar el desempeño capacitivo de los MnO_2 es importante enfocar grandes esfuerzos tanto en el diseño a nivel de la nano-escala como en la síntesis del material. Las nano-partículas del MnO_2 son aptas para aplicaciones supercapacitivas de alta potencia. Un incremento de las actividades química y electroquímica puede ser lograda a través de la mejora de las propiedades físico – químicas del material por medio del diseño en la nanoescala y de la manipulación de los parámetros de síntesis [Xu, C., 2008].

Algunos estudios han propuesto que las propiedades físicas, tales como la micro-estructura y la morfología superficial, son los principales factores que determinan la capacitancia específica del óxido de manganeso. Otras investigaciones sin embargo, sugieren que en realidad son las propiedades químicas, como la valencia del manganeso y el estado hidratado del óxido, las que rigen el desempeño capacitivo. Normalmente, tanto las características físicas como las químicas varían de manera simultánea. El parámetro predominante debe ser entendido antes de lograr la pseudocapacitancia óptima del MnO_2 . [Chang, J. – K., 2009].

La estructura amorfa permite un proceso más fácil de adsorción – desorción de cationes y protones presentes en el sistema, sin embargo, la pseudocapacitancia puede disminuir significativamente después de muchos ciclos. En contraste, la estructura sólida cristalina previene la disolución del óxido y por tanto mejora la estabilidad [Liang, C. – H. y Hwang, C. – S., 2010]. Una red cristalina resulta más rígida que una estructura amorfa, por tanto se dificultan la expansión/contracción generando un retraso del proceso de adsorción/desorción en el óxido. De esta manera es obstaculizada la reacción farádica reversible, continua y rápida. Así, cabe esperar una menor capacitancia en los materiales cristalinos que en los amorfos [Chang, J.- K., 2004].

TABLA 1-2. Ejemplos de materiales para electrodo basados en óxidos de Manganeso con el propósito de ser empleados como materiales para electrodo.

| Fase | Área Superficial BET (m ² /g) | Capacitancia Específica (F/g) | Velocidad De barrido (mV/s) | Electrolito | Observaciones Experimentales Generales | Referencia |
|---|--|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--|--------------------|
| OMS-5 | 19 | 217 | 5 | 0,5 M K ₂ SO ₄ | Electrodo: 75% (w/w) polvo de MnO ₂ , 15% (w/w) de negro de acetileno y 10% (w/w) de PTFE. La pasta en forma de goma fue laminada (película de 200 de espesor) sobre una superficie de vidrio plano y luego puesto bajo presión entre 2 rejillas de acero inoxidable usadas como colectores de corriente | Ghodbane, 2009 |
| Criptomelano | 29 | 125 | | | | |
| Ni-Todorokita | 33 | 42 | | | | |
| Pirolusita | 35 | 28 | | | | |
| Birnesita | 45 | 225 | | | | |
| Ramsdelita | 85 | 87 | | | | |
| Espinela | 156 | 241 | | | | |
| MnO ₂ tipo sal de roca | N. R. | 152 | 100 | 0,5 M Na ₂ SO ₄ | MnO ₂ nanocristalino fue electrodepositado anódicamente sobre un electrodo de Pt (0,20-0,25 mg/cm ² del área superficial del electrodo) | Wei, W., 2009 |
| ξ-MnO ₂ hexahonal | N. R. | 91 | | | | |
| MnO ₂ hidratado y amorfo | N. R. | (Máxima) 20+/-3 mF/cm ² | 10 | 100 mM KCl | Electrodo: 70% (w/w) de MnO ₂ , 25% (w/w) de negro de carbono y 5% (w/w) de EC. La pasta formada recubrió en forma de películas delgadas los colectores de corriente tales como Ti, Au o ITO por el método de serigrafía. El espesor de la película es aprox. 0,20 cm ² . | Wen, S., 2004 |
| δ-MnO ₂ | N. R. | (Máxima) 259,19 | 5 | 0,5 M Na ₂ SO ₄ | Electrodo: 70% (w/w) de MnO ₂ , 25% (w/w) de negro de acetileno y 5% (w/w) de PTFE. La pasta resultante fue insertada en un sustrato de espuma de níquel. | Yang & Huang, 2010 |
| α-MnO ₂ | 150 | 105 | 2 | 0,1 M K ₂ SO ₄ | Electrodo: 70% (w/w) polvo de MnO ₂ , 12% (w/w) de grafito, 12% (w/w) de negro de acetileno y 6% (w/w) de PTFE. La mezcla fue laminada en películas gruesas de 100 de espesor y luego puesta bajo presión sobre una rejilla de acero inoxidable. | Beaudrouet, 2009 |
| α-MnO ₂ | 150 | 79 | 5 | | | |
| α-MnO ₂ | 150 | 46 | 10 | | | |
| 2D-MnO ₂ tipo Rancieita | 136 | 100 | 2 | | | |
| 2D-MnO ₂ tipo Rancieita | 136 | 75 | 5 | | | |
| 2D-MnO ₂ tipo Rancieita | 136 | 40 | 10 | | | |
| 2D-MnO ₂ tipo Rancieita – α-MnO ₂ | 93 | 112 | 2 | | | |
| 2D-MnO ₂ tipo Rancieita – α-MnO ₂ | 93 | 82 | 5 | | | |

| | | | | | | |
|---|------------|------------------|----|--|--|------------------------|
| 2D-MnO ₂ tipo Rancieita – α-MnO ₂ | 93 | 45 | 10 | | | |
| MnO ₂ hidratado amorfo | 303 | 203 | 5 | 2M KCl | Electrodo: 70% (w/w) de amorfo-MnO ₂ .nH ₂ O, 25% (w/w) de negro de acetileno y 5% (w/w) de PTFE laminado en forma de hoja de espesor uniforme y puesto bajo presión sobre un colector de corriente de Ti y Tantalio. | Lee & Goodenough, 1999 |
| α-MnO ₂ | 160 +/- 3 | 150 | 5 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | Electrodo: 80% (w/w) de MnO ₂ , 7,5% (w/w) de grafito, 7,5% (w/w) de negro de acetileno y 5% (w/w) de PTFE. La pasta resultante fue laminada y puesta bajo presión en una rejilla de acero inoxidable utilizada como colector de corriente. El electrodo consiste de una pasta en forma de película gruesa aprox. 100 μm de espesor. | Toupin, 2004 |
| α-MnO ₂ | 160 +/- 3 | 1380 | 5 | | El electrodo consiste de una película delgada de menos de 5 μm de espesor (ppalmente de MnO ₂) obtenida por medio de dispersión sobre una hoja de Pt. | |
| Criptomelano α-MnO ₂ pobremente cristalizado | 180 +/- 30 | 166 | 2 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | Electrodo: 80% (w/w) de MnO ₂ , 7,5% (w/w) de grafito, 7,5% (w/w) de negro de acetileno y 5% (w/w) de PTFE. La pasta en forma de goma resultante fue laminado en forma de película de 100-200 μm de espesor sobre una superficie de vidrio plana y luego puestas bajo presión sobre una rejilla de acero inoxidable usada como colector de corriente. | Toupin, 2002 |
| MnO _x tipo birnesita | 253 | (inicial) 299 | 5 | 1M Na ₂ SO ₄ | Electrodo: 75% (w/w) polvo de MnO ₂ , 20% (w/w) de negro de acetileno y 5% (w/w) de PVF. La pasta en forma de goma fue dispersada sobre una malla de níquel y luego puesta bajo presión sobre el material usado como colector de corriente. | Tang, 2009 |
| α-MnO ₂ morfología en forma de placa. Tiempo de síntesis H. T. = 1 h | 100 | 140 | 5 | | Electrodo: polvo de MnO ₂ , 20% (w/w) de negro de carbono y 5% (w/w) de PVdF-HFP. La pasta en forma de goma fue dispersada sobre una malla de níquel y luego puesta bajo presión sobre el material usado como colector de corriente. | Subramanian, V., 2005 |
| α-MnO ₂ morfología en forma de placa. Tiempo de síntesis H. T. = 3 h | N. R. | 140 | 5 | | | |

| | | | | | | |
|--|-------|-----|-----|---------------------------------------|---|--------------------------|
| α -MnO ₂ morfología en forma de placa + nanobarras. Tiempo de síntesis H. T. = 6 h | 132 | 168 | 5 | 1M Na ₂ SO ₄ | | |
| α -MnO ₂ morfología en forma de placa + nanobarras. Tiempo de síntesis H. T. = 9 h | N. R. | 115 | 5 | | | |
| α -MnO ₂ morfología en forma nanobarras. Tiempo de síntesis H. T. = 12 h | 150 | 118 | 5 | 1M Na ₂ SO ₄ | Electrodo: polvo de MnO ₂ , 20% (w/w) de negro de carbono y 5% (w/w) de PVdF-HFP. La pasta en forma de goma fue dispersada sobre una malla de níquel y luego puesta bajo presión sobre el material usado como colector de corriente. | Subramanian, V., 2005 |
| α -MnO ₂ morfología en forma de nanobarras. Tiempo de síntesis H. T. = 18 h | N. R. | 72 | 5 | | | |
| MnO ₂ xerogel | 63 | 73 | 5 | 2M NaCl | Electrodo: polvo de MnO ₂ , 23% (w/w) de negro de carbono y 9% (w/w) de PTFE. La mezcla fue preparada en la forma de láminas de μ m de espesor y luego puesta bajo presión sobre una rejilla de titanio. | Reddy & Reddy, 2003 |
| MnO ₂ ambigel amorfo | 72 | 130 | | | | |
| MnO ₂ ambigel amorfo | 72 | 59 | | | | |
| MnO ₂ ambigel amorfo | 72 | 114 | | | | |
| MnO ₂ ambigel amorfo | 72 | 109 | | | | |
| MnO ₂ electroquímico hidratado nanoestructurado y amorfo (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 50 mV/s | N. R. | 106 | 100 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | El material activo fue electrodepositado a través de deposición potenciodinámica sobre láminas de acero inoxidable puro. El espesor de la película es controlado por el número de ciclos y la carga correspondiente al último ciclo de deposición de EMD. | Prasad & Miura, 2004 (A) |

| | | | | | | | |
|---|-------|---|-----|--|--|---|-------------------------|
| (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 100 mV/s | N. R. | 145,6 | 100 | | | | |
| (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 150 mV/s | N. R. | 180,7 | 100 | | | | |
| (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 200 mV/s | N. R. | 240,9 | 100 | | | | |
| (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 200 mV/s | N. R. | 256,5 | 10 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | El material activo fue electrodepositado a través de deposición potenciodinámica sobre láminas de acero inoxidable puro. El espesor de la película es controlado por el número de ciclos y la carga correspondiente al último ciclo de deposición de EMD. | Prasad & Miura 2004 (A) | |
| | N. R. | 220,5 | 20 | | | | |
| | N. R. | 167,0 | 50 | | | | |
| | N. R. | 158,4 | 80 | | | | |
| Esp. de película = 0,10 mg/cm ² | N. R. | 150,0 | 100 | | | | |
| | N. R. | 141,4 | 150 | | | | |
| (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 200 mV/s | N. R. | 364,0 | 10 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | | El material activo fue electrodepositado a través de deposición potenciodinámica sobre láminas de acero inoxidable puro. El espesor de la película es controlado por el número de ciclos y la carga correspondiente al último ciclo de deposición de EMD. | Prasad & Miura 2004 (A) |
| | N. R. | 306,0 | 20 | | | | |
| | N. R. | 233,0 | 50 | | | | |
| | N. R. | 217,0 | 80 | | | | |
| Esp. de película = 0,15 mg/cm ² | N. R. | 213,0 | 100 | | | | |
| | N. R. | 202,0 | 150 | | | | |
| (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 200 mV/s | N. R. | 410,0 | 10 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | El material activo fue electrodepositado a través de deposición potenciodinámica sobre láminas de acero inoxidable puro. El espesor de la película es controlado por el número de ciclos y la carga correspondiente al último ciclo de deposición de EMD. | | Prasad & Miura 2004 (A) |
| | N. R. | 350,0 | 20 | | | | |
| | N. R. | 266,5 | 50 | | | | |
| | N. R. | 250,2 | 80 | | | | |
| Esp. de película = 0,20 mg/cm ² | N. R. | 240,0 | 100 | | | | |
| | N. R. | 225,0 | 150 | | | | |
| (EMD) Vel. de Barrido de síntesis = 200 mV/s | N. R. | 482,0 | 10 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | | El material activo fue electrodepositado a través de deposición potenciodinámica sobre láminas de acero inoxidable puro. El espesor de la película es controlado por el número de ciclos y la carga correspondiente al último ciclo de deposición de EMD. | Prasad & Miura 2004 (A) |
| | N. R. | 430,7 | 20 | | | | |
| | N. R. | 327,5 | 50 | | | | |
| | N. R. | 306,2 | 80 | | | | |
| Esp. de película = 0,23 mg/cm ² | N. R. | 295,0 | 100 | | | | |
| | N. R. | 275,0 | 150 | | | | |
| α -MnO _x Tratamiento térmico (en la síntesis)=200° C | 36 | 241(Calc ulado con base en la carga de MnO _x) | 10 | 0,1 M Na ₂ SO ₄ | Se empleó el método de precipitación basado en la reducción de KMnO ₄ con una sal de Mn ²⁺ . Electrodo: MnO _x , Negro de Carbono y PVDF fueron mezclados en un mortero y luego fue dispersado sobre un disco metálico. | | Staiti. P. 2009. |

El comportamiento electroquímico del óxido de Manganeso varía notoriamente con la estructura [Park, Y. J. y Doeff, M. M., 2007]. Aunque su carácter semiconductor y su porosidad [Suib, S. L., 2008] sean dos propiedades que influyen profundamente en los distintos usos ya nombrados, su polimorfismo es el que atrae la mayor parte de la atención. Los MnO_x están presentes en una gran cantidad de micro-estructuras o fases (cada una de ellas puede ser útil en aplicaciones específicas con desempeños únicos [Yang, Y.; Huang, C., 2010]), dependiendo de la forma de enlace de los octaedros de MnO_6 puede obtenerse una u otra estructura, éstas se clasifican de manera general, como: unidimensionales (1D o túnel), bidimensionales (2D o laminar) o tridimensionales (3D, espinela o de túneles interconectados) [Ghodbane, O., 2009].

Por ser amistoso ambientalmente, de bajo costo, formados por un elemento (Manganeso) que presenta varios estados de oxidación y con alto desempeño [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008], además de las implicaciones tecnológicas que pueden estos llegar a ejercer, los MnO_x son candidatos promisorios dentro del campo del almacenamiento de energía. Sin embargo, las restricciones que surgen en cuanto a las conductividades iónica y electrónica han sido punto de partida para que una gran cantidad de investigaciones actuales busquen estudiar electrodos compuestos (con materiales de carbón o polímeros conductores) cuyo material base sea el MnO_x . Algunos investigadores también incluyen al área superficial del MnO_x como un factor clave para lograr mayores capacitancias pero, otros han sugerido que para los MnO_x amorfos, existe un valor máximo ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) e incrementos por encima de él no suministran un almacenamiento de carga adicional [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008 (referencia interna número 50)]. Lo cierto es que el área superficial sí cumple algún propósito. Un material con área superficial alta favorece un mayor humedecimiento del mismo por parte de la solución electrolítica [Ghodbane, O., 2009]. En el desarrollo de esta tecnología el objetivo principal es hallar una configuración de máxima capacitancia, ésta puede ser lograda mejorando ciertas propiedades del sistema.

1.9.1 Factores que Influyen en el Comportamiento Capacitivo del Material.

Las propiedades del sistema que resultan importantes en el desempeño capacitivo de los MnO_x pueden ser clasificadas de manera general como se presenta a continuación:

- Propiedades del material.
 - Físicas.
 - Estructurales.
 - ◇ Naturaleza de la fase [Beaudrouet, E., 2009].
 - ◇ Micro-estructura y estructura cristalográfica [Beaudrouet, E., 2009. Ghodbane, O., 2009. Toupin, M., 2002. Zhang, G.; Zhang, S., 2009. Yang, Y.; Huang, C., 2010].
 - ◇ Cristalinidad [Ghodbane, O., 2009].

- ◇ Grado de hidratación (agua fisi-sorbida) [Beaudrouet, E., 2009. Ghodbane, O., 2009. Yang, Y.; Huang, C., 2010].
- Superficiales.
 - ◇ Área superficial [Beaudrouet, E., 2009. Ghodbane, O., 2009. Petreus, D., 2008. Zhang, G.; Zhang, S., 2009. Yang, Y.; Huang, C., 2010].
 - ◇ Distribución de tamaño de poro [Ghodbane, O., 2009. Petreus, D., 2008. Zhang, G.; Zhang, S., 2009.].
- Texturales.
 - ◇ Morfología [Beaudrouet, E., 2009. Ghodbane, O., 2009. Zhang, G.; Zhang, S., 2009. Yang, Y.; Huang, C., 2010. Wei, W., 2009].
 - ◇ Tamaño de grano o de partículas [Beaudrouet, E., 2009. Petreus, D., 2008. Yang, Y.; Huang, C., 2010].
- Composición del electrodo [Toupin, M., 2002].
 - ◇ Cantidad de material activo (MnO_x).
 - ◇ Cantidad de material conductor (material de carbono y/o polímero conductor).
 - ◇ Cantidad de aglutinante (si es necesario).
- Químicas.
 - Conductividad iónica [Ghodbane, O., 2009. Toupin, M., 2004].
 - Conductividad eléctrica [Ghodbane, O., 2009. Toupin, M., 2002].
 - Estado promedio de oxidación del Manganeseo [Ghodbane, O., 2009].
 - Grado de hidratación (agua quimi-sorbida) [Beaudrouet, E., 2009. Ghodbane, O., 2009. Yang, Y.; Huang, C., 2010].
- Propiedades de la solución electrolítica.
 - Solvente.
 - pH.
 - Contenido de H^+ [Zhang, S. W; Chen, G. Z., 2008. Wen, S., 2004].
 - Concentración de electrolito [Wen, S., 2004.].
 - Ión para intercambio.
 - Difusión iónica [Beaudrouet, E., 2009. Toupin, M., 2004. Zhang, G.; Zhang, S., 2009]
 - Tamaño catiónico [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008].

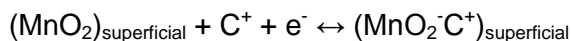
- Esfera de hidratación del catión [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008. Wen, S., 2004].
 - Movilidad del catión [Wen, S., 2004].
 - Velocidad de adsorción/desorción del catión [Wen, S., 2004].
- Propiedades de configuración experimental.
 - Velocidad de barrido de potencial [Beaudrouet, E., 2009. Wei, W., 2009].
 - Ventana operacional de potencial [Yang, Y.; Huang, C., 2010].
 - Proceso de ciclado [Wei, W., 2009].

La formación de electrodos compuestos de MnO_x con materiales de carbono [Wen, S., 2004. Wei, W., 2009] y/o polímeros conductores [Wei, W., 2009], el uso de plantillas (del inglés “*template*”) que luego son disueltas con el propósito de obtener MnO_x con estructura mesoporosa ordenada [Tang, X., 2009], la creación de nuevas rutas de síntesis o la modificación de las ya existentes [Wei, W., 2009] (cambios sutiles en los procesos de síntesis pueden resultar en materiales con características totalmente diferentes [Beaudrouet, E., 2009]) buscan una configuración que solucione las restricciones presentadas en la actualidad por los materiales para electrodos basados en MnO_x . El objetivo es mejorar el desempeño capacitivo por medio del ajuste de la distribución de poro y la obtención de la morfología y estructura adecuadas, así como también de una mayor área superficial que permita la exposición apropiada de los sitios activos redox. Por otra parte, el diseño del material busca lograr difusiones iónicas mayores y conductividades eléctricas más altas, con el propósito de obtener sitios más susceptibles y condiciones que favorezcan las reacciones farádicas necesarias para el óptimo almacenamiento de carga.

1.9.2 Mecanismo de Almacenamiento de Carga de los MnO_x .

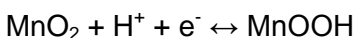
En la actualidad, han sido aceptados dos mecanismos de almacenamiento de carga para los MnO_x [Toupin, M., 2004. Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008]. Estos pueden ser descritos de manera general como:

Adsorción superficial.

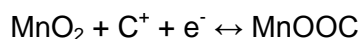


ECUACIÓN 1-1

Intercalación iónica (protónica y/o catiónica).



ECUACIÓN 1-2



ECUACIÓN 1-3

Donde C^+ puede ser Na^+ , K^+ , Li^+ .

La pseudocapacitancia surge en algunos procesos de electro-sorción y en reacciones redox que son altamente reversibles ocurren en la superficie de los electrodos en forma de *bulk* o de película. Por tanto, es un proceso faradáico que involucra el paso de carga a través de la interfase [Petreus, D., 2008]. En ambos mecanismos es claro que el almacenamiento de carga que está relacionado con los MnO_x involucra el movimiento de iones y de electrones [Beaudrouet, E., 2009]. En general, la pseudo-capacitancia en los MnO_x hidratados es atribuida a las transiciones redox de los oxi-cationes interfaciales entre diferentes estados de oxidación [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008].

Cuando ocurre la reducción del material, el MnOO^- formado sufre una compensación de carga que involucra a los cationes (más específicamente la quimisorción de éste sobre la superficie del electrodo o adsorción superficial [Wen, S., 2004]) y a los protones (la contribución de la compensación de carga por medio de los protones al proceso pseudo-capacitivo no es despreciable en solución acuosa [Wen, S., 2004]).

Toupin, M. y colaboradores (2004) sugieren que los electrodos en forma de película depositada sobre colectores de corriente normalmente presentan mayores valores de capacitancia que los electrodos de *bulk* compuestos, debido a que las partículas de MnO_x tienden a aglomerarse (disminuyendo el área de contacto) antes que formar una monocapa. Ellos sugieren que los procesos electro-químicos que allí suceden toman lugar principalmente en la superficie más expuesta del MnO_x o en una capa delgada que se ubica más próxima a la interfase. Por esta razón, la carga acumulada presenta una disminución a medida que incrementa la cantidad de MnO_x . De este modo, el mecanismo de almacenamiento de carga en los MnO_x tiende a involucrar principalmente procesos superficiales y en menor medida mecanismos de *bulk*, debido a las bajas conductividades iónica y eléctrica que presentan estos materiales frente a otros materiales como el óxido de rutenio y a que cuando se emplean mayores cantidades de MnO_x se obstaculiza la difusión de los iones hacia los sitios activos [Toupin, M., 2004].

Para los MnO_x el mecanismo de almacenamiento de carga es similar al propuesto para el RuO_2 , sin embargo, se ha visto que sólo una fracción limitada del MnO_x es activa electro-químicamente debido a restricciones en la difusión iónica, esto sugiere que el acceso de los iones al *bulk* no es tan rápido comparado con el RuO_2 [Toupin, M., 2004]. Esta puede ser una de las razones más importantes del por qué hay diferencias capacitivas entre ambos materiales y permite concluir (como ya se ha expuesto), que el almacenamiento de carga en los MnO_x involucra principalmente átomos superficiales (o una capa muy delgada que se ubica más próxima a la interfase). La difusión iónica ocurre a través del “salto” de los cationes alcalinos provenientes del electrolito entre los sitios H_2O y OH^- en la matriz del

MnO₂. Su inserción – extracción está limitada en una capa muy delgada (sub-superficial) del electrodo de MnO₂. Mientras tanto, el estado de oxidación del Mn varía entre (IV) y (III) durante este proceso con el propósito de balancear la carga [Xu, C., 2008].

La accesibilidad del electrolito está relacionada con la difusión iónica, la cual implica de manera directa a la distribución y naturaleza de poro del material. Si se dispone de una gran área superficial, la totalidad puede estar restringida por el acceso del electrolito hacia ella, es decir, una abertura estrecha puede obstaculizar el contacto directo del a solución electrolítica con toda el área superficial debido al tamaño inadecuado de poro que obstruye el paso de los iones hacia todos los sitios activos disponibles, por tanto, la velocidad de reacción redox sería limitada debido al incremento de la resistencia a la transferencia de carga impuesta por las características físicas del material [Zhang, G.; Zhang, S., 2009].

A su vez, las condiciones del electrolito también ejercen gran influencia sobre la difusión iónica. El tamaño, la esfera de hidratación y la movilidad del catión así como su velocidad de adsorción/desorción sobre el material son factores de la solución electrolítica implicados directamente en el desempeño redox esperado [Wen, S., 2004]. Estos factores influyen directamente sobre el proceso pseudo-capacitivo del material, ya que pueden favorecer o dificultar la inserción del catión dentro del MnO_x·nH₂O y así agilizar o retardar la respuesta del de proceso carga – descarga [Liang, C. – H. y Hwang, C. – S., 2010]. Ghodbane, O. y colaboradores (2009) concluyeron a partir de sus estudios que la capacitancia de los MnO_x obtenidos por ellos es el resultado de un efecto mancomunado (en ocasiones sinérgico) entre la conductividad iónica y el área superficial [Ghodbane, O., 2009].

Otro factor importante en el desempeño capacitivo del material es su grado de hidratación, se cree que el agua enlazada químicamente es esencial para el transporte de especies iónicas activas [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008]. La presencia de agua estructural promueve la difusión iónica pero a su vez aumenta la resistividad a la transferencia electrónica del óxido, causando la modificación del desempeño electroquímico [Chang, J.-K., 2004].

1.9.3 Incremento de la Temperatura y Grado de Hidratación en los MnO_x.

La estructura cristalográfica influye sobre el mecanismo de almacenamiento de energía en los MnO_x. En muchas reacciones electroquímicas de este tipo, características del material como el tamaño, la forma y la composición química son factores que afectan las propiedades reactivas de la nano-estructura ya que ésta determina la coordinación y el arreglo atómico superficial [Yang, Y.; Huang, C., 2010], importantes en el proceso faradáico de los MnO_x amorfos hidratados porque las reacciones redox altamente reversibles que ocurren en la superficie del electrodo sólido involucran principalmente iones Mn⁴⁺ y Mn³⁺ [Wen, S., 2004]. Las reacciones en las que participan iones Mn²⁺ y Mn⁷⁺ son indeseables porque son altamente solubles en agua y bajo esta condición (si se emplea un electrolito acuoso), la pérdida de material activo por disolución puede producir una variación morfológica, estructural, cristalográfica y/o química que puede repercutir en el desempeño

electroquímico generando cambios en la pseudocapacitancia del MnO_x [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008. Wei, W., 2009].

La pérdida de moléculas de agua a través del tratamiento térmico promueve cambios que influyen en la capacitancia de los MnO_x . Aunque la disminución de la hidratación del material debería conducir a un incremento en la pseudocapacitancia (ya que mejora el transporte de electrones) [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008], genera una disminución del área superficial cuyo efecto resulta más importante en el desempeño del MnO_x debido a que se percibe una disminución general de la capacitancia [Toupin, M., 2002]. La disminución del área superficial produce una variación en la red cristalina (e incluso puede llegar a ocurrir una aglomeración de partículas), lo que modifica tanto la conductividad iónica como la electrónica y provoca la pérdida de pseudocapacitancia. Por tanto, la aplicación del calor al material hidratado modifica las estructuras debido a la pérdida de agua, llegando a formar Mn_2O_3 y Mn_3O_4 a través de la conformación de más octaedros de Mn^{3+}O_6 los cuales por las distorsiones de Jahn-Teller, inducen una disminución en la conductividad del material cuya consecuencia es la reducción de la capacitancia ya que la conductividad que involucra a los Mn^{3+} es menor que la que implica a los Mn^{4+} . Así, cambios estructurales que favorezcan la formación de octaedros de Mn^{3+}O_6 estimulan cambios significativos de la conductividad y por ende de la capacitancia [Taguchi, A., 2006. Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008].

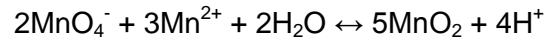
1.9.4 Ruta de Síntesis Química Redox para la Obtención de MnO_x .

Dentro de la gran diversidad de rutas de síntesis de MnO_x , la que nos concierne es la síntesis de química redox.

Los materiales laminares de MnO_x tipo birnesita contienen iones de metales alcalinos y una mono-capa de moléculas de agua interlaminares responsables de la estabilidad de la estructura 2D [Ghodbane, O., 2009].

En el caso específico de la birnesita intercambiada con iones K^+ , debido a estos cationes se permite la participación de una mayor fracción del MnO_x en los procesos de almacenamiento de carga en comparación con materiales que presentan estructuras tipo túnel, estos últimos presentan menor capacitancia específica debido a la lenta difusión catiónica [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008]. Por otra parte, para Yang, Y. y Huang, C. (2010), la estructura laminar que presentaron sus materiales resultó benéfica para los procesos de inserción/extracción de protones y cationes alcalinos, relacionados fuertemente con el proceso pseudocapacitivo [Yang, Y. y Huang, C., 2010].

La estructura birnesita se forma partir de la reacción entre Mn^{7+} y Mn^{2+} [Ghodbane, O., 2009. Toupin, M., 2002] generalmente bajo condiciones básicas [Ghodbane, O., 2009], por medio de la reducción de MnO_4^- con soluciones de acetato de Mn^{2+} en solución acuosa [Zhang, S. W.; Chen, G. Z., 2008]:



ECUACIÓN 1-4

o en términos de cambios en el estado de oxidación del ion de manganeso [Ghodbane, O., 2009. Toupin, M., 2002]:



ECUACIÓN 1-5

A partir de la birnesita pueden ser obtenidas otras estructuras como las de tipo túnel través del sometimiento de ésta a etapas adicionales. Así, la estructura buserita puede ser obtenida con una segunda etapa de envejecimiento de la birnesita húmeda, la estructura Todorokita con un tratamiento hidrotérmico adicional [Luo, J., 1999] o la estructura Criptomelano a partir de la ignición en aire a 400°C durante 60 horas [Ghodbane, O., 2009], entre otras.

1.10 Cálculo de la Capacitancia Específica.

La capacitancia específica de un cuerpo es la habilidad de guardar una carga eléctrica que posee una determinada medida de masa de dicho cuerpo. Se calcula a partir de la carga Q por medio de la integral de la Curva de Voltametría Cíclica (CVC), donde Q es representada como la diferencia entre el área bajo la curva de carga y el área bajo la curva de descarga de la corriente de respuesta entre los límites inferior y superior de la ventana de potencial.

De este modo, la capacitancia específica puede obtenerse cuando la carga Q (C) es dividida por la masa del material activo, m (g), y por el ancho de la ventana de potencial. ΔV (V) [Porto, R. L. y Torres, L. C., 2009], así:

$$Q = \int Idt$$

ECUACIÓN 1-6

y

$$t = V / v$$

ECUACIÓN 1-7

entonces

$$Q = \frac{1}{v} \int IdV$$

ECUACIÓN 1-8

la capacitancia específica se puede calcular a través de

$$C = \frac{Q}{m \times \Delta V}$$

ECUACIÓN 1-9

por tanto

$$C = \frac{\int IdV}{v \times m \times \Delta V}$$

ECUACIÓN 1-10

Donde I es la corriente (A), t es el tiempo (s), V es el voltaje (V), C es la capacitancia específica (F/g), F es el faradio (C/V) y C es la unidad de la carga (Q) denominada coulombio.

Planteamiento del Problema

Las propiedades eléctricas y electroquímicas de los óxidos de Mn, principalmente con pobre cristalinidad o amorfos y en películas delgadas, han sido el objeto de estudio en varias investigaciones [Tang, X., 2009]. Como resultado, una capacitancia específica promedio de 160F/g es exhibida por el óxido de manganeso en polvo, mientras que las películas delgadas de este mismo óxido poseen una capacitancia específica promedio en un rango entre 100 y 400 F/g. Estos valores aun están bastante alejados del valor teórico de la capacitancia específica, el cual está alrededor de 1000F/g [Tang, X., 2009].

Por tanto se requiere del diseño de óxidos de manganeso con alta capacitancia específica real, con altas áreas superficiales y bajo costo de fabricación, debido a la relación entre la capacitancia específica y el área superficial. Investigaciones en este sentido apuntan a la mejora de los métodos de preparación para crear materiales activos nano-estructurados [Tang, X., 2009].

Según la revisión bibliográfica realizada al interior del grupo del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales, LaMaNaFun, de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales no existen reportes acerca de la formulación sistemática de una ruta de síntesis de óxido de manganeso laminar que sea sometido a reacciones de intercambio con cloruro de rutenio hidratado y que permita cambios en las propiedades físico-químicas del material que contribuyan a la modulación de sus propiedades capacitivas.

Hipótesis

Es posible diseñar materiales nanoestructurados aptos para el almacenamiento de energía basados en óxidos de manganeso con características físico-químicas novedosas o mejoradas (como por ejemplo la capacitancia específica) por medio de la formulación sistemática de una ruta de síntesis que permita la modulación de sus propiedades capacitivas.

Objetivo General

Producir un material nanoestructurado basado en óxido de manganeso a través de la formulación sistemática de una ruta de síntesis que permita la modulación de sus propiedades capacitivas.

Objetivos específicos

- Sintetizar materiales basados en óxidos de manganeso a partir de los métodos establecidos en la literatura. Identificar los diferentes parámetros de síntesis que influyen sobre las propiedades físico-químicas del material obtenido y realizar modificaciones sistemáticas de ellos para lograr el diseño de la ruta de síntesis que permita la transformación de las propiedades capacitivas del material, analizando las repercusiones positivas y/o negativas de estas modificaciones sobre las propiedades del material.
- Caracterizar el material nanoestructurado obtenido usando distintos métodos de análisis entre los cuales se encuentran: Difracción de rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y análisis de las propiedades texturales por adsorción/desorción de N_2 a 77K, con el propósito de hallar la relación entre los parámetros de síntesis modificados y las propiedades físico-químicas y capacitivas del material.
- Evaluar las propiedades electroquímicas del material a partir de los análisis de VC y sus posibles aplicaciones como compuesto para electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía.

2 Sección experimental.

2.1 Introducción.

En este estudio se escogió un método de química redox para la preparación del material. Se sintetizó un óxido de manganeso laminar en fase tipo birnesita y en fase tipo buserita a partir del método de química suave reportado por J. Luo y colaboradores [Luo, J., 1999] conocido como método de doble envejecimiento para la preparación de óxidos de manganeso hidratados ($\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Luego de las dos etapas de envejecimiento, tres partes del material se sometieron a intercambio catiónico cada una de ellas empleando una solución de concentración diferente de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, de cada uno de los materiales resultantes se tomaron dos fracciones: una se sometió a un calentamiento a 160°C y la otra a calcinación a 400°C .

Como material de comparación se sintetizó un óxido de rutenio basados en la síntesis reportada por J. P. Zheng y colaboradores [Zheng, J. P., 1995] teniendo presente las modificaciones realizadas por X. Liu y P. G. Pickup [Liu, X. y Pickup, P. G., 2008] y por K. Kuratani y colaboradores [Kuratani, K., 2009].

Los materiales obtenidos se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS), análisis de área superficial BET, volumen y tamaño de poro por adsorción de N_2 y voltametría cíclica.

2.2 Reactivos y Materiales.

Para la preparación de la birnesita se utilizaron sulfato de manganeso(II), p.a. 99% (Acros Organics-205900010), hidróxido de sodio zur Analysis pureza $\geq 99\%$ (Merck), acetato de magnesio tetrahidratado de pureza mínima de 99,5% (Merck) y permanganato de potasio 99% (Merck-1.05082.1000).

Para el intercambio iónico con rutenio se utilizó cloruro de rutenio(III) hidratado, 37,9% Ru (Merck-1.19247.0025).

Para las pruebas electroquímicas se utilizaron sulfato de potasio, 99% (Merck), sulfato de sodio, 99% (Riedel de Haen) y pasta de carbón (CPE)-BASI-Epsilon.

El agua destilada desionizada (DDW) de $18\text{M}\Omega$ fue proporcionada por el Laboratorio de Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

2.3 Síntesis del Óxido de Manganeso.

Para la síntesis del óxido de manganeso se utilizó el método reportado por J. Luo y colaboradores [Luo, J., 1999].

A una solución preparada con 50,0486g de NaOH en 160ml de agua destilada desionizada (DDW) fría, se adicionó gota a gota (entre 15 y 20 gotas por minuto) una solución compuesta por 13,5200g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 3,4056g de $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 140ml de DDW, con agitación continua y vigorosa. Se observó la formación de un *slurry* habano, característico de la formación de hidróxido de manganeso e hidróxido de magnesio: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivamente. Adicionalmente se preparó una solución de 4,7998g de KMnO_4 en 140ml de DDW, que se adicionó gota a gota (entre 15 y 20 gotas por minuto) a la mezcla de hidróxidos de manganeso y magnesio, con agitación continua. En la reacción se observó un cambio de coloración hasta un verde oscuro metálico indicativo de la formación de un gel amorfo de óxido de manganeso.

2.3.1 Primera Etapa de Envejecimiento.

Este material en suspensión se almacenó en recipientes de plástico de 60 ml llenos hasta 2/3 de su volumen, a 40°C por 4 días. Transcurrido este tiempo, el óxido de manganeso se filtró y lavó con DDW hasta alcanzar un pH de aproximadamente 9.5. El material húmedo fue dividido en tres partes. La primera parte se secó a 40°C por 4 días. La segunda parte se almacenó húmeda en un recipiente sellado para posteriores tratamientos y la tercera parte se dispuso para la segunda etapa de envejecimiento.

2.3.2 Segunda Etapa de Envejecimiento.

Una parte del producto proveniente de la primera etapa de envejecimiento se dejó en agitación continua con 800ml de DDW en un beaker tapado con papel aluminio por 2 días. Posteriormente, el material se filtró y lavó con DDW hasta pH 9,5. Se separaron dos partes de nuevo. La primera parte se secó a 40°C por 2 días para estudios de caracterización y la segunda parte se almacenó húmeda en un recipiente sellado para posteriores tratamientos.

2.3.3 Intercambio Iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

A 40ml de una solución de 3,0 g húmedos del producto de la segunda etapa de envejecimiento, fueron adicionados 20ml de una solución acuosa de 201mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (para fines prácticos durante el desarrollo del trabajo se referirá como ~ 200mg). La solución final se aforó a 80 ml con DDW. Esta solución se agitó magnéticamente por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la solución se filtró al vacío y se realizó un lavado con aproximadamente 500 ml de DDW. El material se secó a 40°C por 2 días.

Este procedimiento se repitió usando 110mg y 57mg (para fines prácticos durante el desarrollo del trabajo se referirá como ~ 100mg y ~ 50mg, respectivamente) en lugar de ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Cada uno de los materiales resultantes se dividió en tres partes: una parte se guardó seca. De las dos restantes, una se calentó a 160°C por 6 horas y la otra se calcinó a 400°C por 6 horas.

2.3.3.1 Cálculo de la Concentración de H_3O^+ en cada uno de los Experimentos de Intercambio Iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

El pKa de la Ecuación 3.1 (ver Capítulo 3) es ~2.4 [Housecroft, C. E. y Sharpe, A. G., 2006]. Las concentraciones de rutenio [Ru] empleadas en cada uno de los 3 experimentos fueron: 0.038M, 0.021M y 0.011M cuando se prepararon las soluciones de ~ 200mg, ~ 100mg y ~ 50mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, cada una aforada a 80ml de solución.

De acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \times [\text{Ru}] = 0$$

ECUACIÓN 2-1

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

ECUACIÓN 2-2

Las concentraciones de iones hidronio presentes en cada uno de los experimentos de intercambio iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fueron: $4.456 \times 10^{-3}\text{M}$, $2.964 \times 10^{-3}\text{M}$ y $1.831 \times 10^{-3}\text{M}$ cuando se emplearon ~ 200mg, ~ 100mg y ~ 50mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. El pH calculado es 2.35, 2.53 y 2.74 cuando se emplearon ~ 200mg, ~ 100mg y ~ 50mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Por tanto, el pH del medio de reacción en cada una de las pruebas de intercambio iónico aumenta de la siguiente manera: $\text{pH}_{(\sim 200\text{mg})} < \text{pH}_{(\sim 100\text{mg})} < \text{pH}_{(\sim 50\text{mg})}$.

2.4 Síntesis del Óxido de Rutenio.

Para la síntesis del óxido de Rutenio se empleó un procedimiento basado en el método reportado por J. P. Zheng y colaboradores [Zheng, J. P., 1995] siguiendo las modificaciones reportadas por X. Liu y P. G. Pickup [Liu, X. y Pickup, P. G., 2008] y por K. Kuratani y colaboradores [Kuratani, K., 2009].

Se prepararon dos soluciones iniciales. Solución I: se formó diluyendo 0,500g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 20ml de DDW (pH ~ 1,75) y aforándola con DDW hasta 60 ml. Solución II: se preparó diluyendo 4,8139g de NaOH en 400ml de DDW (pH ~ 12,22).

La solución II se adicionó gota a gota (entre 15 y 20 gotas por minuto) a la solución I hasta alcanzar un pH ~ 8,0, momento en el que la adición de la solución de NaOH fue mucho más lenta (una gota cada vez que el pH disminuía hasta un valor de 7) con el propósito de garantizar la permanencia del pH por encima de 7 durante 1 hora. En total se adicionaron 23,1ml de la solución II.

La solución final permaneció bajo condiciones de agitación magnética durante 24 horas. Finalmente la agitación se detuvo y la solución se dejó en reposo estático durante 15 minutos. El pH final medido sin agitación permaneció alrededor de 5,68.

La solución final se aforó hasta 100ml con DDW y se repartió en dos recipientes para recuperar el material y a su vez, realizar un lavado por medio de centrifugación a 6000rpm en donde, para cada uno de los dos recipientes se cambió el sobrenadante por DDW fresco con el mismo decantado y se agitó manualmente antes de someter el sistema a una nueva sesión de centrifugación. Luego de tres sesiones de diez minutos cada una, el decantado se secó a 40°C por 2 días. En cada sesión de centrifugación, el sobrenadante se retiró y se reemplazó por una nueva alícuota de ~ 50ml de DDW para cada recipiente. El pH del último sobrenadante permaneció por encima de 6. El decantado se secó a 40°C por 2 días.

El material final se dividió en tres partes: una parte se guardó seca. De las dos restantes, una se calentó a 160°C por 6 horas y la otra se calcinó a 400°C por 6 horas.

2.5 Codificación de las Muestras Sintetizadas.

En la TABLA 2-1 se especifica el código o nombre dispuesto para cada material obtenido en cada una de las etapas de síntesis descritas en las secciones 2.3 y 2.4.

TABLA 2-1. Codificación de los materiales obtenidos durante las distintas etapas de síntesis del dióxido de Manganeso y del dióxido de Rutenio (secciones 2.3 y 2.4).

| Material | Código |
|--|---------------|
| Material secado a 40°C por 48 h después de la primera etapa de envejecimiento durante la síntesis de óxido de manganeso. | P01 |
| Material secado a 40°C por 48 h después de la segunda etapa de envejecimiento durante la síntesis de óxido de manganeso. | P02 |
| Óxido de manganeso sometido a intercambio iónico con ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y secado a 40°C por 48 h. | P03 |
| Óxido de manganeso sometido a intercambio iónico con ~ 100mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y secado a 40°C por 48 h. | P05 |
| Óxido de manganeso sometido a intercambio iónico con ~ 50mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y secado a 40°C por 48 h. | P06 |
| Óxido de manganeso sometido a intercambio iónico con ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, secado a 40°C por 48 horas y calentado a 160°C por 6 horas. | P12 |
| Óxido de manganeso sometido a intercambio iónico con ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, secado a 40°C por 48 horas, calentado a 160°C por 6 horas y calcinado a 400°C por 6 horas. | P19 |
| Óxido de rutenio secado a 40°C por 48 horas. | P11 |
| Óxido de rutenio secado a 40°C por 48 horas y calentado a 160°C por 6 horas. | P13 |
| Óxido de rutenio secado a 40°C por 48 horas, calentado a 160°C por 6 horas y calcinado a 400°C por 6 horas. | P15 |

2.6 Caracterización de Materiales.

Los métodos utilizados para la caracterización de los materiales fueron: (1) Difracción de Rayos X (XRD) para determinar la estructura de los óxidos sintetizados y las diferentes fases presentes luego de cada uno de los diferentes tratamientos; (2) Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDS), para estudiar la morfología de la superficie y la composición elemental semi-cuantitativa de éstos materiales; (3) Análisis del área superficial BET, el volumen y el tamaño de poro por adsorción de N_2 luego de cada uno de los diferentes tratamientos; (4) voltametría cíclica para evaluar el comportamiento electroquímico y la capacitancia específica (F/g) de los materiales sintetizados.

2.6.1 Difracción de Rayos X (XRD).

Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales, se tomaron a las muestras en forma de polvo a temperatura ambiente, usando un difractómetro Rigaku MiniFlex II equipado con una fuente de radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) a 30 kV y 15 mA, en modo continuo, los datos se tomaron en un intervalo 2θ de 3° a 70° con una velocidad de barrido de 5°/min y un ancho de muestreo de 0.02°. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio

de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (FIGURA 2-1).

FIGURA 2-1. Equipo de difracción de rayos X RIGAKU Miniflex II.



2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X.

FIGURA 2-2. Microscopio electrónico Jeol JSM 5910LV.



Los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido se llevaron a cabo en un microscopio Jeol JSM 5910LV, con detectores retroproyectados (BES) y secundarios (SEI) para generación de imagen y detectores EDS para análisis químico semi-cuantitativo, operado a 15kV y 19kV en modo de alto vacío (FIGURA 2-2).

Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional sede Medellín.

2.6.3 Análisis de Área Superficial, Volumen y Tamaño de Poro por Fisi-sorción de N₂.

El análisis de área superficial se evaluó en un equipo automatizado Micromeritics Modelo, ASAP 2020 a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K. Las temperaturas y tiempos de desgasificación se presentan en la TABLA 2-2. El área superficial de las muestras se evaluó mediante la técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) con cinco puntos en un rango de presión relativa de 0.02 a 0.3 (FIGURA 2-3).

Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

FIGURA 2-3. Analizador de área superficial marca Micromeritics modelo ASAP 2020.



TABLA 2-2. Temperaturas y tiempos de desgasificación para análisis de área superficial BET, volumen y tamaño de poro por adsorción de N₂ de los materiales estudiados.

| Material | Temperatura desgasificación (°C) | de | Tiempo de desgasificación (horas) |
|----------|----------------------------------|----|-----------------------------------|
| P02 | 120 | | 24 |
| P03 | 100 | | 24 |
| P05 | 100 | | 24 |
| P06 | 100 | | 24 |
| P12 | 160 | | 24 |
| P19 | 400 | | 6 |
| P11 | 40 | | 24 |
| P13 | 160 | | 24 |
| P15 | 250 | | 6 |

2.6.4 Voltametría Cíclica.

Las pruebas electroquímicas de voltametría cíclica se realizaron en un equipo C3 - BASI Epsilon con el propósito de registrar la respuesta de corriente cuando el potencial se varió dentro de una ventana de potencial específica a una velocidad de barrido determinada. El equipo está conformado por un potenciostato y una celda BASI C3 provista de un electrodo de referencia Ag/Ag⁺, un electrodo auxiliar de Platino, un electrodo de trabajo modificado de pasta de carbón para la formación del electrodo en forma de bulk (o pastilla de 3mm) conformado por el material activo y pasta de carbón en polvo, cabeza de celda de teflón, celda vial de vidrio y el software especializado vendido por el fabricante para el manejo y control de las pruebas de voltametría cíclica realizada (FIGURA 2-4).

FIGURA 2-4. Equipo BASI Epsilon para pruebas Electroquímicas: voltametría cíclica.



Un experimento típico se describe a continuación.

2.6.4.1 Electrodo de trabajo.

En un vidrio de reloj, el material activo seco en forma de polvo se pesa y se mezcla con una cantidad previamente establecida de pasta de carbón (CPE) en las proporciones especificadas para la conformación de un electrodo con un determinado porcentaje en peso de material activo. Luego, ambos materiales (material activo y pasta de carbón) se mezclaron físicamente con ayuda de una espátula de pala pequeña por cerca de 30 minutos para garantizar mezcla completa.

La mezcla de material activo – pasta de carbón se introdujo en el compartimiento ubicado en el extremo inferior del electrodo de trabajo. El material se compactó al interior del electrodo a medida que se introdujo el material a analizar y se pule sobre una superficie plana. El electrodo se lava con DDW repetidas veces para eliminar material remanente y humedecer el electrodo con el propósito de eliminar el aire al interior del mismo al principio y al final de cada prueba.

2.6.4.2 Celda de experimento electroquímico.

Para cada experimento la celda se adecuó con cerca de 15 ml de solución electrolítica (la más empleada en este trabajo fue una solución 0,5M de K_2SO_4) acuosa y luego se cubrió con la cabeza de celda de teflón. El electrodo auxiliar y el electrodo de referencia son lavados varias veces con DDW, introducidos en la solución electrolítica y conectados al equipo. La celda es burbujeada durante 10 minutos con Nitrógeno con el propósito de disminuir el contenido de O_2 en el electrolito soporte. Por último, se introduce el electrodo de trabajo.

El software es programado con la prueba y las especificaciones requeridas para la voltametría cíclica: velocidad de barrido, ventana de potencial, escala de intensidad esperada y número de ciclos.

En este trabajo, para escoger condiciones de ventana de potencial, velocidad de barrido, composición en masa del electrodo y solución electrolítica se probó el material P03 de la siguiente manera (ver resultados en el anexo):

Se evaluaron 3 ventanas de potencial: 0,8V, 1,0V y 1,2V, con esta última condición experimental el material presentó una mayor capacitancia específica y por tanto se escogió como la ventana de potencial para los demás experimentos.

Se probaron distintas velocidades de barrido (2mV/s, 5mV/s), obteniéndose una mayor capacitancia específica y un mejor comportamiento pseudocapacitivo con la velocidad de barrido más baja, siendo escogida para probar los otros materiales.

Se analizaron distintas composiciones en masa de material activo (30%, 50% y 70%) siendo 50% en masa la composición con la que mejores resultados se lograron. Los otros materiales se probaron con un electrodo compuesto 50% de material activo y 50% de pasta de carbón.

Se probaron 2 electrolitos: soluciones 0,5M de Na_2SO_4 y K_2SO_4 , con este último fue con el que se obtuvieron mejores capacitancias específicas y se escogió para probar el resto de materiales.

En una prueba de voltametría cíclica realizada a un electrodo preparado sólo con pasta de carbono empleada para construir los electrodos fue posible corroborar que ésta no presenta un comportamiento capacitivo, por tanto, la capacitancia exhibida por los electrodos fabricados pertenece sólo al material activo, el óxido de Manganeso.

En resumen las siguientes fueron las condiciones óptimas para la evaluación de las propiedades electroquímicas de los materiales: Ventana de potencial: 1.2V, velocidad de barrido: 2mV/s, composición del electrodo: 50% de material activo, electrolito: K_2SO_4 0.5M.

3 Análisis de Resultados y Discusión.

3.1 Introducción.

Diversas investigaciones sobre $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ han sido realizadas con el propósito de estudiar su viabilidad tecnológica en dispositivos de almacenamiento de energía. La disponibilidad debida a la abundancia de manganeso en la naturaleza y su compatibilidad ambiental [Pang, S-C., 2000] han sido factores claves que han inclinado la atención hacia su uso por encima de otros materiales. Sin embargo, deficiencias propias del $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como su baja conductividad 10^{-3}S/cm frente a 10^4S/cm del RuO_2 anhidro y 1S/cm del $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [Wen, J., 2009]), requieren la búsqueda de configuraciones alternativas del material y condiciones experimentales que mejoren sus propiedades electroquímicas y por tanto el desempeño para su uso como electrodo en dispositivos como baterías y supercapacitores.

El $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con estructura laminar ha sido empleado para tal propósito en distintos arreglos: mezclado con diversos materiales de carbono u otros óxidos de metales e incluso con polímeros conductores (Ver TABLA 1-1y TABLA 1-2). Por otra parte, dos técnicas que han sido estudiadas aprovechando el carácter laminar y el hecho de la incorporación de cationes, son el dopaje de las láminas y el intercambio catiónico en el espacio interlaminar. A. Ogata y colaboradores estudiaron el efecto del dopaje con cobalto sobre la estructura y el desempeño electroquímico de una birnesita de potasio sintetizada con el propósito de ser usada en baterías recargables de litio. Hallaron que el desempeño electroquímico de la birnesita dopada mejoró con la inclusión de la cantidad apropiada de cobalto y concluyeron que fue debido al cambio en el reordenamiento estructural y a la disminución de la resistencia a la transferencia de carga [Ogata, A., 2008].

Hasta hoy, para aplicaciones supercapacitivas, el óxido de rutenio es considerado el material para electrodo por excelencia debido a su alto desempeño electroquímico y su capacitancia específica por encima de 700F/g [Zheng, J. P., 1995], desempeño que ha sido atribuido a su conductividad esencialmente casi-metálica y a que sus reacciones faradáicas involucran una transferencia multi-electrónica que mejora el desempeño pseudocapacitivo respecto a otros materiales [Wen, J., 2009]. Sin embargo, su uso implica altos costos económicos y ambientales [Pang, S-C., 2000. Beaudrouet, E., 2009]. Por estas razones, son necesarios estudios de materiales más económicos y ambientalmente menos nocivos para electrodos de supercapacitores.

Con este propósito, diferentes investigaciones han sido realizadas. Por ejemplo, J. Wen y colaboradores [Wen, J., 2009], reportan el estudio de un óxido mixto de rutenio y manganeso sintetizado a través de un método de co-precipitación oxidativa de KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en una solución acuosa neutra a temperatura ambiente. Por

medio de análisis XPS mostraron que el material obtenido es principalmente un compuesto de $\text{RuO}_2 - \text{MnO}_2$, y que usando éste, con casi un sexto de la densidad en peso de rutenio, usado por J. P. Zheng y colaboradores [Zheng, J. P., 1995], se puede mejorar la relación costo - desempeño capacitivo a través de la incremento de la conductividad para la transferencia electrónica en las reacciones farádicas [Wen, J., 2009].

A diferencia de lo reportado por Wen y colaboradores [Wen, J., 2009], el trabajo desarrollado en esta tesis de maestría se basó en la incorporación de rutenio a través de un intercambio iónico en un material basado en óxido de manganeso laminar tipo birnesita variando las concentraciones de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y evaluando su efecto sobre la estructura, morfología, área superficial, volumen y tamaño de poro y propiedades electroquímicas. A su vez, se realizó el análisis y la discusión que conduce a la conclusión del papel decisivo en el incremento de la capacitancia presentado por el $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que ha incorporado rutenio de acuerdo con los resultados obtenidos a través de las técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X, SEM -EDS, área superficial BET, volumen y tamaño de poro y voltametría cíclica.

3.2 Estructura Cristalina y Composición Química.

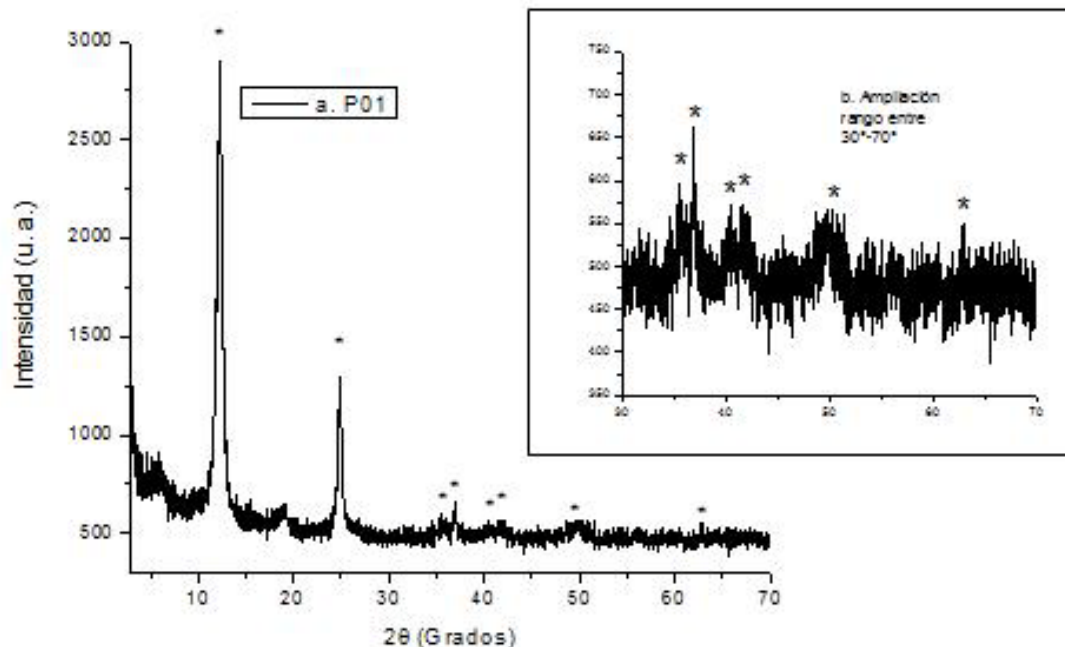
El material en estudio fue sintetizado empleando el método presentado por J. Luo y co-investigadores [Luo, J., 1999] conocido como método de doble envejecimiento para la preparación de óxidos de manganeso hidratados.

3.2.1 Primera Etapa de Envejecimiento.

De acuerdo con la literatura [Luo, J., 1999. Abou-El-Sherbini, Kh. S., 2002], la fase predominante en P01 es un óxido de manganeso laminar conocido como birnesita de sodio o Na-birnesita (entre las láminas se ubicaron cationes Na^+ suministrados por el medio de reacción). La FIGURA 3-1 presenta el XRD tomado a P01 y la fase principal identificada corresponde a una fase laminar tipo birnesita. En el XRD, el pico de mayor intensidad se encuentra en 2θ igual a 12.34° (7.17 \AA) y presenta un armónico en 2θ igual a 24.84° (3.58 \AA). Otros picos identificados en 2θ se encuentran a 35.5° (2.53 \AA), 36.92° (2.43 \AA), 40.5° , 41.8° , 50.0° (1.82 \AA), 62.84° (1.48 \AA).

Los picos de la difracción entre 30° y 70° (Inserto FIGURA 3-1) indican que P01 adoptó una simetría monoclinica, permitiendo descartar la posibilidad de la adopción de las simetrías turboestrática y hexagonal [Drits, V., 1997].

La simetría monoclinica de la Na-Birnesita surge de la inserción de iones Na^+ en el espacio entre las láminas, ya que la simetría depende de la clase de catión intercalado en este espacio. De hecho, la adopción de algún tipo de simetría por parte del óxido de manganeso laminar obedece a la organización de las moléculas de agua intercaladas y a la acomodación de los cationes [Le Goff, P., 1996].

FIGURA 3-1. Patrón de Difracción de Rayos X de P01.

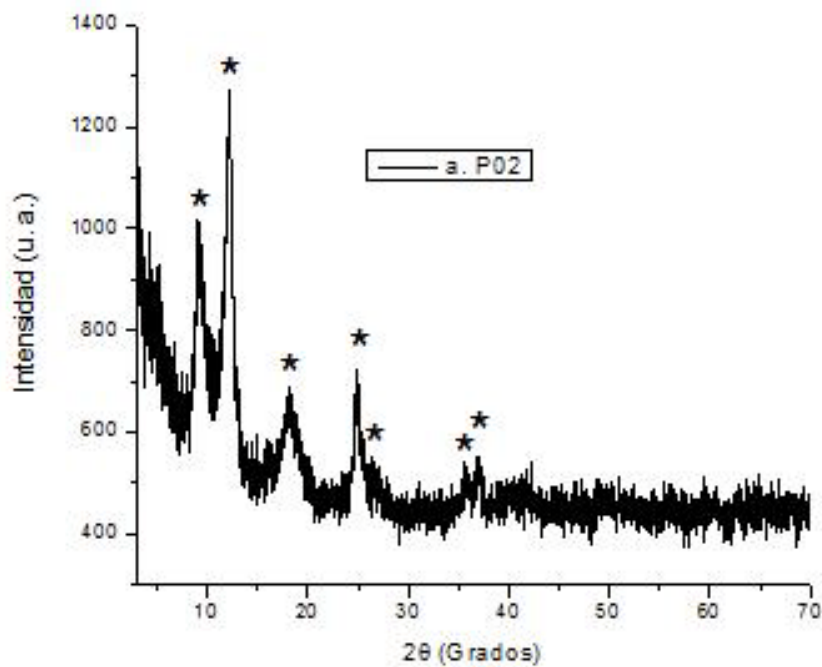
3.2.2 Segunda Etapa de Envejecimiento.

En La FIGURA 3-2 es posible apreciar la aparición de nuevos picos de difracción localizados en 2θ igual a 9.08° (9.73 \AA) y 18.00° (4.92 \AA) y que corresponden a la aparición de una segunda fase laminar identificada como buserita de sodio o Na-Buserita que es una fase laminar de óxido de manganeso con dos capas interlaminares de hidratación efectivas (FIGURA 3-1y FIGURA 3-2) [Jaramillo, C., 2009. Luo, J., 1999]. Es posible observar picos de difracción en los siguientes valores θ : 12.16° (7.27 \AA), 25.00° (3.56 \AA), 35.50° (2.53 \AA), 37.08° (2.42 \AA) correspondientes a la forma cristalina de la fase laminar Na-Birnesita [Abou-EI-Sherbini, Kh. S., 2002. Le Goff, P., 1996]. Por tanto, en la FIGURA 3-2 se puede observar la existencia de una mezcla de fases laminares: la buserita co-existe con la birnesita, siendo esta última la fase mayoritaria. Del comportamiento del XRD entre 30° y 70° , es posible inferir que el material pudo haber adoptado una simetría turbostrática [Drits, V., 1997].

Durante la segunda etapa de envejecimiento, parte de la Na-Birnesita incorpora entre sus láminas una capa de agua efectiva adicional, de aquí el aumento del espaciado interlaminar desde 7.17 \AA hasta 9.73 \AA . De acuerdo con J. Luo y colaboradores [Luo, J., 1999], las capas de hidratación del espacio interlaminar son retenidos a través de la fuerza electrostática de los iones Na^+ . Luego del lavado posterior a la primera etapa de envejecimiento, permanecen iones OH^- en el medio, estos interactúan con los Na^+ ejerciendo un efecto de apantallamiento sobre ellos. La presencia de OH^- repele moléculas de agua que rodean a los cationes así como también pueden interactuar directamente con

los iones Na^+ . De este modo, el poder de atracción que ejercen los cationes Na^+ sobre las moléculas de agua es disminuido en presencia de OH^- . La segunda etapa de envejecimiento es un tiempo adicional durante el proceso para que las especies OH^- difundan fuera de la región interlaminar, creando allí un ambiente más neutro que permite una mayor interacción entre los iones Na^+ y las moléculas de agua circundantes [Luo, J., 1999]. De este modo es posible explicar el aumento del espacio interlaminar cuando una parte de la Na-birnesita incorporó la segunda capa efectiva de hidratación.

FIGURA 3-2. Patrón de Difracción de Rayos X de P02.



3.2.3 Etapa de Intercambio Iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

A través de los análisis EDS presentados en la FIGURA 3-3, se determinó la cantidad de rutenio que incorporó el $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en cada uno de los experimentos de intercambio iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La información consolidada se presenta en la TABLA 3-1.

FIGURA 3-3. Áreas en los respectivos materiales donde se realizó el análisis EDS.

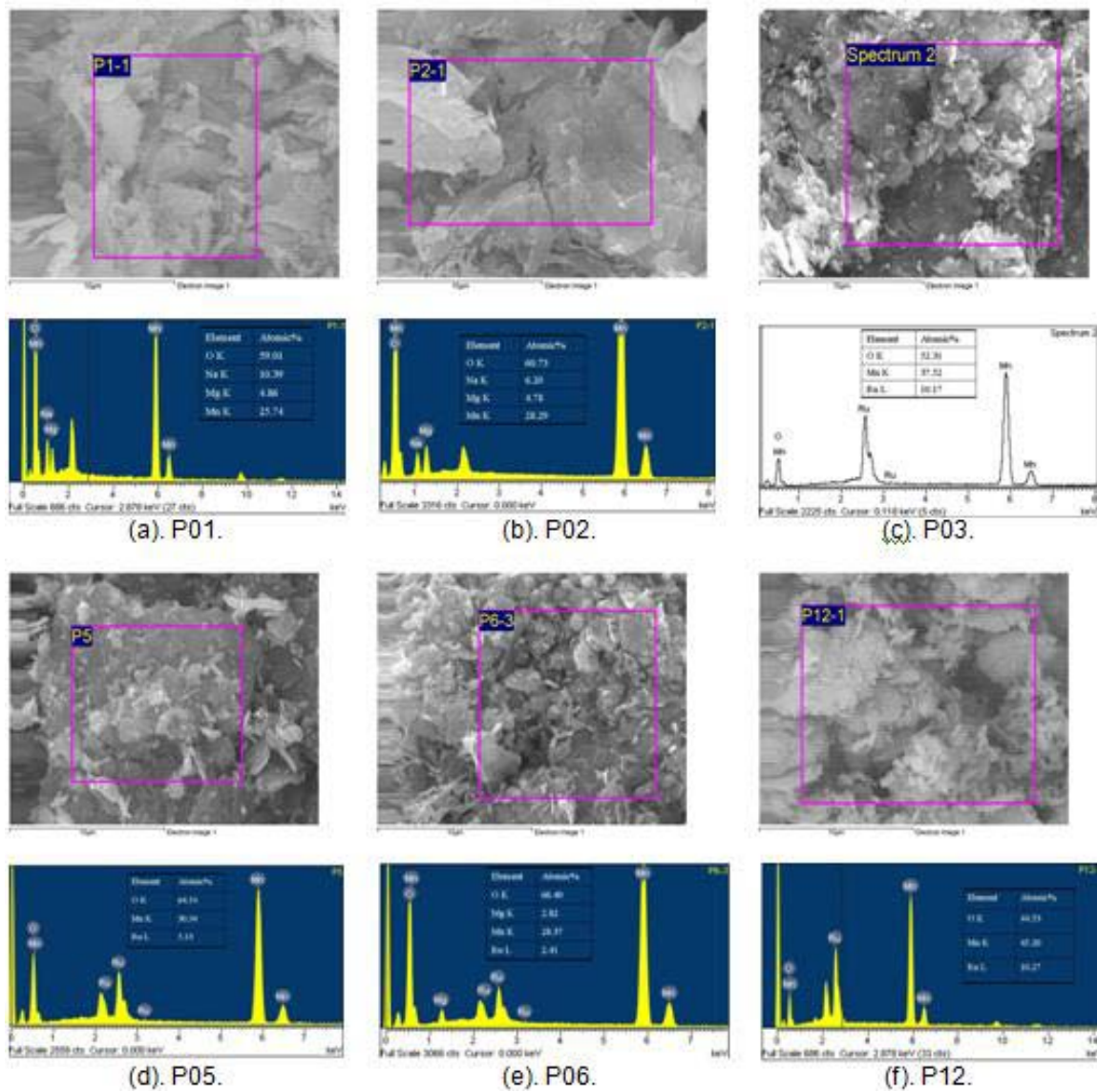


TABLA 3-1. Comparación datos EDS de los materiales obtenidos. Porcentaje atómico de los elementos que conforman cada muestra.

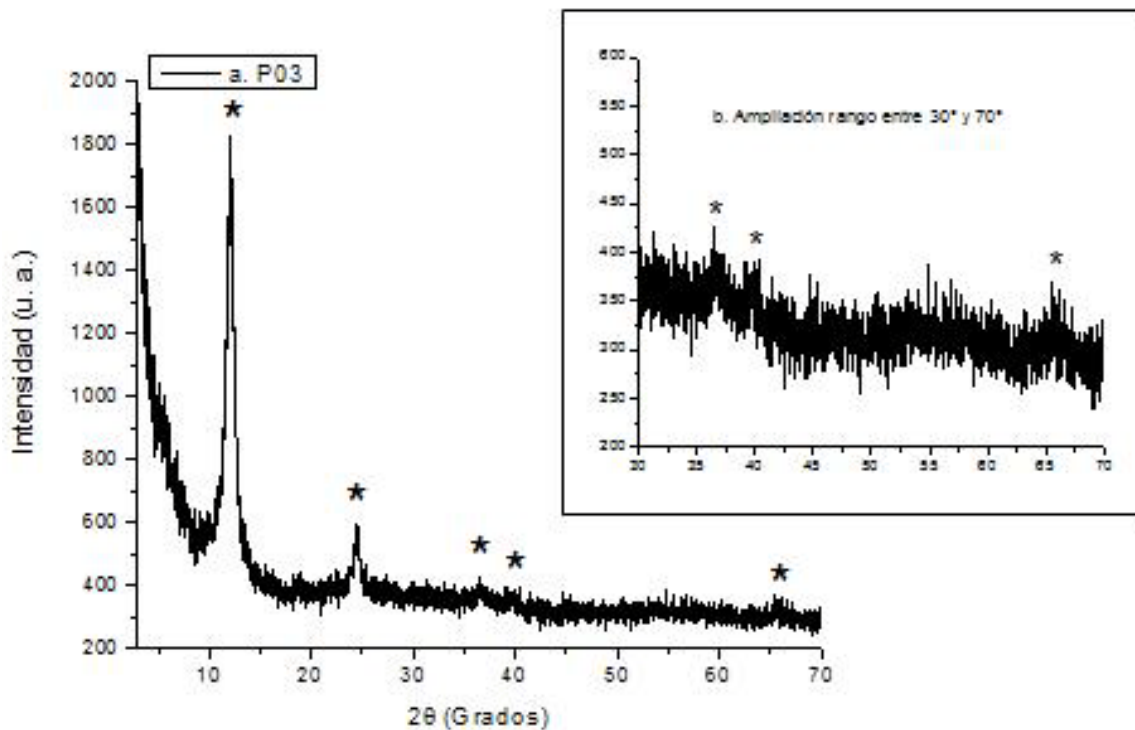
| Porcentaje atómico - %At | | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Elemento | P01 | P02 | P03 | P05 | P06 | P12 |
| Oxígeno | 59.01 | 60.73 | 52.31 | 64.54 | 66.40 | 44.53 |
| Sodio | 10.39 | 6.20 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Magnesio | 4.86 | 4.78 | 0.00 | 0.00 | 2.82 | 0.00 |
| Manganeso | 25.74 | 28.29 | 37.52 | 30.34 | 28.37 | 45.20 |
| Rutenio | 0.00 | 0.00 | 10.17 | 5.13 | 2.41 | 10.27 |

La FIGURA 3-3 presenta las áreas en las que se realizó el análisis semi-cuantitativo EDS para cada material y que son representativas de cada una de las muestras debido a que cada material exhibió homogeneidad en la distribución de los elementos presentes.

La cantidad de rutenio incorporada por el material en cada uno de los experimento es un factor crucial en las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de cada uno de ellos.

3.2.3.1 Intercambio Catiónico con ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Cuando el $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se sometió a la reacción de intercambio con ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, el material resultante presentó un patrón de difracción de rayos X típico de la fase birnesita, similar a los XRD reportados en la literatura para la fase birnesita [Jaramillo, C., 2009]. En la FIGURA 3-4 se observan picos de difracción en 2θ igual a 12.1° (7.31 \AA) y 24.42° (3.64 \AA). Estos dos picos son característicos para la fase laminar tipo birnesita. Hay otros picos de difracción en valores 2θ : 36.50° (2.46 \AA), 39.7° y 66.0° . A su vez, se observa la desaparición de la fase tipo buserita (ver FIGURA 3-2 y FIGURA 3-4) y un reordenamiento de la estructura cristalina de la fase laminar. Los cationes pequeños tienen relaciones (carga/radio) relativamente grandes y son mucho más efectivos en la neutralización de la carga laminar [Jaramillo, C., 2009]. La geometría, la coordinación y el nivel energético de las especies de rutenio intercambiadas pueden influir en la preferencia que tiene el material laminar de adoptar la estructura tipo birnesita en lugar de la buserita. Las especies de rutenio pueden estar en coordinación con tres oxígenos alrededor de una vacancia respecto a las láminas, dos moléculas de agua estructural y una especie OH^- , la cual puede formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua vecinas pertenecientes a las especies de rutenio próximas. Esto puede sugerir que la configuración adoptada favorece la formación de una capa de hidratación efectiva (característica de la fase birnesita) en lugar de dos (característica de la fase buserita). Adicionalmente, es probable que se generen menos repulsiones electrostáticas entre las láminas debido a la configuración preferencial que adoptan las especies de rutenio en la región interlaminar. En el inserto de la FIGURA 3-4 se presenta una ampliación del rango entre 30° y 70° de donde es posible inferir que el material pudo haber adoptado una simetría hexagonal [Drits, V., 1997. Abou-El-Sherbini, Kh. – S., 2002].

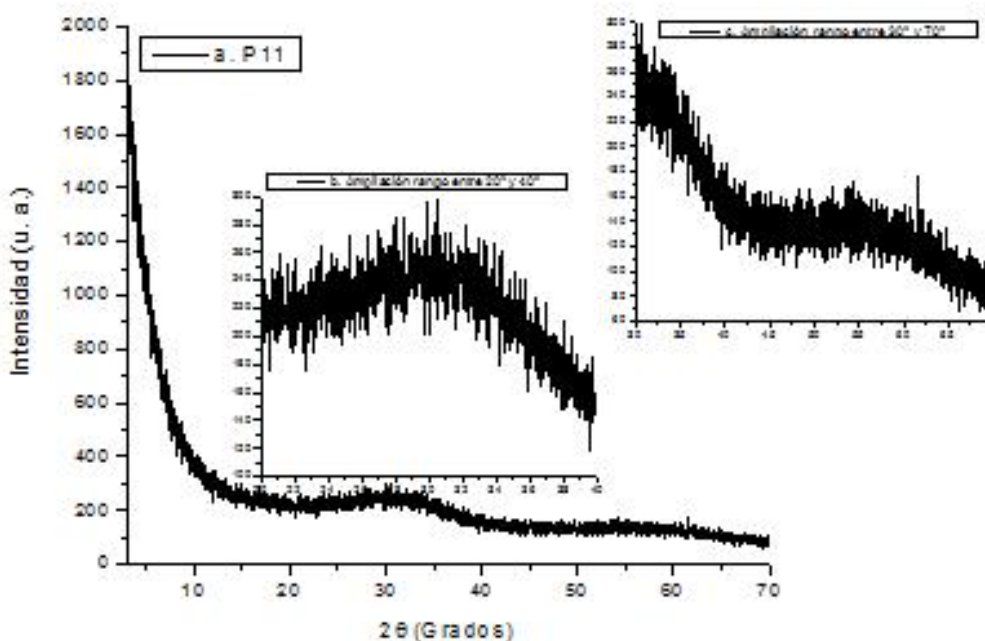
FIGURA 3-4. Patrón de Difracción de Rayos X de P03.

Con el objetivo de discernir si hubo o no la posible formación de una fase de óxido de rutenio paralela, un óxido de rutenio fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento presentado en la sección 2.4 (P11). El patrón de difracción de rayos X para P11 se presenta en la FIGURA 3-5. En este patrón se evidencia la formación de una fase amorfa localizada entre 20° y 40° centrada alrededor de 30°, la cual no se observa en el XRD tomado a P03 (FIGURA 3-4). Para descartar la formación de óxido de rutenio paralelo a la formación de la birnesita es importante identificar los valores 2θ característicos del óxido de rutenio cristalino que puede ser obtenido a partir de la fase amorfa secada a 40°C. Con este propósito, el $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se calcinó a 400°C. En la FIGURA 3-6 se presenta el patrón de difracción de P15.

Para P15, el patrón de difracción de rayos X (FIGURA 3-6) muestra picos característicos en $2\theta = 28.02^\circ$ (3.18Å), 35.18° (2.55Å), 40.16° (2.24Å), 54.34° (1.69Å), 58.16° (1.58Å), 59.62° (1.55Å), 65.62° (1.42Å), 67.22° (1.39Å) y 69.70° (1.35Å), correspondientes a una fase tetragonal de óxido de rutenio (JCPDS 40-1290) [Zheng, J. P. y Jow, T. R., 1995, Gu, Y-J. y Wong W-T., 2006]. Ninguno de estos picos aparece en el patrón de difracción de rayos X tomado a P03 (FIGURA 3-4). Bajo este argumento, como P11 no exhibe los picos que presenta P03 en la región 2θ entre 25° y 70° (ambas muestras secadas a 40°C), y P03

no exhibe picos en esta región en los valores 2θ en que difracta P15, es posible inferir que P03 es una fase birnesita que incorporó especies de Rutenio en su estructura (ya sea como dopante o como ion intercambiado entre las láminas), lo cual puede ser corroborado con los datos del análisis EDS, de los cuales se puede inferir que las especies de rutenio reemplazaron los cationes de magnesio y sodio de la estructura laminar de óxido de manganeso (Ver TABLA 3-1). Como se discutirá más adelante, el análisis SEM también sugiere que no se detecta (así como con las otras técnicas de caracterización empleadas) la formación de óxido de rutenio cuando se formó P03, P05 y P06.

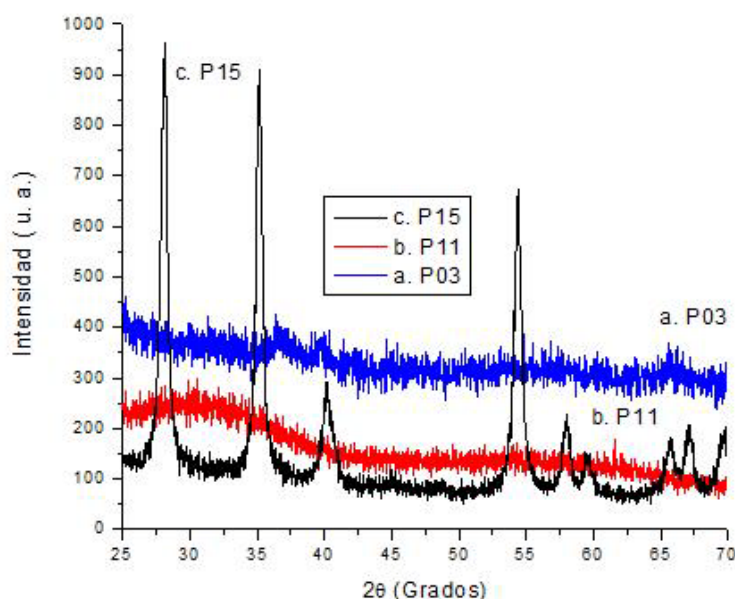
FIGURA 3-5. Diagrama de Difracción de Rayos X de P11.



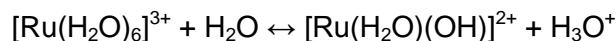
El análisis EDS sugiere que la fase laminar tipo birnesita ha incorporado rutenio en su estructura. Así, para esta tercera etapa de estudio, cuando el $MnO_x \cdot nH_2O$ se sometió a la reacción de intercambio con $\sim 200\text{mg}$ de $RuCl_3 \cdot xH_2O$, según la información obtenida a través de EDS y presentada en la TABLA 3-1, el óxido de Manganeso libera de su estructura los cationes de magnesio y sodio e introduce rutenio. El XRD presentado en la FIGURA 3-4 rectifica la forma laminar y cristalina de la birnesita que ha adoptado P03. Sin embargo, de los picos de difracción que han podido ser identificados para P03 entre 30° y 70° en 2θ , el material sintetizado al someter a reacción $MnO_x \cdot nH_2O$ con $\sim 200\text{mg}$ de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ no ha exhibido la simetría de la Na-Birnesita (FIGURA 3-1). Si la FIGURA 3-4 es comparada con alguna Birnesita con simetría hexagonal (como la presentada por Abou-El-Sherbini y colaboradores [Abou-El-Sherbini, Kh. S., 2002]), es probable que P03 haya

adoptado una simetría hexagonal. Para argumentar esta aseveración hay autores que aseguran que dentro del grupo de las fases monohidratadas de los $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, las birnesitas de metales de transición muestran simetría hexagonal, lo que explican basándose en el hecho de una acomodación preferencial octaédrica de los iones de metales de transición [Abou-El-Sherbini, Kh. S., 2002]. Los parámetros de red no fueron calculados para estos materiales debido a que el refinamiento de Rietveld se profundizará en estudios posteriores al interior del grupo de investigación.

FIGURA 3-6. Superposición de los patrones de Difracción de Rayos X de P03. (b). P11. (c). P15.



Para ilustrar la preferencia que exhibe el óxido de manganeso laminar de incorporar especies de rutenio dentro de su estructura y liberar cationes de sodio y magnesio, puede plantearse la siguiente situación: el Ru^{3+} en solución acuosa forma un complejo con moléculas de agua que produce iones hidronio, por tanto esta solución es de carácter ácida [Housecroft, C. E. y Sharpe, A. G., 2006]:



ECUACIÓN 3-1

En el complejo coordinado $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$, el Rutenio presenta una simetría octaédrica, su número de coordinación es 6 (enlazado con 6 ligandos: 5 moléculas de agua y un ion $[\text{OH}]^-$) y presenta configuración d^5 . (Similar a la configuración d^5 del Fe^{3+}).

Las especies de rutenio y el carácter ácido del medio (debido a la presencia de H_3O^+) pueden facilitar el intercambio catiónico. Las especies de rutenio pueden compensar las vacancias presentes en las láminas debido a la liberación del magnesio y sustituir, junto con los iones hidronio, a los iones Na^+ de la zona interlaminar. Los iones H_3O^+ asociados a la formación del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ (ECUACIÓN 3-1) pueden sustituir iones de sodio interlaminar así como facilitar el ingreso de las especies de rutenio en el material. Este hecho puede sustentarse por los datos EDS presentados en la TABLA 3-1 para las muestras P03, P05 y P06. Después de la reacción de intercambio, el contenido de sodio disminuyó hasta niveles indetectables por medio de las técnicas de caracterización empleadas, mientras que el de rutenio incrementó. Cabe destacar la preservación de la estructura laminar de la birnesita luego del intercambio con rutenio. P02 muestra la presencia tanto de birnesita como de buserita (ver FIGURA 3-2).

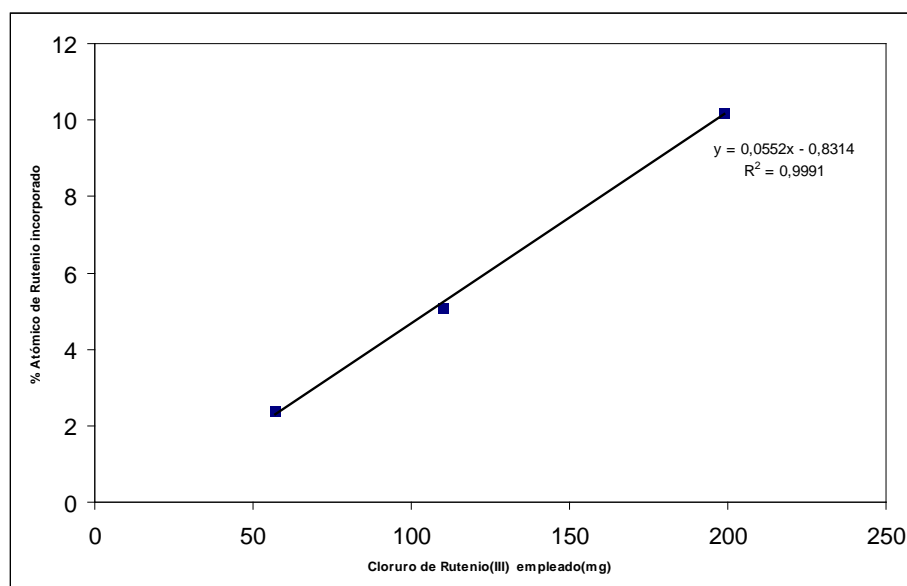
Para explicar la posible incorporación de especies de rutenio que reemplazan a los cationes de magnesio, debe tenerse presente la explicación de J. Luo y colaboradores [Luo, J., 1999]. Durante la segunda etapa de envejecimiento, el ambiente interno del óxido de manganeso laminar llega a ser menos básico. Bajo esta nueva condición el magnesio presente puede ionizarse para producir Mg^{2+} que migra al espacio interlaminar, donde también se ubican moléculas de agua. Éstas pueden llegar a interactuar fuertemente con el Mg^{2+} [Luo, J., 1999]. Es posible que la migración del magnesio debido a la disminución del carácter básico del ambiente interno del óxido de manganeso laminar en la etapa de intercambio genere vacancias en las láminas que pueden ser compensadas a través de la incorporación de especies de rutenio presentes en el medio de reacción. La reacción de intercambio con una solución acuosa y ácida de rutenio cuya formación del complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ disminuye el pH al interior de la estructura del $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ debido a los iones hidronio asociados con la formación del complejo. La disminución de la basicidad del ambiente (debido a la presencia de iones hidronio) puede favorecer la migración del magnesio de las láminas y el ingreso de especies de rutenio con el propósito de compensar los espacios abandonados en las láminas por el magnesio. Este hecho puede ser apoyado por los datos EDS presentados en la TABLA 3-1 para las muestras P03, P05 y P06. Después de la reacción de intercambio, el contenido de magnesio disminuyó (para P03 y P05 hasta cero) mientras que el de rutenio se incrementó.

La diferencia dimensional del espacio interlaminar cuando ocurre un cambio de fase promueve la formación de vacancias debido a la reacción que sufren algunos cationes de Mn^{3+} , sea de oxidación o de desproporción (formando Mn^{2+} y Mn^{4+}) [Drits, V., 1997]. La existencia de estas vacancias disponibles, el desplazamiento de iones de magnesio hacia afuera de la estructura durante el intercambio catiónico y la mayor densidad de carga (proporción: carga/radio) del rutenio, permiten suponer que éste ocupe también los sitios de las vacancias.

No obstante, la cantidad de especies de rutenio incorporado por P02 depende de la cantidad de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ empleado para la reacción de intercambio. En la FIGURA 3-7 es posible observar una relación lineal entre ambas variables. De acuerdo con la TABLA 3-1, un intercambio total o parcial de cationes de sodio y de magnesio presentes al inicio de la reacción de intercambio de P02 por parte de especies de rutenio e iones hidronio depende de la cantidad de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ empleado y de manera más específica, de la relación $(\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O})_{\text{húmedo}} / (\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ utilizada.

Al ser empleados valores bajos de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ es posible lograr un intercambio de Na^+ presentes en P02 por parte de especies de rutenio y de iones hidronio. De esta manera, cuando se sintetizó P06 fue posible observar que, a pesar de haber intercambiado todo el Na^+ , algo más de la mitad del contenido atómico inicial de magnesio aun permanece en la estructura.

FIGURA 3-7. Relación entre la cantidad de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ empleado en las reacciones de intercambio del $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y el % Atómico de Rutenio presente en las muestras obtenidas como resultado.

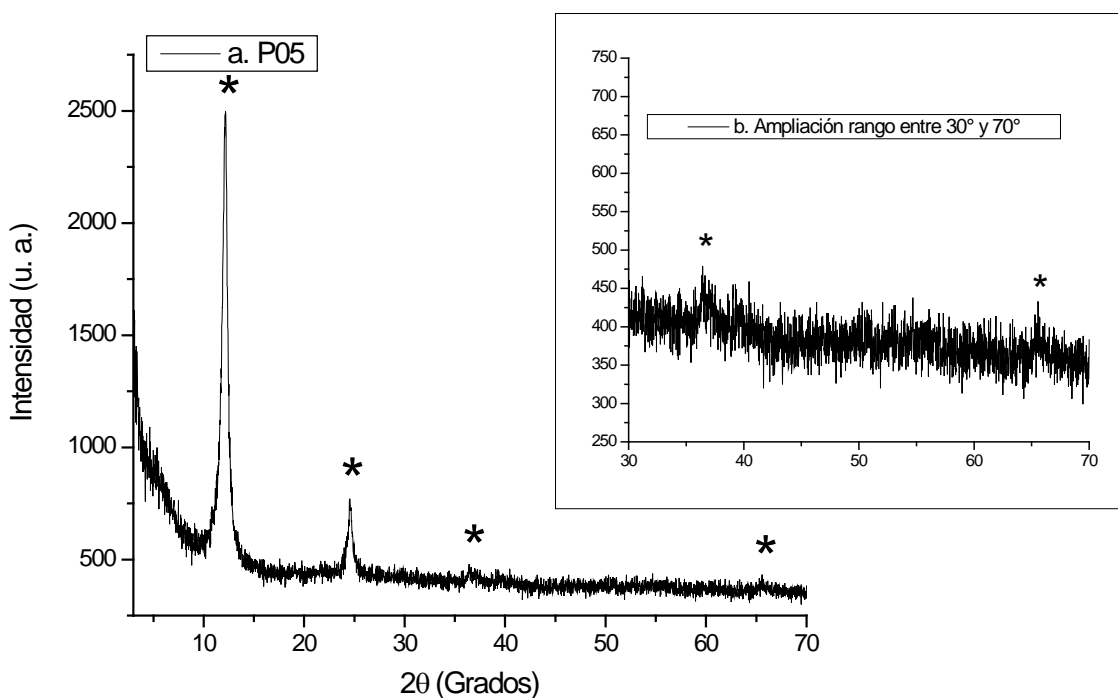


3.2.3.2 Intercambio Catiónico con ~ 100mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

En la FIGURA 3-8 se observa el patrón de difracción de rayos X de P05 el cual presenta los picos de difracción en los valores 21.12° (7.33\AA) y 24.66° (3.61\AA). Otros dos picos pueden distinguirse en 36.50° (2.46\AA) y 65.50° (1.42\AA), respectivamente. Picos de difracción típicos de la fase birnesita (comparar con el patrón de difracción de P03). En el inserto es presentada una ampliación del rango entre 30° y 70° en el que puede observarse, al igual que para P03, la posible adopción de una simetría hexagonal por parte de P05.

De la comparación de los diagramas de difracción de rayos X presentados en la FIGURA 3-4 y FIGURA 3-8 y de acuerdo con el análisis realizado para P03, es posible inferir que cuando el $MnO_x \cdot nH_2O$ fue sometido a la reacción de intercambio con $\sim 100mg$ de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ se formó una fase birnesita que incorporó en su estructura especies de Rutenio e iones hidronio. También en este caso, el óxido de manganeso libera fuera de su estructura cationes de magnesio y sodio e introduce especies de rutenio, como es posible sugerir de los datos EDS suministrados en la TABLA 3-1.

FIGURA 3-8. Patrón de Difracción de Rayos X de P05.

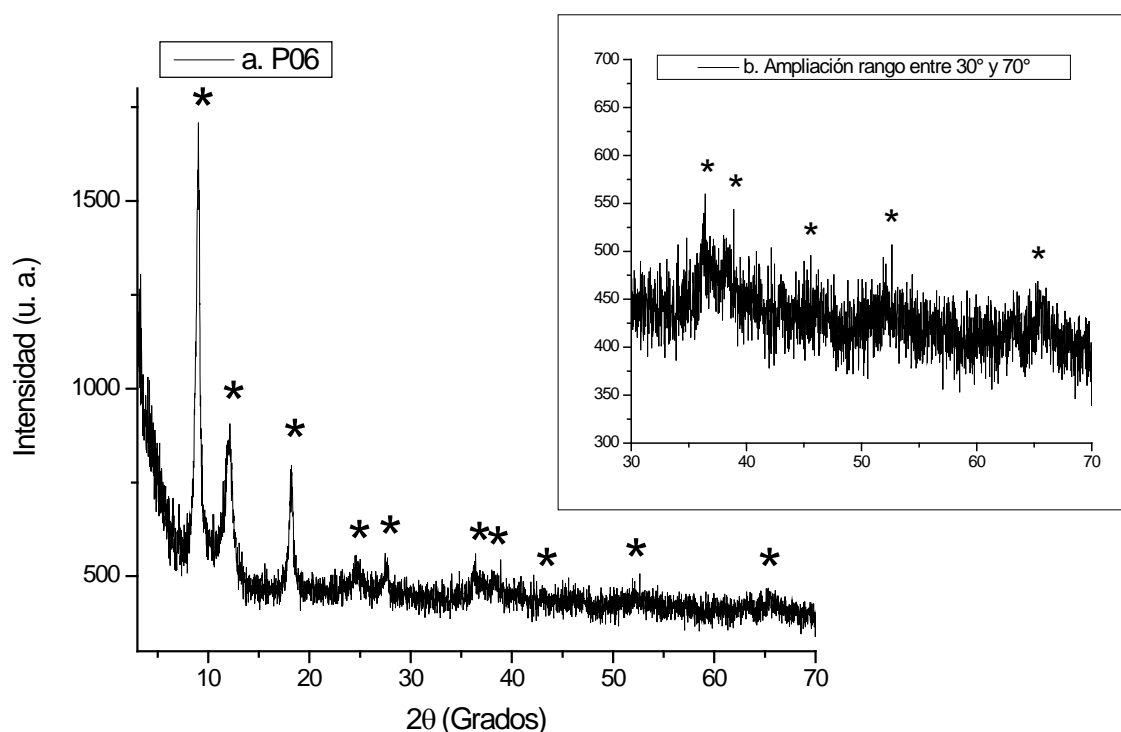


3.2.3.3 Intercambio Catiónico con $\sim 50mg$ de $RuCl_3 \cdot xH_2O$.

P06 presenta un patrón de difracción de rayos X (FIGURA 3-9) diferente a los exhibidos por las muestras P03 y P05. En la FIGURA 3-9 se puede observar la presencia por lo menos de dos fases principales: birnesita y buserita, como sucede con P02, pero contrario a P02, la fase principal presente en P06 es la buserita. Es posible observar picos de difracción en $2\theta = 9.00^\circ$ (9.82Å) y 18.16° (4.88Å), característicos de la fase laminar tipo buserita y en 12.08° (7.32 Å) y 24.66° (3.61 Å), característicos de la fase laminar tipo birnesita. Otros picos de difracción pueden observarse en 27.50° (3.24Å), 36.34° (2.47Å), 38.40° (2.34Å), 43.02° (2.10Å), 52.26° (1.75Å), 65.46° (1.42Å).

Debido a la menor acidez de la solución cuando se sintetizó P06 (en comparación con las preparadas con ~ 100mg o ~ 200mg) y a la cantidad más baja de especies de rutenio, es posible suponer que no se disminuyó suficientemente el pH del ambiente para lograr la migración del total de magnesio detectable por EDS presente en las láminas disponible en P02. Una vez más, los iones hidronio en el ambiente de reacción pueden sustituir iones Na^+ presentes en P02. De los datos EDS (TABLA 3-1) es posible suponer que sucede tanto un proceso de intercambio del catión interlamilar como un proceso de desplazamiento del magnesio de las láminas.

FIGURA 3-9. Patrón de Difracción de Rayos X de P06.

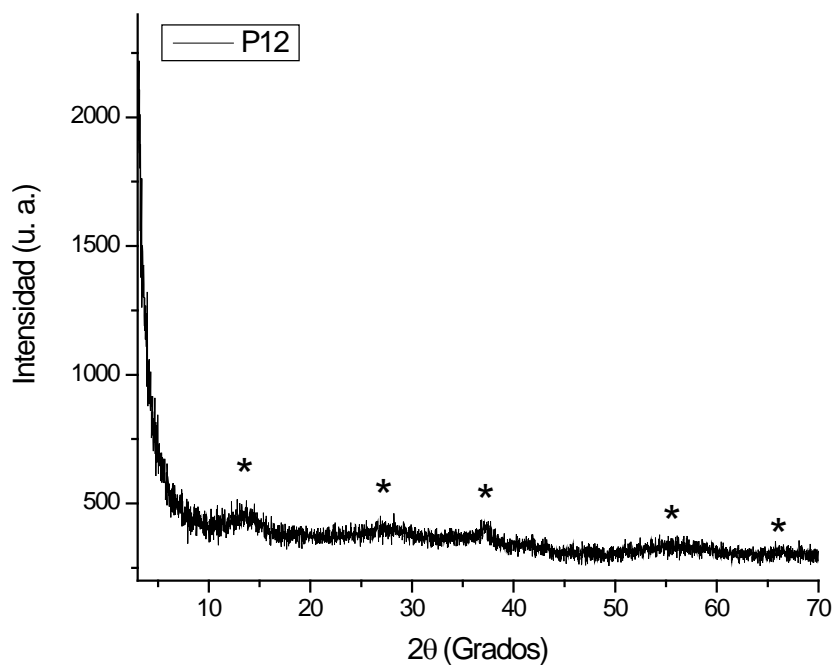


3.2.3.4 Etapa de Calentamiento a 160°C de la muestra Intercambiada con ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

En la FIGURA 3-10 es posible observar picos de difracción en $2\theta = 13.58^\circ$ (6.52Å), 27.94° (3.19Å), 37.38° (2.40Å), 55.78° (1.65Å), 66.92° . Ninguno de los picos anteriores fue observado en los XRD de las muestras P01, P02, P03, P05 y P06 (ver FIGURA 3-1, FIGURA 3-2, FIGURA 3-4, FIGURA 3-8 y FIGURA 3-9). Estos pueden ser atribuidos a una birnesita deshidratada, en este caso de P03. La capacidad que posee un catión interlamilar de asociar moléculas de agua circundantes disminuye con el incremento de la temperatura [Luo, J., 1999]. Es posible inferir que la pérdida de agua influyó en el cambio estructural y en la disminución casi total de la cristalinidad de P03.

De acuerdo con J. Luo y colaboradores, la Na-buserita sufre una deshidratación cuando se calienta por encima de 120°C y consideran que a 280°C la birnesita puede presentar descomposición. [Luo, J., 1999]. Por otra parte, a temperaturas por encima de 200°C es posible remover moléculas de agua tanto fisi-sorbidas como quimi-sorbidas [Toupin, M., 2002. Zhang, S. W. y Chen, G. Z., 2008]. Por tanto, es factible suponer que al someter P03 a una temperatura de 160°C se removió agua del material a través de evaporación y que la cantidad de agua retirada es agua fisi-sorbida. La disminución del contenido de agua evidenciado por una disminución en el espacio interlaminar permite suponer una reorganización interlaminar del agua que no fue retirada y de los cationes presentes [Nazri, G-A.; Pistoia, G., 2009].

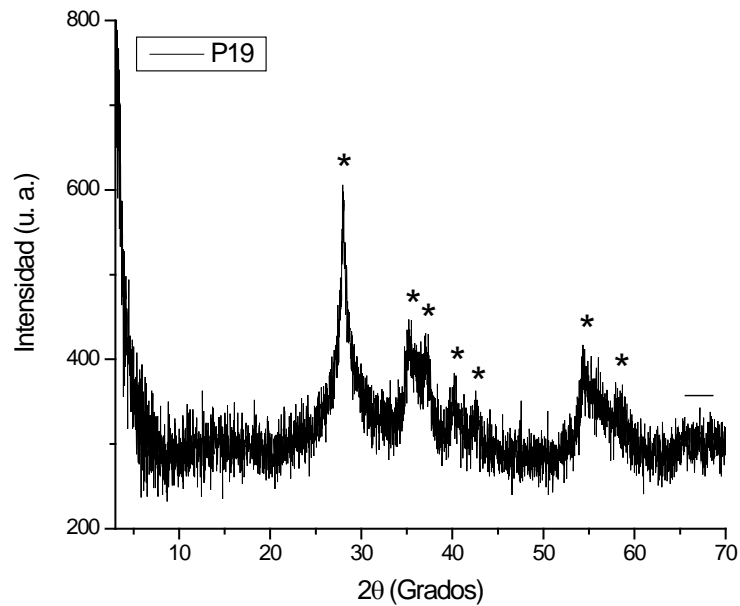
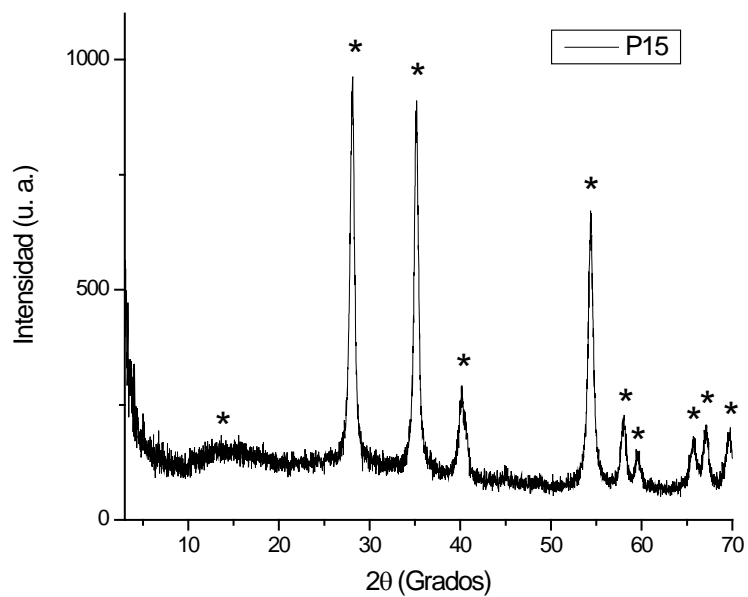
FIGURA 3-10. Diagrama de Difracción de Rayos X de P12.



3.2.3.5 Etapa de Calcinación a 400°C de la muestra Intercambiada con ~ 200mg de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

La FIGURA 3-11 presenta el XRD tomado a P19. En ésta se pueden identificar picos de difracción en $2\theta = 28.08^\circ, 35.08^\circ, 37.16^\circ, 40.34^\circ, 42.66^\circ, 54.50^\circ, 58.37^\circ$ y un amplio pico con baja intensidad alrededor de 67° .

Con el propósito de observar si hay o no formación de un óxido de rutenio cristalino cuando se formó P19, la muestra P11 fue calcinada por 6 horas a 400°C (P15).

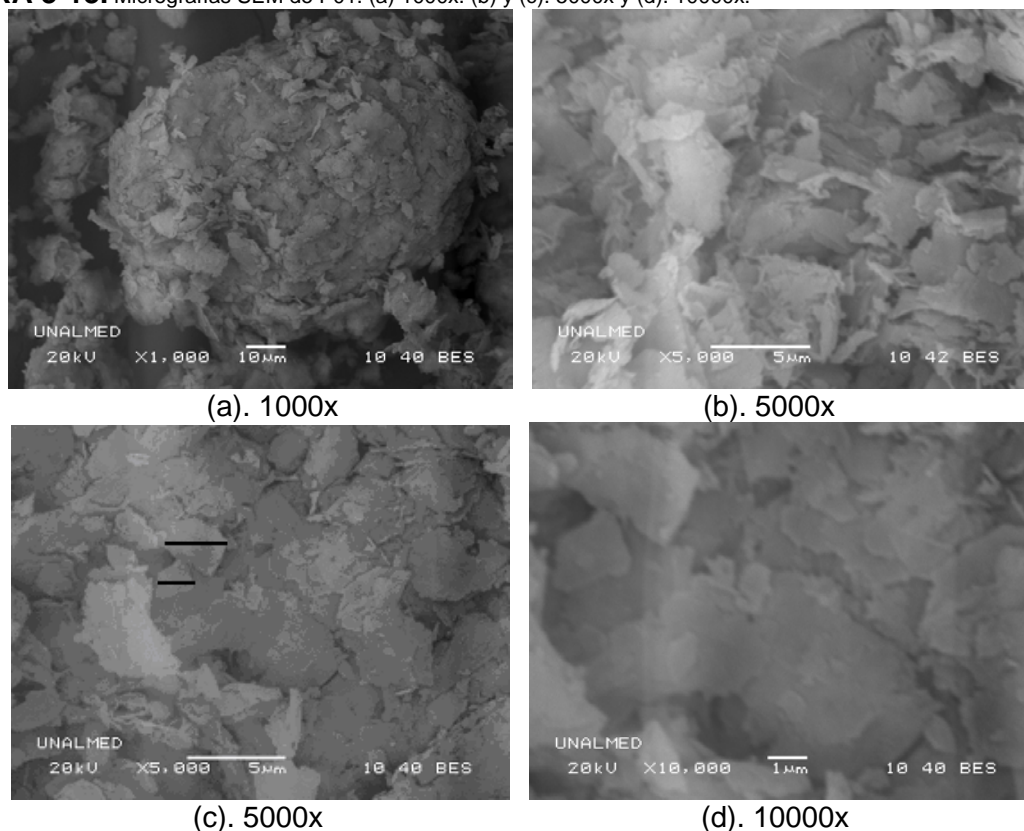
FIGURA 3-11. Patrón de Difracción de Rayos X de P19.**FIGURA 3-12.** Patrón de Difracción de Rayos X de P15.

Al comparar la FIGURA 3-11 y la FIGURA 3-12 y los valores 2θ , es posible observar que los difractogramas entre 10° y 20° presentan un comportamiento similar. A su vez, los picos en 2θ alrededor de 13° , 35° , 40° , 54° y 58° están presentes en ambos XRD. Es posible suponer la formación de un óxido de rutenio en P19, los picos en 2θ alrededor de 37° y 42° están presentes en patrones de difracción de fases de óxidos de manganeso [Ghodbane, O., 2009. Wen, J., 2009]. Sin embargo, no son suficientes para la identificación de la fase de óxido de manganeso presente. Aunque P19 presenta un grado alto de amorfismo, lo que hace casi imposible la identificación precisa de las posibles fases que lo conforman, es permisible inferir una co-existencia de fases correspondientes a MnO_x y RuO_2 (este último puede estar en formación debido a una re-organización atómica en P03 debido al tratamiento térmico). Por medio del incremento de la temperatura de calcinación no puede ser posible obtener esta misma fase birnesita de mayor cristalinidad sin correr el riesgo de cambiar la estructura del MnO_x . El tipo de catión intercambiado influye en la estabilidad térmica de la fase birnesita. La naturaleza de estos productos depende del tipo (alcalino, alcalino-térreo, de transición) y del radio del catión [Jaramillo, C., 2009]. Incluso, un tratamiento térmico por encima de $300^\circ C$ pueden llevar a la formación de otras fases de MnO_x distintas a la birnesita como la pirolusita o la Mn_3O_4 [Jaramillo, C., 2009]. Ya que un tratamiento térmico origina una deshidratación de la fase laminar, pudiendo a su vez causar destrucción de la estructura precursora para generar un cambio de fase [Jaramillo, C., 2009]. Con respecto a la fase de óxido de rutenio, el incremento de la temperatura favorece su cristalización [Conway, B. E., 1999]. Otro procedimiento para aumentar el tamaño de cristal son las rutas hidrotérmicas, en las que se generan presiones autógenas.

3.3 Morfología, Área Superficial BET y Naturaleza Porosa.

Las micrografías SEM han sido seleccionadas para estudiar la morfología de los materiales sintetizados a lo largo del desarrollo del método de síntesis.

En la FIGURA 3-13 se presenta la morfología adoptada por P01 en donde es posible observar agregados con formas esféricas algo distorsionadas de un tamaño $\sim 1.5 \mu m$ (FIGURA 3-13(a)) conformados por partículas con una morfología dominada por plaquetas en forma de hojuelas irregulares con bordes angulares con tamaños entre $\sim 1 \mu m$ y $\sim 4 \mu m$ (FIGURA 3-13(b) – (d)). Es posible observar una disposición algo ordenada en la interacción de las hojuelas para la formación de los aglomerados, una ligera tendencia a la ubicación una tras otra hace parecer a la superficie de los aglomerados con escamas compactas. Esta morfología puede ser hallada en la literatura para óxido de manganeso tipo birnesita [Donne, S. W., 2010. Liu, Z – H., 2005].

FIGURA 3-13. Micrografías SEM de P01. (a) 1000x. (b) y (c). 5000x y (d). 10000x.

Con el objetivo de relacionar la morfología con el área superficial y el volumen y tamaño de poro en la TABLA 3-2 se presentan los resultados obtenidos para las muestras sintetizadas empleando técnicas de caracterización de sortimetría correspondientes al análisis de área superficial BET, volumen y tamaño de poro.

La FIGURA 3-14 son micrografías tomadas a P02. Es posible observar que la morfología es dominada por plaquetas, sin embargo, no es fácil establecer un tamaño exacto de la misma ya que hay plaquetas desde un tamaño promedio de $4\mu\text{m}$ hasta valores ligeramente mayores que $10\mu\text{m}$ (FIGURA 3-14(a) – (c)), sin embargo, son de mayor tamaño comparadas con P01. No obstante, se observa que estas partículas de tamaños pequeños se aglomeran para formar partículas más grandes. Un ligero aspecto de escamas es observado en las partículas formadas por aglomerados de plaquetas de menor tamaño (FIGURA 3-14(b), (c) y (d)). Las partículas presentan formas irregulares cuyos bordes tienden a terminar en bordes angulares y rectos.

La FIGURA 3-15 presenta la morfología de P03, en esta se observa aglomerados de partículas laminares con formas irregulares y bordes angulares agudos y rectos con un tamaño promedio de $2\mu\text{m}$ (FIGURA 3-15(c) – (f)) que se aglomeran en partículas más grandes con tamaño promedio entre 25 y $35\mu\text{m}$ (FIGURA 3-15(a) y (b)) sin alguna forma geométrica establecida. El orden de las láminas pequeñas al formar las partículas mayores

es aleatorio, es decir, no se ubican como láminas una detrás de otra (como ocurre con las partículas de P01, ver FIGURA 3-13), sino que se ubican en forma desordenada. Se observa una formación en escamas debido a la disposición espacial de las plaquetas característica de los materiales laminares, lo cual es consistente con la literatura [Liu, Z – H., 2005]. Comparado con P01 y P02, en P03 son más finas producto del intercambio con rutenio y muestran una disposición menos compacta. El resultado es la formación de partículas con una aparente naturaleza más porosa y una mayor área superficial, en comparación con las partículas formadas por aglomerados de plaquetas para la muestra P02. Este hecho es soportado por el análisis de área superficial BET presentado en la TABLA 3-2. Este incremento en el área superficial BET fue de casi 3.5 veces y el de volumen de poro estuvo ligeramente por encima de 1.5 veces.

FIGURA 3-14. Micrografías SEM P02. (a) 1000x. (b) y (c). 5000x y (d). 10000x.

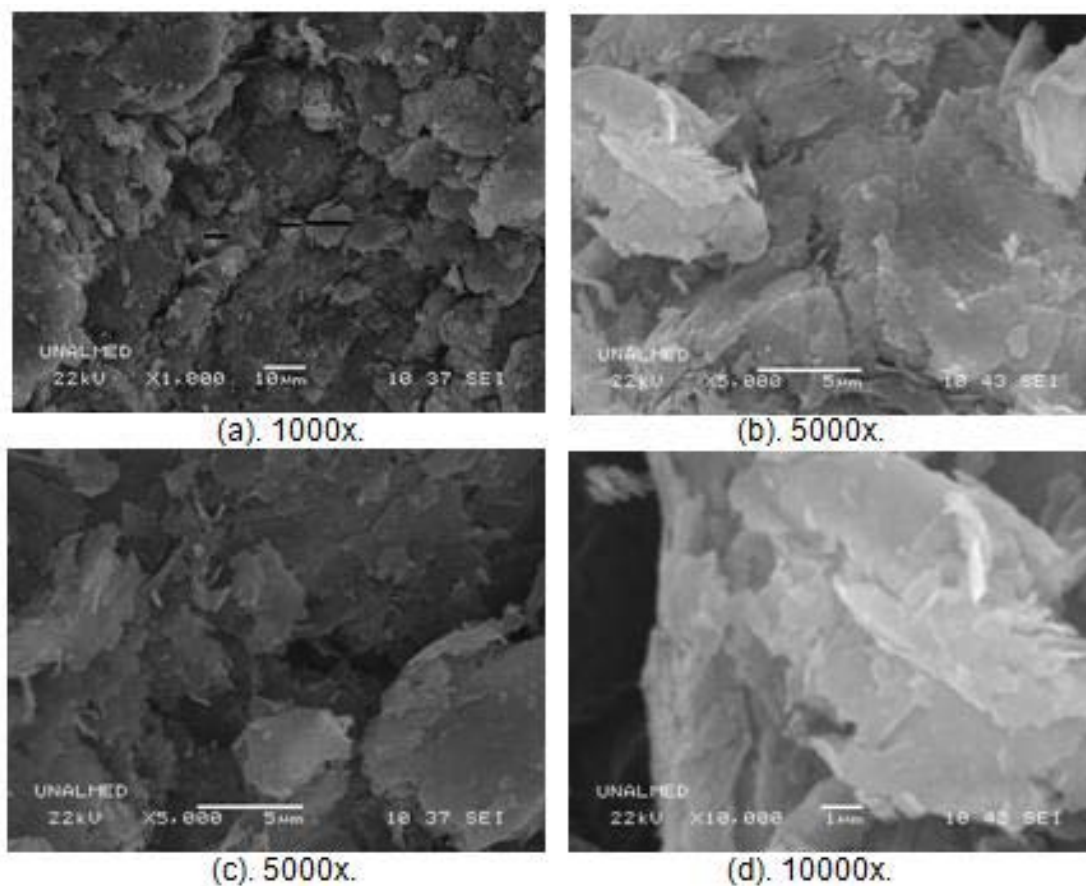


TABLA 3-2. Área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro para cada una de las muestras sintetizadas. *Volumen total de poro en un punto simple de adsorción calculado a $P/P_0 = 0.988$. ** Tamaño de poro (Å) = $(4V_{de\ total\ de\ poro})/ABET$ [Webb, P.A. y Orr , C., 1997] .

| Material | Área Superficial BET (m ² /g) | Volumen de Poro* (cm ³ /g) | Tamaño de Poro** (Å) |
|----------|--|---------------------------------------|----------------------|
| P02 | 35.23 | 0.144 | 163.73 |
| P03 | 122.84 | 0.249 | 81.26 |
| P05 | 140.00 | 0.309 | 88.19 |
| P06 | 84.85 | 0.265 | 124.94 |
| P12 | 136.13 | 0.308 | 90.40 |
| P19 | 1.05 | 0.251 | 9579.31 |
| P11 | 53.82 | 0.321 | 238.78 |

En la FIGURA 3-16 se presenta la morfología de P05. Es posible observar algunas partículas con morfología tubular de diámetro alrededor de 0.5µm y longitud ligeramente mayor a 4µm (FIGURA 3-16 (e) y (f)), partículas con forma de láminas con tamaño promedio de 2µm (FIGURA 3-16 (f)) y partículas sin forma definida, conformadas por conglomerados de espigas de diámetro promedio ligeramente menor que 0.2µm y longitud alrededor de 1µm (FIGURA 3-16 (f)). Estas partículas pequeñas se aglomeran formando partículas de mayor tamaño de diversas formas, entre las que se destacan conglomerados sin forma geométrica definida de diámetro promedio entre 25 y 30 µm y tubos de ~ 11µm de diámetro y ~ 50µm de longitud (FIGURA 3-16 (a)). También es posible ver partículas (de aglomerados) con tamaños menores con forma de esferas distorsionadas (FIGURA 3-16 (a)). Así como en la formación de P03, el carácter ligeramente ácido del medio de reacción y el intercambio iónico una vez más pueden causar disolución parcial de las partículas que conforman P02 hasta llegar a las formas adoptadas por las partículas de P05. El tamaño, la morfología y la disposición espacial de las partículas pequeñas que forman los aglomerados (P05) ofrecen la posibilidad de una mayor área superficial y una naturaleza más porosa que P03. Los aglomerados de mayor tamaño parecen menos compactos que los adoptados por P02 y P03 producto del intercambio con rutenio.

FIGURA 3-15. Micrografías SEM P03. (a) 1000x, (b) 2000x. (c), (d) y (e). 5000x y (f). 10000x.

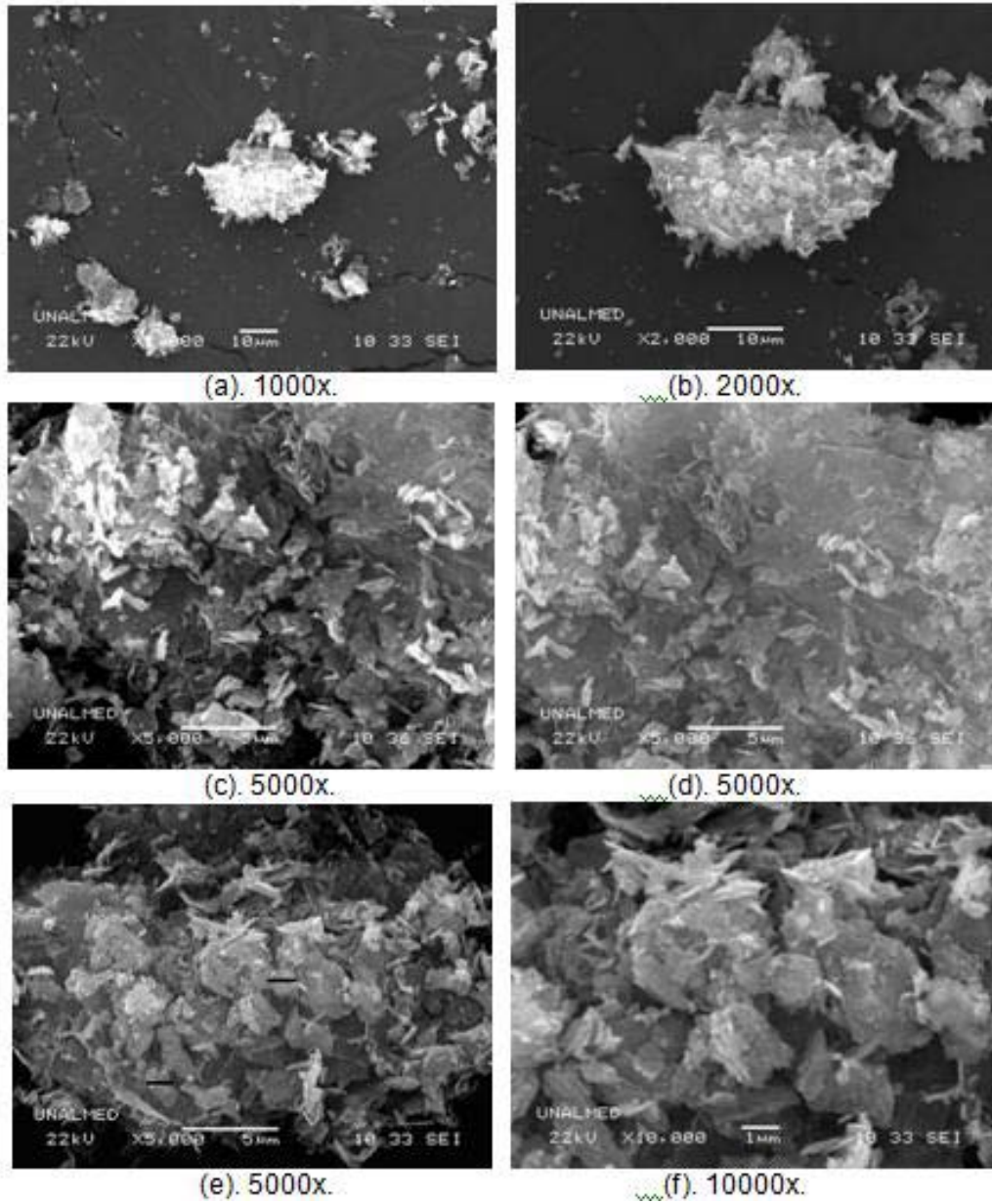
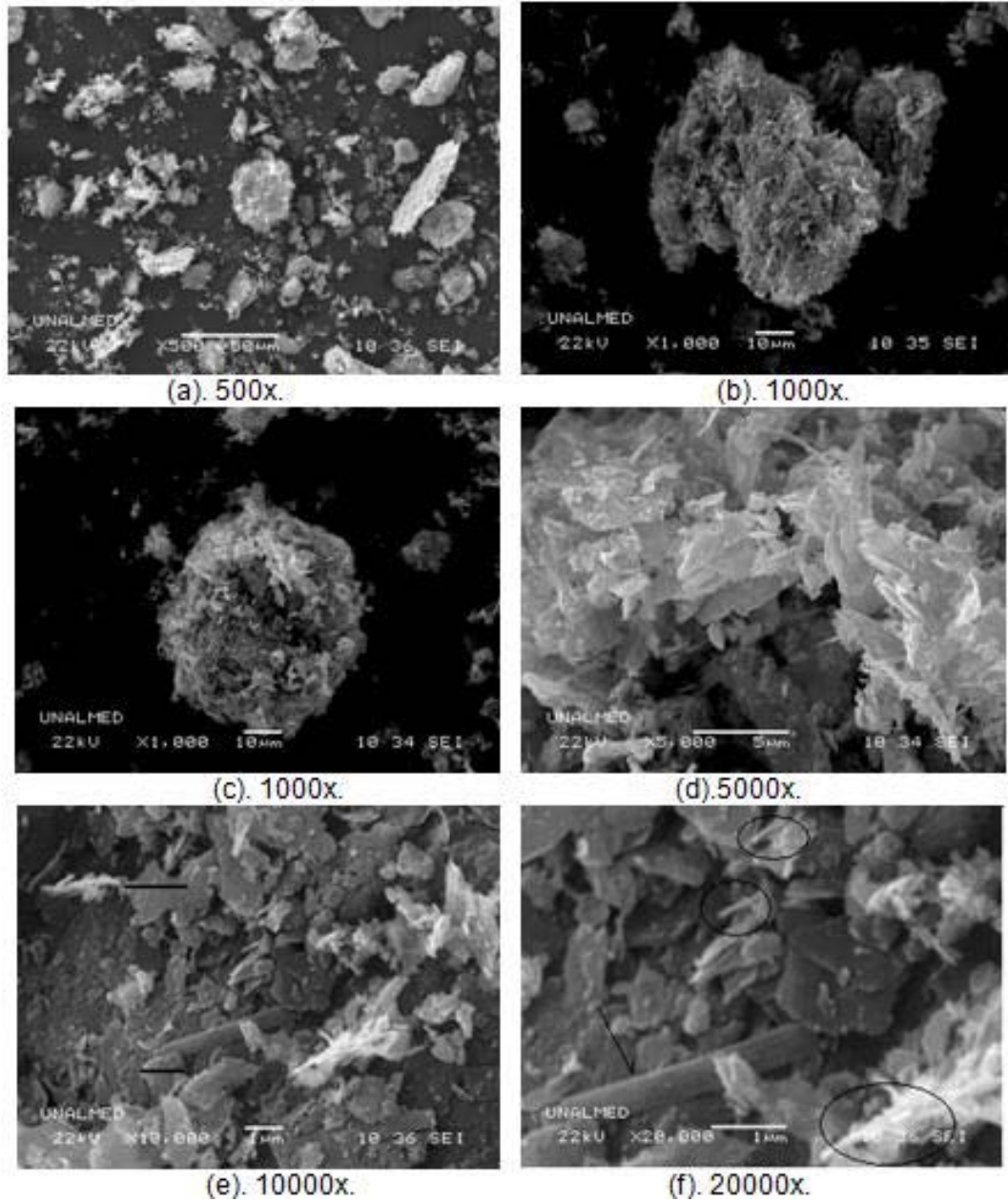


FIGURA 3-16. Micrografías SEM seleccionadas de la muestra P05. (a) 500x, (b) y (c). 1000x. (d) 5000x. (e). 10000x y (f). 20000x.



Las observaciones realizadas para P05 pueden ser soportadas por los datos de la TABLA 3-2. P05 presenta un aumento alrededor del 12% en el área superficial BET y un incremento cercano al 20% en el volumen de poro respecto a P03.

La FIGURA 3-17 presenta la morfología de P06. Se observa la conformación de aglomerados más compactos que P03 o P05 (tamaño promedio $\sim 25\mu\text{m}$. FIGURA 3-17 (a)) con cierto grado de aleatoriedad en la disposición espacial de partículas laminares en forma de hojuelas irregulares con bordes rectos y angulares de menor tamaño (tamaño promedio $\sim 2\mu\text{m}$. FIGURA 3-17 (b) – (f)), debido probablemente a que las condiciones del medio de reacción no alteran en un grado alto las características morfológicas y de aglomeración de P02 durante la formación de P06, situación que si pudo haber ocurrido en la formación de P03 o P05. La disponibilidad más compacta de los aglomerados respecto a P03 o P05 y la forma predominante de las hojuelas (como en P02) que los conforman así como su interacción permiten suponer que P06 exhibe una menor área superficial y una naturaleza menos porosa que P05. Este hecho puede ser soportado por la TABLA 3-2.

La naturaleza amorfa observada en el XRD (FIGURA 3-10) adoptada por P12 puede ser atribuida adicionalmente al menor tamaño de las partículas (tanto de las partículas pequeñas que forman aglomerados como los aglomerados mismos) en comparación con P02, P03, P05 y P06 cuya partículas son de mayor tamaño y mejor definidas (FIGURA 3-14, FIGURA 3-15, FIGURA 3-16 y FIGURA 3-17) como lo sugieren estudios realizados sobre una fase $\lambda\text{-MnO}_2$ preparada por S. Devaraj y N. Munichandraiah en la que concluyen que este material tiene una mayor cristalinidad que el resto de las muestras analizadas por ellos debido a su mayor tamaño de partícula [Devaraj, S. y Munichandraiah, N., 2008]. La morfología adoptada por los materiales está de acuerdo con los cambios cristalográficos observados en el análisis de los XRD (FIGURA 3-2, FIGURA 3-4, FIGURA 3-8 y FIGURA 3-9).

En la FIGURA 3-18 se presenta la morfología de P12. Las micrografías (b) y (c) presentan la formación de aglomerados de partículas (con un tamaño $\sim 10\mu\text{m}$) dispuestos en contacto directo, estos aglomerados están formados por partículas alargadas y de forma irregular con longitudes cercanas a los $2\mu\text{m}$ y anchuras menores a $1\mu\text{m}$. A partir de estas observaciones es posible inferir que este material presenta una mayor área superficial BET y una estructura con alta porosidad (más porosa que P03). Las medidas de área superficial BET y volumen de poro confirman este hecho (TABLA 3-2). Un aumento en el área superficial BET y en el volumen de poro de casi 10% y 20% respectivamente, debido al calentamiento a 160°C , puede sugerir la pilarización del material, es decir, el tratamiento térmico de los materiales laminares que son intercambiados con especies metálicas voluminosas solvatadas o iones de compensación (como P03), puede convertir estas especies metálicas en cúmulos o “clusters” de óxidos de estos metales, que sostienen como pilares las láminas, generando espacios interlaminares de dimensiones moleculares y exponiendo parte del área superficial del material que antes del calentamiento sólo era accesible por el agua u otras pequeñas moléculas polares capaces de solvatar los iones de compensación [Arias, N., 2005]. Por otra parte, de la comparación de las FIGURA 3-15 y FIGURA 3-18 puede inferirse que la disminución del tamaño de partícula y la disposición e interacción de las mismas en el material cuando se sometió a calentamiento a 160°C apoya

la pérdida de cristalinidad observada en los XRD tomados a P03 y P12 (FIGURA 3-4 y FIGURA 3-10, respectivamente).

FIGURA 3-17. Micrográficas SEM de P06. (a) 1000x, (b) y (c). 5000x. (d) y (e). 10000x. (f). 20000x.

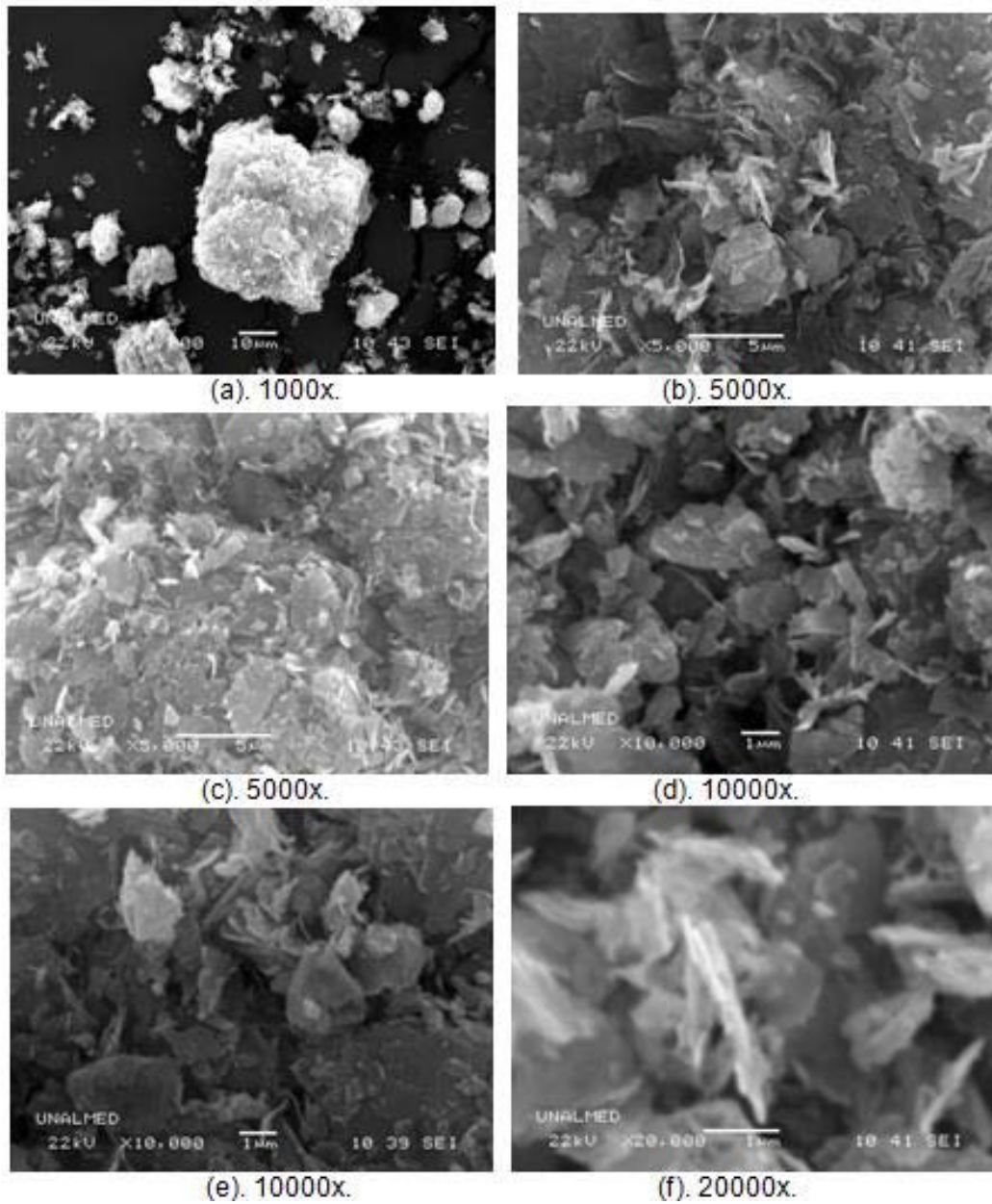
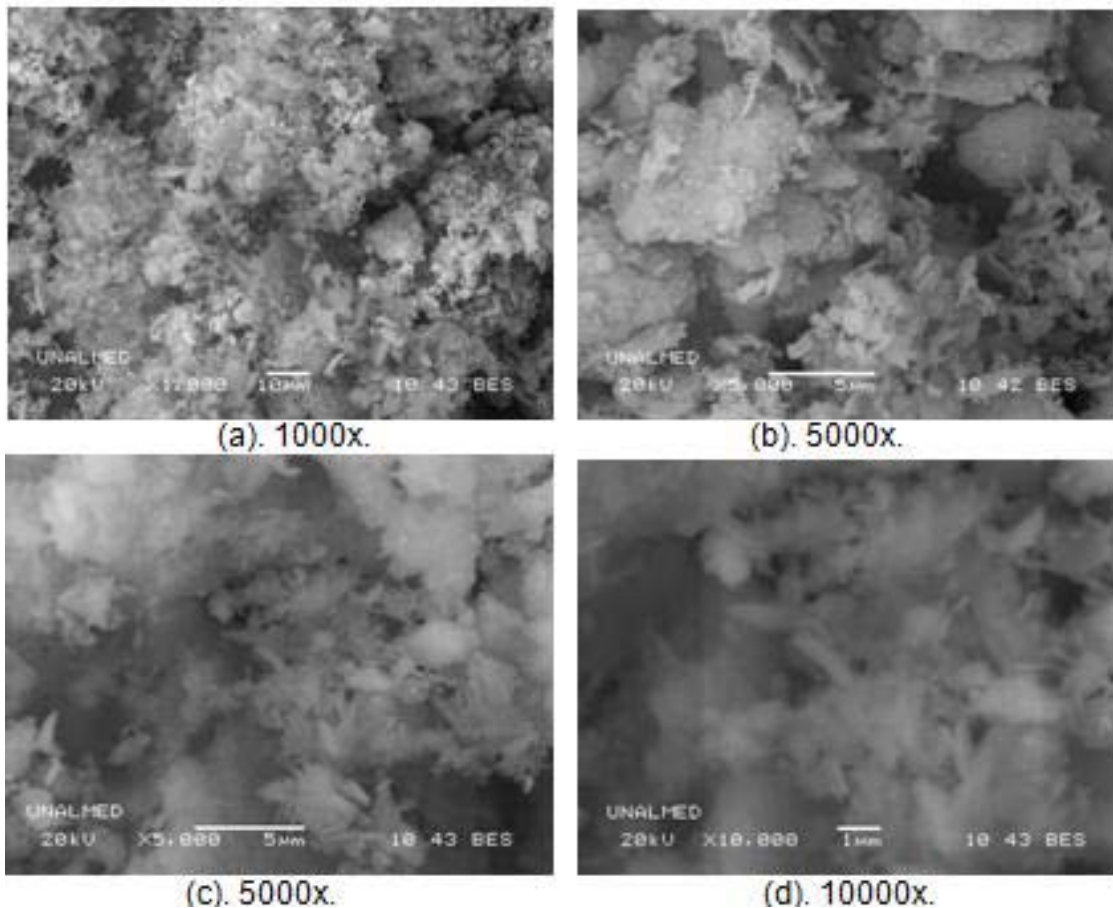
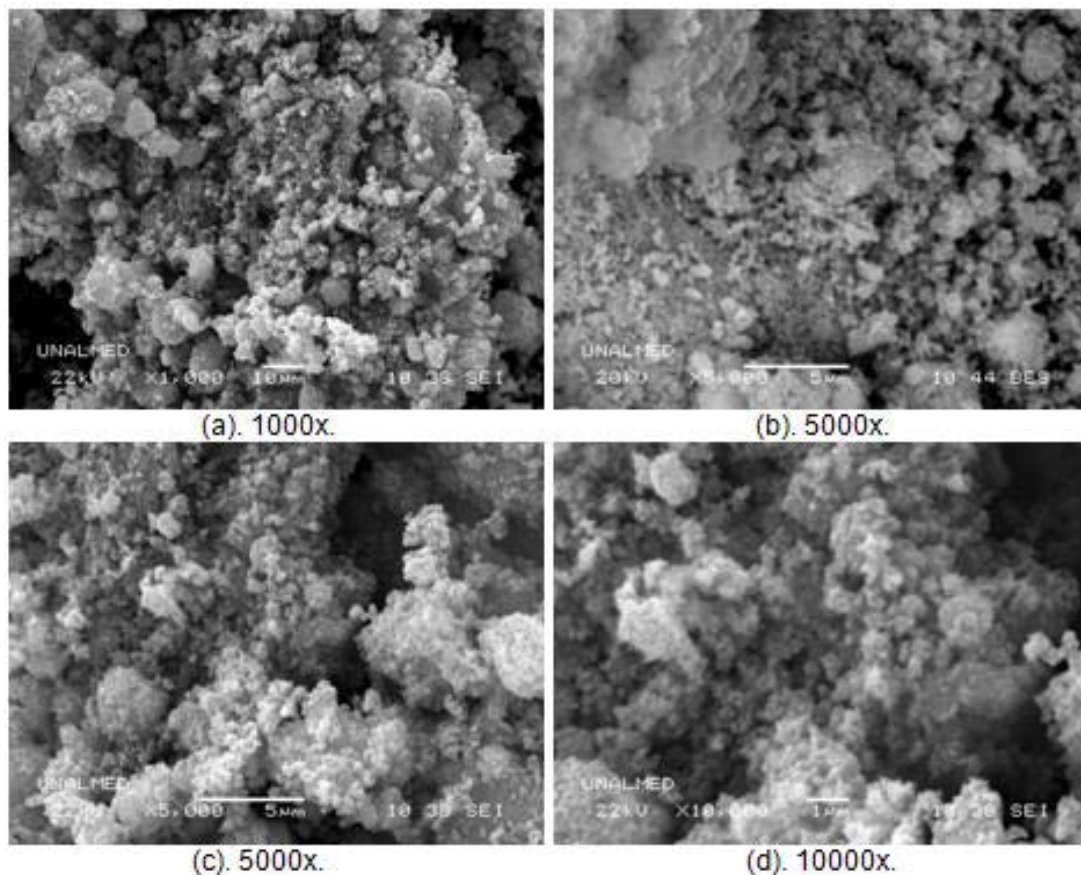


FIGURA 3-18. Micrografías SEM de P12. (a) 1000x, (b) y (c). 5000x. (d). 10000x.



Para P11, los aglomerados son de menor tamaño y están formados por partículas esféricas más pequeñas, su superficie es muy rugosa con tamaños menores e iguales μm 1 (FIGURA 3-19 (d)), sugiriendo la existencia de nanopartículas que se aglomeran formando partículas más grandes también de carácter esférico que en su mayoría no exceden los $10\mu\text{m}$ (FIGURA 3-19 (a) – (c)). El tamaño y la disposición e interacción de estas nanopartículas sugieren la naturaleza amorfa adoptada por el óxido de rutenio sintetizado bajo estas condiciones, lo cual puede ser apoyado por el XRD tomado a P11 (FIGURA 3-5). En las micrografías se observan poros de gran tamaño entre los aglomerados de partículas y el gran volumen de poro de este material. Las medidas de área superficial BET, volumen y tamaño de poro soportan este hecho (TABLA 3.2). Al comparar las morfologías adoptadas por P03, P05, P06 y P11 (FIGURA 3-15, FIGURA 3-16, FIGURA 3-17 y FIGURA 3-19) es posible inferir que durante los 3 experimentos de intercambio iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ no hubo una formación de partículas de óxido de rutenio detectables por medio de las técnicas de caracterización aquí empleadas debido a las diferencias apreciables en las morfologías de P03, P05, P06 y P11 y a que en las micrografías SEM de las 3 primeras muestras (FIGURA 3-15, FIGURA 3-16, FIGURA 3-17) no es posible distinguir partículas con la morfología de P11, sugiriendo que las especies de rutenio formadas se incorporaron en el óxido de manganeso.

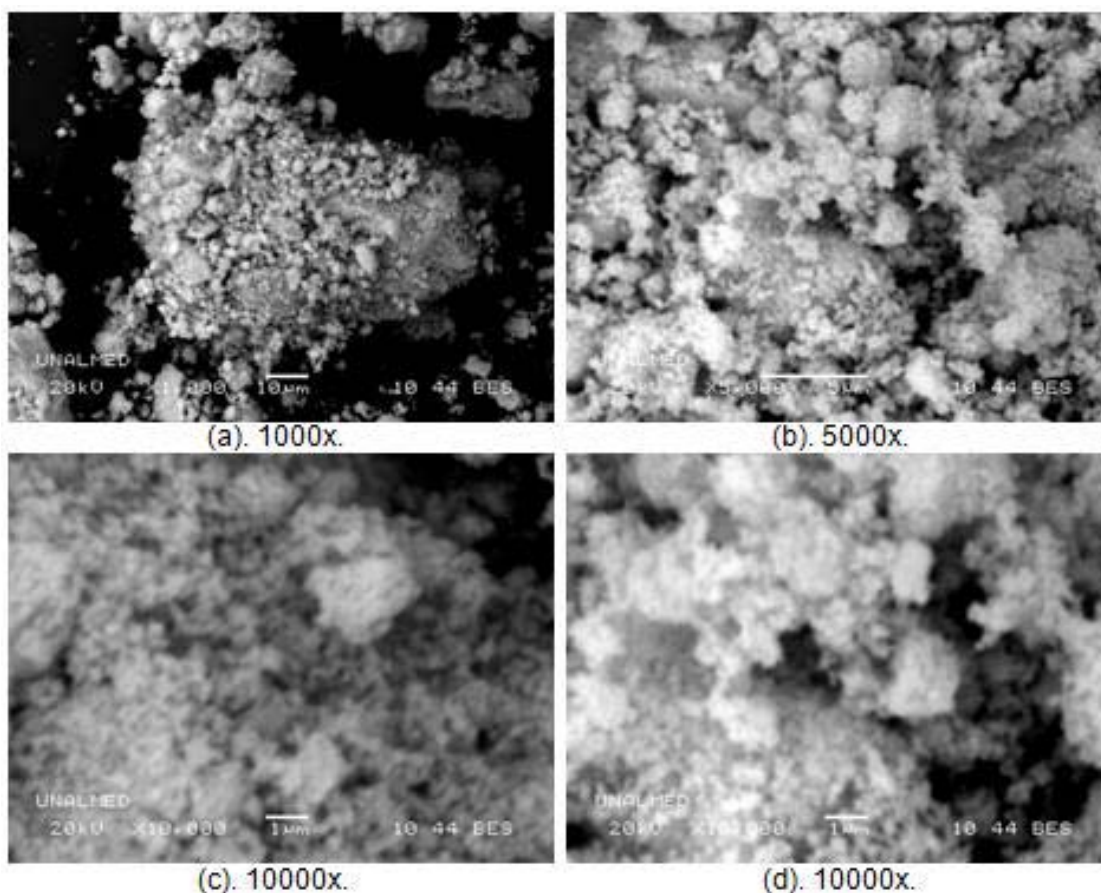
FIGURA 3-19. Micrografías SEM de P11. (a) 1000x, (b) y (c). 5000x. (d). 10000x.

Para P15 (FIGURA 3-12 y FIGURA 3-20) el aumento de la temperatura originó un incremento en el ordenamiento de la estructura. Por medio de las micrografías SEM se evidencia la presencia de partículas esféricas que conforman aglomerados de partículas de carácter esférico de tamaños entre $2\mu\text{m}$ y $3\mu\text{m}$ (FIGURA 3-20(b) – (d)) que se aglomeran formando partículas de mayor tamaño ($\sim 4\mu\text{m}$) como es posible observar en la FIGURA 3-20 (a), ocurriendo un proceso conocido como sinterización o cristalización. En este caso, también el tamaño y la disposición e interacción espacial de las partículas pequeñas al formar los conglomerados de mayor tamaño y de carácter compacto puede influir en la naturaleza porosa observada para P15 en las micrografías SEM.

El tratamiento térmico realizado a P03 demuestra, en términos generales, que mejora el volumen y tamaño de poro del material, pero el área superficial presenta un comportamiento particular de acuerdo con las temperaturas empleadas. A 160°C , el material incrementó el área superficial, pero a 400°C disminuyó abruptamente hasta un valor muy por debajo del exhibido incluso por P03 y P02. De los datos de área superficial BET (TABLA 3-2), las micrografías SEM para P03 y P12 (FIGURA 3-15 y FIGURA 3-18,

respectivamente) y los XRD tomados a estos dos materiales (FIGURA 3-4 y FIGURA 3-10) se sugiere que el material se pilarizó (como ya se explicó), pudiéndose sugerir también que 160°C es una temperatura óptima del proceso.

FIGURA 3-20. Micrografías SEM de P15. (a) 1000x, (b). 5000x. (c). y (d). 10000x.



El medio de reacción con carácter ácido producido en la etapa de intercambio con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ejerce cierta influencia en la estructura, cristalinidad y morfología del material resultante debido a la presencia de iones hidronio en el medio y a las características químicas del rutenio. En las FIGURA 3-4, FIGURA 3-8 y FIGURA 3-9 se puede observar que la birnesita formada incrementa su espacio interlaminar hasta un valor alrededor de 7.3Å lo que está de acuerdo con la literatura [Liu, Z – H., 2005]. Z. – H. Liu y colaboradores han concluido que para la fase birnesita, la estructura laminar permanece después de un tratamiento ácido suave pero que su espacio interlaminar incrementa ligeramente hasta 0.73 nm [Liu, Z – H., 2005. Drits, V., 1997]. A su vez, para la fase buserita también se conserva la estructura laminar después de dicho tratamiento, pero contrario a la birnesita, el espacio interlaminar disminuye [Liu, Z – H., 2005]. En el caso de P06, la presencia de iones hidronio y especies de Rutenio no fue lo suficientemente alta para lograr que toda la birnesita sufriera este cambio permitiendo que gran parte de ella incorporara una segunda capa de hidratación en el espacio interlaminar conformando una segunda fase (buserita).

El cambio dimensional del espacio interlaminar promovido por las condiciones del medio de reacción donde se llevó a cabo el intercambio está relacionado de manera directa también con la reacción de desproporción de iones Mn^{3+} en las que se producen iones Mn^{2+} , una especie soluble en agua. R. N. Reddy y R. G. Reddy en su trabajo observaron que el $MnO_x \cdot nH_2O$ podría disolverse de manera lenta en forma de Mn^{2+} debido a la desproporción de Mn^{3+} en Mn^{4+} y Mn^{2+} soluble en agua [Reddy, R. N. y Reddy, R. G., 2003]. Por su parte, J. – K. Chang y colaboradores en su estudio observaron un cambio en la morfología del $MnO_x \cdot nH_2O$ cuando se disolvía. [Chang, J. – K., 2009].

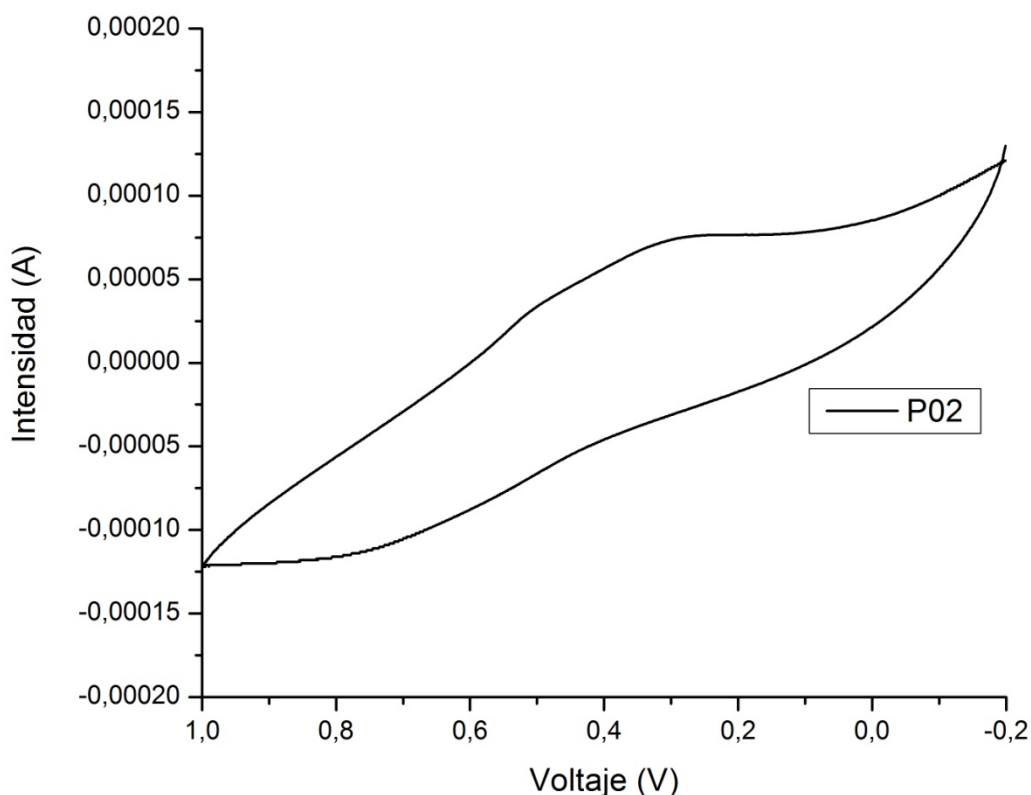
De las micrografías SEM (FIGURA 3-15, FIGURA 3-16 y FIGURA 3-17) es posible inferir que el cambio de morfología de aglomerados con placas compactas a aglomerados de placas de menor tamaño está influenciado por el pH del medio de reacción y por la incorporación de especies de rutenio en la estructura del óxido de manganeso.

El calentamiento de P03 a 160°C (P12) reduce el tamaño y cambia la morfología de las partículas, como resultado es posible observar la nueva disposición espacial aleatoria al momento de interactuar entre ellas para formar partículas de aglomerados más grandes pero de menor tamaño que las conformadas por P03 que permiten un mayor volumen de poro y un leve incremento en el área superficial BET y en el tamaño de poro así como la pérdida de cristalinidad. A su vez, los conglomerados de partículas pequeñas interactúan de una forma más directa y cercana que en la muestra no calentada a 160°C.

3.4 Voltametría Cíclica. Capacitancia Específica.

3.4.1 $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ puro.

FIGURA 3-21. Datos de Voltametría Cíclica para P02 (~ 4.98mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w MnO_x ; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . Electrodo de referencia: Ag/Ag^+ .



P02 presenta un pobre comportamiento capacitivo como es posible observar en la FIGURA 3-21. Las bajas conductividades iónica y electrónica y el carácter pseudocapacitivo basado en las transiciones redox reversibles ($\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$) del $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Wei, J., 2007] resultan ser altamente influyentes cuando se emplea un electrodo en forma de pastilla. Se considera que la capacitancia del óxido de manganeso es dependiente de la cantidad y el espesor del material activo empleado en la preparación del electrodo [Brousse, T., 2006. Toupin, M., 2004]. Estos argumentos permiten suponer que la baja área superficial y la estructura porosa inadecuada pueden ser dos factores decisivos en el bajo desempeño de P02 debido probablemente a la poca disponibilidad de sitios activos electroquímicamente y a la dificultad que pueden tener los iones presentes en el electrolito para transportarse hasta ellos e interactuar por acción electroquímica. Por otra parte, la presencia de cationes que no pueden sufrir reacciones de óxido – reducción tanto en la estructura de las láminas (Mg^{2+})

como en el espacio interlaminar (Na^+) pueden influir en las conductividades electrónica e iónica del material, lo que sugiere su importancia sobre el pobre comportamiento capacitivo de P02. Por tanto, las reacciones faradáicas responsables de la pseudo-capacitancia no son facilitadas. La distorsión en la forma rectangular de la curva de voltametría cíclica (CVC) puede ser atribuida a retrasos en las respuestas de la corriente [Wen, J., 2009].

A partir de la forma de la CVC y la baja capacitancia específica ($\sim 3 \text{ F/g}$) de P02 a las condiciones experimentales especificadas (ver pie de la FIGURA 3-21) es posible inferir que este material no exhibe un comportamiento pseudo-capacitivo (no demuestra una imagen especular respecto al eje x) y que su capacitancia es prácticamente de doble-capa. Las capacitancias específicas se calculan de acuerdo con la sección 1.10.

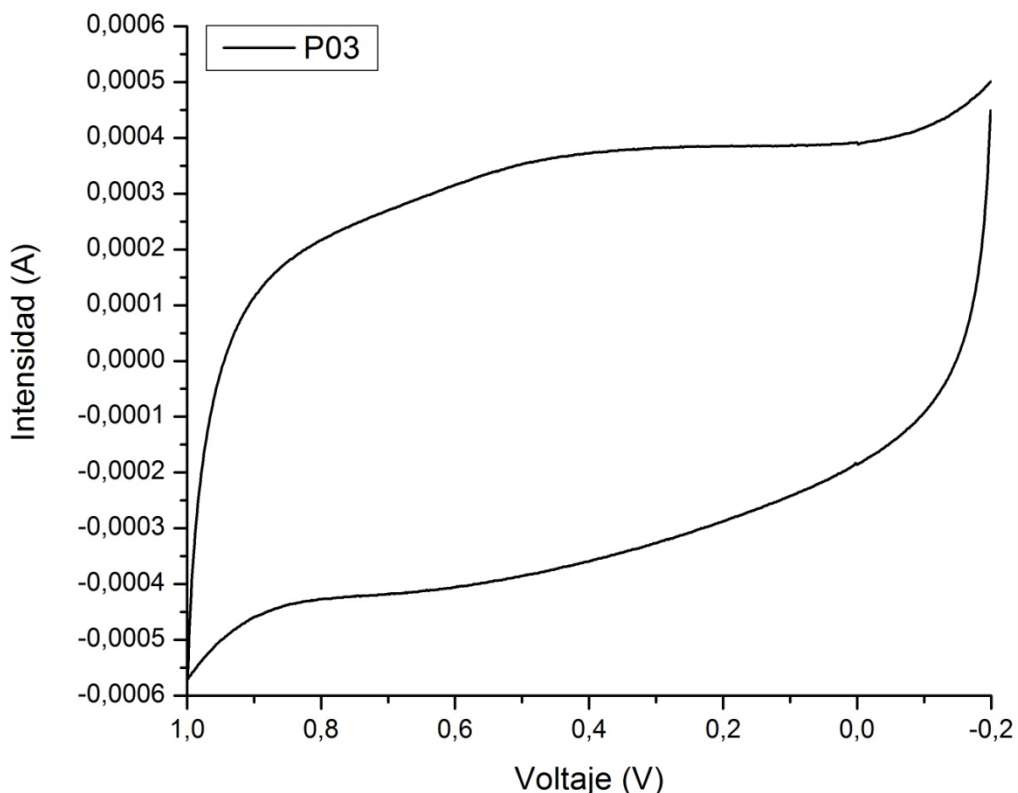
3.4.2 Rutenio Incorporado en el Óxido de Manganeso.

Las CVC para las muestras P03, P05, P06 y P12 son simétricas y presentan buena reversibilidad entre -0.2V y 1.0V , lo que indica un comportamiento capacitivo típico, como será discutido. Este comportamiento está de acuerdo con el reportado en la literatura para materiales pseudocapacitivos [Li, Z., 2009].

P03 fue probado electroquímicamente para observar su comportamiento como material para electrodo de supercapacitores. Su curva de voltametría cíclica (FIGURA 3-22) muestra una forma casi rectangular (sin picos) lo que indica que los procesos de carga y descarga toman lugar a una velocidad casi constante en el rango de voltaje estudiado, lo cual indica la naturaleza capacitiva [Reddy, R. N.; Reddy, R. G., 2003. Wen, J., 2009. Chang, J. – K., 2009]. Por otra parte, también es posible observar una rápida respuesta de la corriente al invertir el signo del voltaje en los extremos de la ventana de potencial [Wen, J., 2009. Chang, J. – K., 2009]. Las condiciones experimentales son especificadas en el pie de la FIGURA 3-22.

De acuerdo con J. Wei y colaboradores (2007), la porosidad y el área superficial del material activo del electrodo son dos factores que pueden afectar su pseudo-capacitancia: las micro-estructuras altamente porosas y con grandes áreas superficiales favorecen los procesos de difusión protón/catión y de adsorción/desorción durante las transiciones redox [Wei, J. y, 2007]. El aumento de la porosidad y de área superficial BET pueden influir en el incremento de la capacitancia del material. Una distribución y tamaño de poro adecuado permiten una mayor facilidad en el transporte de cationes hasta los sitios activos redox superficiales y una mayor área superficial BET aumenta la disponibilidad de un número más alto de estos sitios. Cuando el óxido de manganeso se sometió a una reacción de intercambio con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hay un incremento en la capacitancia junto con el aumento del volumen de poro y del área superficial BET del material.

FIGURA 3-22. Datos de Voltametría Cíclica para P03 (~4.56mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w MnOx; electrolito: 0.5M de K₂SO₄. Electrodo de referencia: Ag/Ag+.



Por otra parte, la generación de vacancias debida a la liberación del magnesio puede facilitar la inclusión de especies de rutenio (un elemento metálico que puede sufrir reacciones de óxido - reducción) y de iones hidronio (que reemplazan a los Na⁺) que pueden mejorar las conductividades electrónica e iónica del material (dos propiedades influyentes en el incremento de la capacitancia específica del material), lo que sugiere la influencia que ejerce la incorporación de las especies de rutenio (y sobre qué variables puede influir este hecho) para lograr el comportamiento pseudocapacitivo demostrado por P03 y por ende el gran incremento de la capacitancia específica cuando P02 se sometió a intercambio con ~200mg de RuCl₃·xH₂O. Conclusiones similares acerca de estas dos conductividades obtuvieron Zhang, J. y colaboradores [Zhang, J. y colaboradores, 2011] en su reporte de un material formado por óxido de grafeno funcionalizado y óxido de manganeso en el que la capacitancia específica del material compuesto fue mayor que la

exhibida por cada uno de los dos óxidos por separado, probablemente debido a un efecto sinérgico que mejoró las conductividades electrónica e iónica del material. Sin embargo, para realizar un análisis más profundo es importante tener presente otros factores que pueden influir en el incremento de la capacitancia como el contenido de agua y la cristalinidad.

Aunque los compuestos cristalinos, al igual que los amorfos, no exhiban una clara relación entre su capacitancia y su área superficial BET [**Brousse, T., 2006**] es posible observar que cuando el material se sometió a la etapa de intercambio con $\sim 200\text{mg RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tanto su área superficial como su capacitancia aumentaron respecto a P02 (Ver TABLA 3-2 y TABLA 3-3) adicionalmente la mejora del comportamiento pseudocapacitivo también está relacionada con el contenido de rutenio y el cambio en el volumen de poro e incluso variables propias del experimento de voltametría cíclica como la velocidad de barrido. Estudios realizados por Reddy R. N. y Reddy, R. G. sugieren que la distribución de tamaño de poro puede ser un parámetro definitivo en la determinación de la capacitancia específica [**Reddy, R. N.; Reddy, R. G., 2003**] ya que esta puede garantizar una mayor accesibilidad del electrolito para llevar a cabo los procesos de intercalación y adsorción superficial. En la TABLA 3-3 es posible observar un incremento de casi diez veces de la capacitancia del $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cuando P02 ha sido sometido a intercambio con $\sim 200\text{mg RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mientras que el área superficial BET aumentó casi 3.5 veces (ver TABLA 3-2).

TABLA 3-3. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la ecuación 1.6 - 1.10 para distintos materiales bajo las siguientes condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5mV/s; composición del electrodo 30% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 .

| Material | Capacitancia (F/g) |
|----------|--------------------|
| P02 | 3 |
| P03 | 27 |
| P12 | 67 |

TABLA 3-4. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la **ECUACIÓN 1-6 - ECUACIÓN 1-10** para P03 ($\sim 5.95\text{mg}$ de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); composición del electrodo modificado de pasta de carbón 50% (+/- 1%) w/w MnO_x ; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . (a). velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s. (b). velocidad de barrido de potencial = 2 mV/s. Electrodo de referencia Ag/Ag^+ .

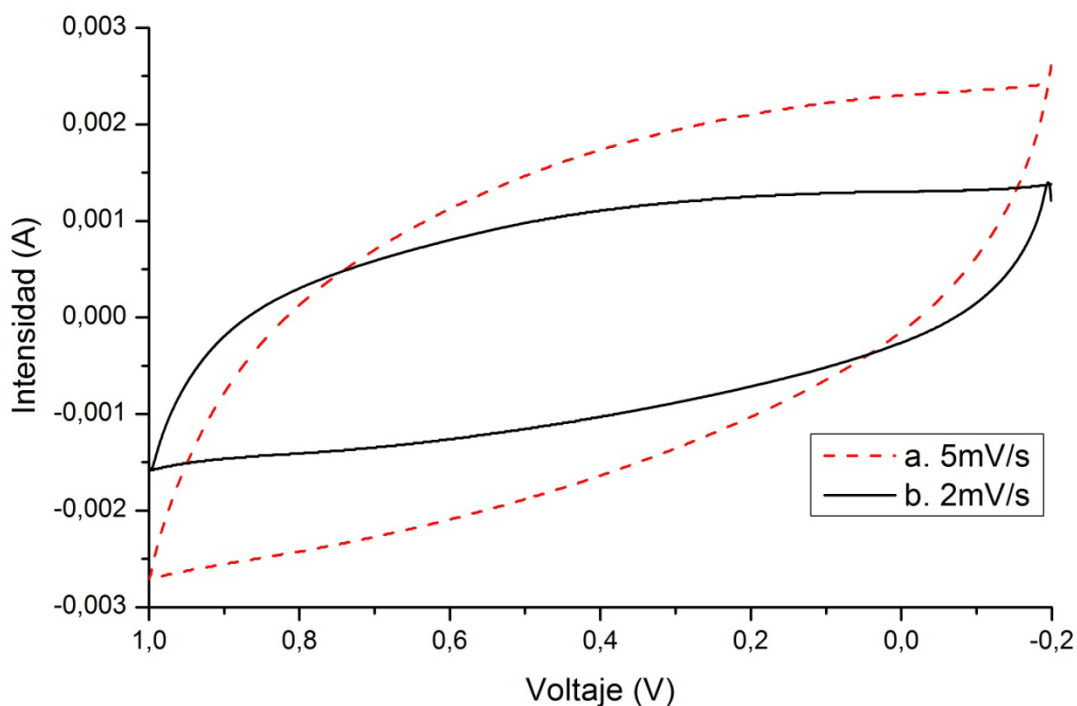
| Material | Capacitancia (F/g) |
|-----------------|--------------------|
| a. P03 a 5 mV/s | 87 |
| b. P03 a 2mV/s | 141 |

Con el objeto de demostrar la influencia del barrido de potencial en la capacitancia del material y de esta manera, exponer el papel decisivo del volumen de poro y su capacidad de permitir un mayor acceso del electrolito hasta los sitios activos redox, se presenta de manera comparativa el comportamiento de P03 a dos velocidades de barrido distintas: 2 y 5 mV/s (FIGURA 3-23). Los valores de capacitancia específica calculados se presentan en la TABLA 3-4. Las demás condiciones experimentales se describen en el pie de la TABLA 3-4. Puede observarse que, la capacitancia específica disminuye desde 141F/g hasta 87F/g con el aumento de la velocidad de barrido desde 2mV/s hasta 5mV/s, similar a los resultados reportados en la literatura, como el estudio realizado por J. Wei y colaboradores de un óxido de manganeso con estructura ranciaita poco cristalino [Wei, J., 2007].

La capacitancia disminuye alrededor del 38% con un aumento en la velocidad de barrido de 2mV/s a 5 mV/s. La velocidad de barrido evidencia el carácter fundamental de la conductividad del material y su relación con las reacciones farádicas responsables de la pseudocapacitancia. Las limitaciones difusionales del electrolito entre los poros y la conductividad del material pueden estar directamente relacionadas con el desempeño electroquímico del material cuando se realiza el barrido del potencial a ciertas velocidades [Wei, J., 2007]. Con velocidades de barrido más altas, la difusión limita el movimiento catiónico debido a una restricción de tiempo, indicando que posiblemente sólo la superficie activa externa está directamente implicada con el proceso de almacenamiento de carga y que se puede utilizar una mayor cantidad de sitios activos si se emplean menores velocidades de barrido [Reddy, R. N.; Reddy, R. G., 2004]. Cuando un aumento en la velocidad de barrido genera una disminución pronunciada de la capacitancia es posible inferir que no sólo las reacciones superficiales capacitivas están implicadas en el mecanismo de almacenamiento de carga sino que están involucradas tanto las reacciones faradáticas de *bulk* como las superficiales. En este caso, el aumento en la velocidad de barrido obstaculiza las reacciones faradáticas ya que la intercalación parcial de cationes probablemente rige al proceso de almacenamiento de carga [Brousse, T., 2006]. Para P03, el aumento en el volumen de poro respecto a P02 revela un incremento en su naturaleza porosa. Las micro-estructuras porosas son propicias para lograr una mejor conductividad iónica beneficiando a su vez las reacciones redox, las cuales son la base del mecanismo de almacenamiento de carga [Wei, J., 2007].

Sin embargo, es importante considerar el aporte del incremento del área superficial BET en el aumento de la capacitancia debido probablemente al consecuente incremento del número de sitios disponibles electroquímicamente para la interacción con los cationes del electrolito. De esta manera, es posible que su mecanismo de almacenamiento de carga resulte de la combinación tanto de procesos superficiales como de *bulk*, como lo indican T. Brousse y co-investigadores para estructuras laminares de MnO₂ [Brousse, T., 2006].

FIGURA 3-23. Datos de Voltametría Cíclica para P03 (~5.95mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); composición del electrodo 50% (+/- 1%) w/w MnO_x; electrolito: 0.5M de K₂SO₄. (a). velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s. (b). velocidad de barrido de potencial = 2 mV/s. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.



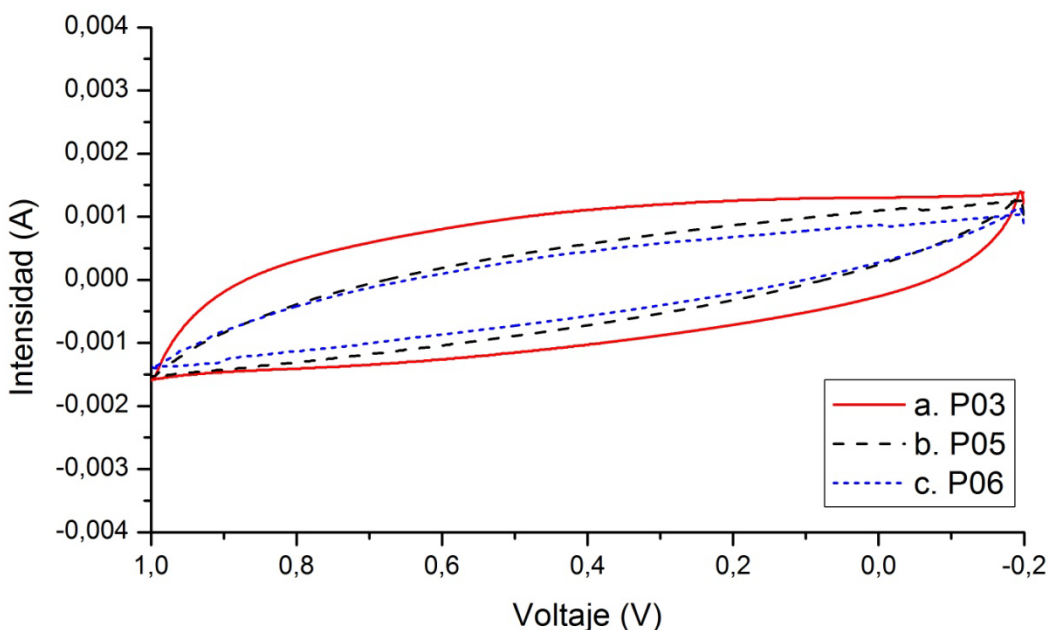
En la FIGURA 3-22 y la FIGURA 3-23 se puede observar que P03 no pierde su forma casi rectangular (sin picos) a las condiciones experimentales especificadas (ver pies de la FIGURA 3-22 y la FIGURA 3-23) lo que sugiere que a estas velocidades de barrido los procesos de carga y descarga toman lugar a una velocidad casi constante en el rango de voltaje estudiado. Esto sugiere que conserva su naturaleza capacitiva, sin embargo es notable un leve retardo en la respuesta de la corriente debido probablemente a restricciones debidas a las resistencias a la transferencia electrónica e iónica. Por otra parte, también es posible observar una rápida respuesta de la corriente al invertir el signo del voltaje en los extremos de la ventana de potencial aunque no con la misma rapidez que cuando el material se analiza a 5 mV/s y una composición del electrodo de 30% (+/- 1%) w/w MnO₂.

Con el propósito de observar el efecto que ejerce el contenido de rutenio en el material sobre la capacitancia se tomaron las CVC para P03, P05 y P06 con las condiciones experimentales descritas en el pie de la FIGURA 3-24. Los valores de capacitancia específica calculados son presentados en la TABLA 3-5.

TABLA 3-5. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la ecuación 1.6 - 1.10 para distintos materiales bajo las siguientes condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K₂SO₄. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.

| Material | Capacitancia (F/g) |
|----------|--------------------|
| P03 | 141 |
| P05 | 127 |
| P06 | 118 |

FIGURA 3-24. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P05 (~3.75mg de material activo). (c). P06 (~3.05mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w MnO_x; electrolito: 0.5M de K₂SO₄. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.



El efecto del catión y la cantidad de éste incorporado en el material sobre la capacitancia del material se presenta en la FIGURA 3-24. En la estructura birnesita, la cantidad adecuada del catión interlamilar, permite un uso más eficiente del material en los procesos de almacenamiento de carga debido a la participación de una mayor fracción del óxido de manganeso [Brousse, T., 2006], probablemente por el incremento de las conductividades electrónica e iónica que puede llegar a imprimir al material y en este caso, al mecanismo de transferencia multi-electrónico que presenta el rutenio. Los valores de capacitancia que

pueden exhibir estos materiales exceden a los ocurridos cuando sólo se involucran reacciones redox superficiales en sitios activos como único mecanismo de almacenamiento de carga. Por tanto, se sugiere que la inserción parcial ocurre dentro de la estructura laminar [Brousse, T., 2006]. El experimento presentado en la sección “selección de electrolito” del Apéndice puede apoyar este hecho. Los K^+ hidratados son de menor tamaño que los Na^+ hidratados debido a las densidades de carga que presentan cada uno de ellos. Por tanto, los K^+ pueden difundir con mayor facilidad dentro del material. La inclusión de especies de rutenio y de iones hidronio por el material durante la etapa de intercambio también pueden facilitar el mecanismo de inserción parcial del K^+ (un catión que puede difundir fácilmente) y por esta razón aumentar la capacitancia específica del material sometido a la etapa de intercambio con $RuCl_3 \cdot xH_2O$ frente al material precursor (P02), el cual puede no presentar la configuración interna adecuada para el mecanismo de inserción parcial y por ende sólo puede exhibir capacitancia debida al mecanismo de reacciones redox superficiales.

P05 al igual que P03 reemplazó el magnesio y el sodio detectables a través de EDS generando vacancias estabilizadas por especies de rutenio e iones hidronio interlaminares. Por tanto este material también presentó un mejor comportamiento pseudocapacitivo que su precursor (P02). La menor capacitancia específica que exhibió P05 respecto a P03 puede ser debido a la menor cantidad de rutenio e iones H_3O^+ que incorporó comparado con P03, sin embargo, fue suficiente para mejorar las conductividades electrónica e iónica del material así como también para facilitar el mecanismo de inserción parcial en la estructura. P06 no logró reemplazar todo el magnesio detectable por EDS aunque si el Na^+ . La presencia de magnesio en las láminas puede influir en la conductividad electrónica del material por ser una especie que no puede sufrir reacciones de óxido – reducción y por esta razón puede ser una causa de la menor capacitancia específica lograda (frente a P03 y P05). La menor cantidad de especies de rutenio y de iones hidronio respecto a P03 y P05 puede ser un obstáculo en el mecanismo de inserción parcial aunque de los resultados de capacitancia específica se puede sugerir que también sucede este mecanismo, sólo que en menor grado que los otros dos materiales sometidos a intercambio iónico.

Por otra parte, P03 presenta una CVC con un mayor carácter rectangular, lo que demuestra un mejor comportamiento pseudocapacitivo cuando se compara con P05 y P06 a las condiciones experimentales especificadas (ver FIGURA 3-24). Las CVC que desvían su comportamiento de la forma rectangular típica del comportamiento pseudo-capacitivo indican la existencia de una difusión lenta en el interior de las partículas del material [Devaraj, S. y Munichandraiah, N., 2007]. Las CVC tomadas a P05 y P06 (ver FIGURA 3-24 (b) y (c)) presentan un comportamiento que puede ser considerado capacitivo – resistivo en forma oval [Devaraj, S. y Munichandraiah, N., 2007]. Para estos materiales, es posible observar imágenes casi rectangulares cuya distorsión es probablemente debida a retrasos en la respuesta de la corriente, como lo sugirieron J. Wen y colaboradores [Wen, J., 2009]. Estos retrasos en la respuesta de la corriente generan la distorsión de la curva respecto a la forma “en caja” clásica para el comportamiento pseudo-capacitivo. Se sugiere que la distorsión se debe entonces a los efectos de la resistencia en serie del electrodo, probablemente por la configuración en forma de *bulk* del electrodo empleada en este estudio. Para disminuir este efecto, se emplean con frecuencia configuraciones en película muy delgada ya que presentan la ventaja de disminuir tal resistencia en serie porque hay

una disminución en la longitud del recorrido difusional (mejorando el transporte de carga) y a su vez, permiten un mayor acceso del electrolito hacia la superficie del material activo [Donne, S. W., 2010]. En el desarrollo de este estudio se emplearon electrodos en forma de pastilla (de *bulk*) fabricados con material activo en forma de polvo y pasta de carbón, debido a la disponibilidad de porta-electrodos para electrodos de este tipo provistos directamente por la casa fabricante del equipo de voltametría cíclica empleado. Esta configuración presenta desventajas debido a la mayor resistencia difusional que puede estar relacionada con ella, sin embargo, hay estudios que aclaran la necesidad de realizar trabajos de investigación en este campo que empleen este tipo de electrodos (fabricados con materiales activos en forma de polvo usualmente mezclados con aglutinantes o “*binder*” y aditivos conductores) por encima del uso de electrodos de película delgada, ya que es la configuración más comúnmente empleada en aplicaciones comerciales, mientras que la forma de película delgada se limita a microsistemas como aparatos integrados [Brousse, T., 2006].

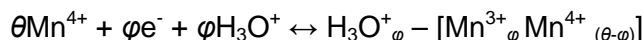
De acuerdo con el estudio realizado por S. – L. Kuo y N. – L. Wu, la pseudocapacitancia del óxido de manganeso probado con electrolitos salinos acuosos alcalinos se atribuye a la quimisorción de cationes provenientes del electrolito y a las reacciones de protonación que surgen con el propósito de balancear el cambio de valencia de los sitios electroquímicamente activos de manganeso. Los autores concluyeron que el mecanismo de almacenamiento de carga del $MnO_x \cdot nH_2O$ se debe tanto a la adsorción superficial como a la inserción de cationes e iones hidronio en el *bulk* dentro de la red estructural, debido a que durante el proceso de carga/descarga ocurre una expansión/contracción de la red durante el ciclo. La expansión de la red se atribuye a la inserción de cationes alcalinos e iones hidronio al interior de la red estructural (no sólo al proceso de adsorción superficial). Como otro hecho destacable de este estudio, también proponen que los iones H^+ ingresan como H_3O^+ basados en las observaciones de la expansión de la red [Kuo, S. – L. y Wu, N. – L., 2006].

Por su parte, Y. – C. Hsieh y colaboradores han mostrado que el mecanismo pseudocapacitivo del $MnO_x \cdot nH_2O$ en soluciones acuosas de salinas alcalinas involucra una transferencia de carga en el manganeso balanceada por la inserción/extracción de *bulk* de cationes de la solución hacia y desde la estructura del óxido [Hsieh, Y. – C., 2008]. C. Xu y colaboradores concluyeron que el proceso de carga – descarga en el óxido de manganeso está controlado principalmente por el proceso de inserción – extracción de cationes [Xu, C., 2008], al menos para la fase amorfa preparada en su investigación.

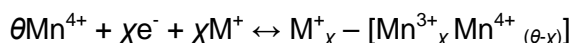
Al igual que J. Wen y colaboradores [Wen, J., 2009], el estudio de S. – L. Kuo y N. – L. Wu [Kuo, S. – L. y Wu, N. – L., 2006] reportó que un proceso de almacenamiento de carga ocurre por transferencia de un único electrón cuando se involucra manganeso ($Mn^{+4} \leftrightarrow Mn^{3+}$) y un proceso de transferencia multi-electrónico cuando el rutenio es implicado ($Ru^{3+} \leftrightarrow Ru^{4+}$ y $Ru^{3+} \leftrightarrow Ru^{6+}$).

Tomando como base las observaciones anteriores y los resultados de las caracterizaciones de los materiales obtenidos en nuestro estudio, es posible sugerir la siguiente ruta para el

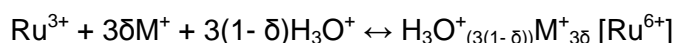
almacenamiento de carga que involucra tanto la transferencia mono-electrónica del manganeso y la transferencia multi-electrónica del rutenio que a su vez presenta ambos procesos: la adsorción superficial y la inserción de cationes e iones hidronio en el *bulk* dentro de la red cristalina. Es posible suponer las siguientes reacciones electroquímicas:



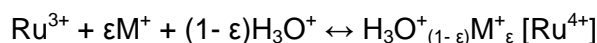
ECUACIÓN 3-2



ECUACIÓN 3-3



ECUACIÓN 3-4



ECUACIÓN 3-5

Donde θ es el número de cationes Mn^{4+} involucrados como sitios electroquímicamente activos, φ y χ representan cada una la fracción de electrones implicada en su respectivo proceso químico, δ y ε representan cada una la fracción de carga positiva implicada en su respectivo proceso químico y M^{+} es el catión proveniente del electrolito.

El comportamiento pseudocapacitivo del electrodo compuesto puede ser el resultado del acople de las reacciones redox planteadas (desde la ECUACIÓN 3-2 hasta la ECUACIÓN 3-5).

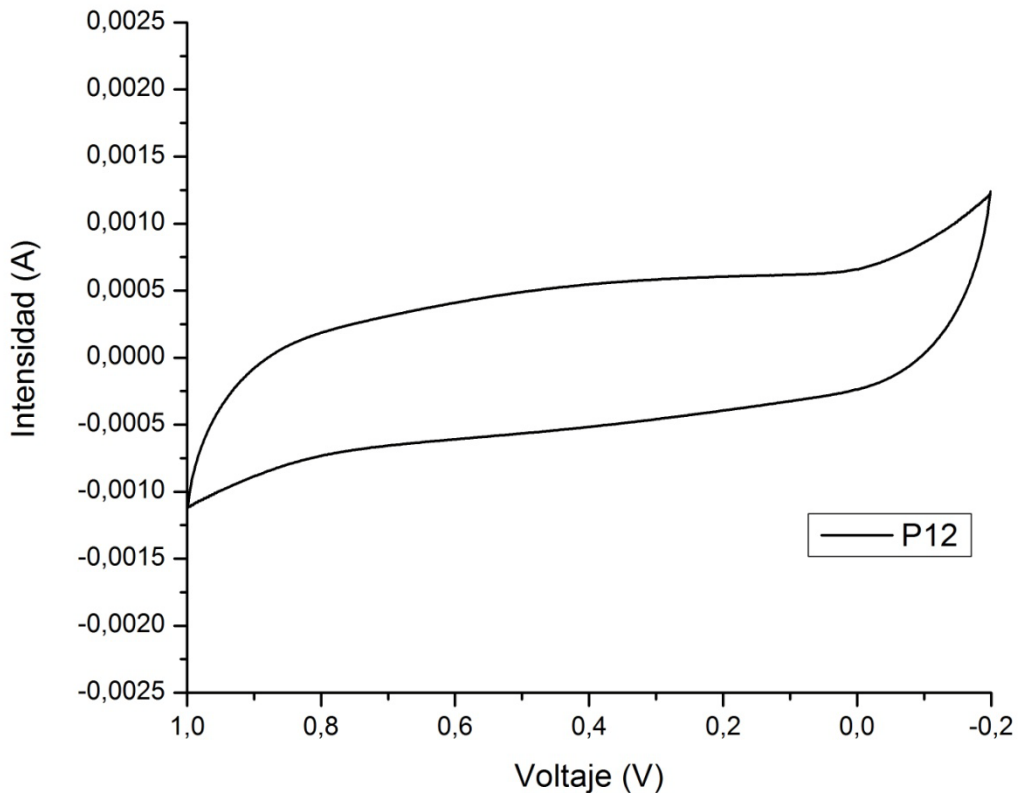
En la TABLA 3-5 se pueden comparar los valores de capacitancia de P03, P05 y P06. Es notable que a medida que el contenido de Rutenio en el material disminuye, la capacitancia también se reduce, aunque aumente el área superficial BET y el volumen de poro, como en el caso de P05 (comparado con P03). En este caso, el contenido de rutenio también puede ser considerado un factor importante en el desempeño capacitivo del material estudiado en este trabajo.

3.4.2.1 Efecto de la Temperatura

Prasad, K. R. y Miura, N. observaron en su investigación que el valor de la pseudo-capacitancia presentó una mejora adicional luego de someter a un incremento de la temperatura al material amorfo (no reportaron la fase estudiada) destinado para electrodo [Prasad, K. R. y Miura, N., 2004 (B)].

De acuerdo con un estudio realizado por T. Brousse y colaboradores de un MnO_2 amorfo con cierto carácter laminar, el catión interlaminar (o de compensación) y su concentración pueden contribuir a un incremento de la capacitancia debido a que puede facilitar un proceso de intercalación parcial en la estructura laminar desordenada durante los ciclos de carga - descarga [Brousse, T., 2006], por tanto, es posible que P03 e incluso P12 pueden entonces llegar a mostrar un comportamiento capacitivo incrementado debido a que el catión interlaminar puede facilitar el mecanismo de intercalación parcial.

FIGURA 3-25. Datos de Voltametría Cíclica para P12 (~2.73mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 5 mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w MnO_x ; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . Electrodo de referencia: Ag/Ag^+ .

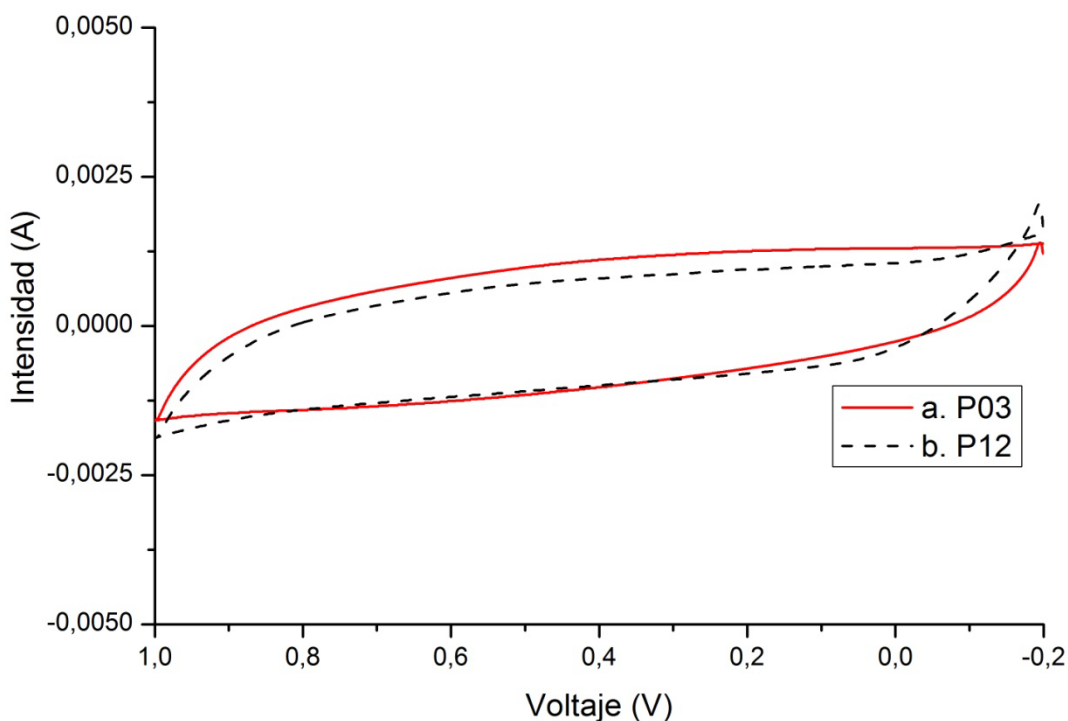


P12 fue probado electroquímicamente para observar su comportamiento como material para electrodo de supercapacitores. Al igual que para P03 (FIGURA 3-22), la CVC para P12 (FIGURA 3-25) muestra una forma casi rectangular sin presencia de picos, por tanto es posible inferir que los procesos de carga y descarga toman lugar a una velocidad casi constante en el rango de voltaje estudiado, lo cual también indica la naturaleza capacitiva de P12 [Reddy, R. N.; Reddy, R. G., 2003. Wen, J., 2009]. Por otra parte, es posible observar una rápida respuesta de la corriente al invertir el signo del voltaje en los extremos

de la ventana de potencial [Wen, J., 2009]. Las condiciones experimentales se describen en el pie de la FIGURA 3-25.

Otro factor que puede influir en el incremento de la capacitancia específica presentado por el material resultante (cuando P03 es sometido a calentamiento a 160°C) es la mayor cantidad de manganeso disponible para las reacciones farádicas por unidad de masa en los electrodos fabricados con P12 debido a la eliminación de agua fisi-sorbida del $\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por acción térmica, además del cambio importante en el área superficial.

FIGURA 3-26. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P12 (~3.95mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w MnO_x ; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . Electrodo de referencia: Ag/Ag^+ .



La pilarización del material como producto del tratamiento térmico a 160°C de los materiales intercambiados puede facilitar la difusión iónica al interior del material así como también puede incrementar el área superficial BET y por tanto el número de sitios redox activos debido a los espacios interlaminares de dimensiones moleculares y a la exposición de parte del área superficial del material que antes del calentamiento sólo era accesible por el agua u otras pequeñas moléculas polares capaces de solvatar los iones de compensación. A su vez, si hay pilarización, debido al tratamiento térmico, el oxi-hidroxi de rutenio intercalado es más estable, lo que previene su intercambio por los iones de la solución electrolítica.

Por otra parte, la capacitancia específica exhibida por P12 (TABLA 3-6) puede sugerir que este material es un óxido de manganeso laminar deshidratado que incorporó especies (oxi-hidroxido) de rutenio en la forma de pilares. Por tanto, se sugiere que el tratamiento térmico influyó en la pilarización del material. De esta manera, es posible inferir que este material no corresponde a una simple mezcla física de fases: $MnO_x - RuO_x$, ya que el óxido de rutenio calentado a 160°C no presenta comportamiento pseudocapacitivo bajo las condiciones experimentales empleadas (FIGURA 3-28) y el óxido de manganeso sin rutenio (P02) exhibe una capacitancia específica muy baja.

TABLA 3-6. Capacitancia (F/g) calculadas a partir de la ecuación 1.6 - 1.10 para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P11 (~2.7mg de material activo). (c). P12 (~3.95mg de material activo). (d). P05 calentado a 160°C (~3.85mg de material activo). (e). P06 calentado a 160°C (~3.05mg de material activo) Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . Electrodo de referencia: Ag/Ag^+ .

| Material | Capacitancia (F/g) |
|---|---------------------------------|
| P03 secado a 40°C | 141 |
| P11 secado a 40°C | 383 |
| P03 calentado a 160°C por 6 horas (P12) | 178 |
| P05 calentado a 160°C por 6 horas | 172 |
| P06 calentado a 160°C por 6 horas | 107 |
| P11 calentado a 160°C por 6 horas | No presenta pseudo-capacitancia |

Existen reportes en la literatura que referencian que el contenido de agua en el óxido es fundamental para el transporte iónico y por tanto la pseudo-capacitancia puede depender del contenido de agua del óxido: cuando el contenido de agua se incrementa en el material, el transporte iónico se incrementa mientras que el transporte electrónico se disminuye [Prasad, K. R. y Miura, N., 2004 (B)]. Por su parte, R. N. Reddy y R. G. Reddy, observaron que el agua químicamente enlazada puede ser un factor decisivo en la capacidad de almacenamiento de carga del material. Los autores reportaron que la pseudocapacitancia del óxido depende del contenido de agua, ya que ésta es esencial para el transporte de las especies iónicas activas [Reddy, R. N.; Reddy, R. G., 2004]. El contenido de agua puede afectar la reactividad electroquímica del óxido de manganeso así como también puede causar variaciones en la conductividad eléctrica del material [Pang, S. – C., 2000]. De acuerdo con J. Wen y co-investigadores [Wen J., 2009] y con S. – C. Pang y co-investigadores [Pang, S. – C., 2000], el agua combinada del $MnO_2 \cdot xH_2O$ promueve el movimiento de protones en la fase sólida. J. Wen y colaboradores plantean que el tratamiento térmico a 170°C (dependiendo de la fase y del óxido analizado, temperaturas por debajo de 250°C se considera que sólo generan la eliminación de agua físicamente enlazada) removi6 el agua fisi-sorbida del material. Sin embargo, el agua de cristalización

aun permanece en la estructura, por esta razón, puede considerarse como una fase amorfa hidratada. Debido al agua estructural que posee la birnesita luego del tratamiento térmico a 160°C el material es capaz de mantener un alto comportamiento pseudo-capacitivo [Wen J., 2009]. El agua combinada retenida en la red del material está directamente relacionada con su conductividad electrónica [Pang, S. – C., 2000] y por tanto, con la pseudocapacitancia que éste puede exhibir.

De acuerdo al reporte de S. – C. Pang y colaboradores, la naturaleza amorfa adoptada por el óxido de manganeso cuando se calentó a 160°C favorece el mecanismo pseudo-capacitivo. La dilatación que puede alcanzar la red estructural puede facilitar la protonación, de esta manera se logra incrementar la integridad y la estabilidad del material [Pang, S. – C., 2000]. Las estructuras amorfas y porosas absorben un mayor número de protones y cationes provenientes del electrolito acuoso y permiten que estos iones utilicen al electrodo de manera efectiva, produciendo así mayores supercapacitancias [Liang, C. – H. y Hwang, C. – S., 2010].

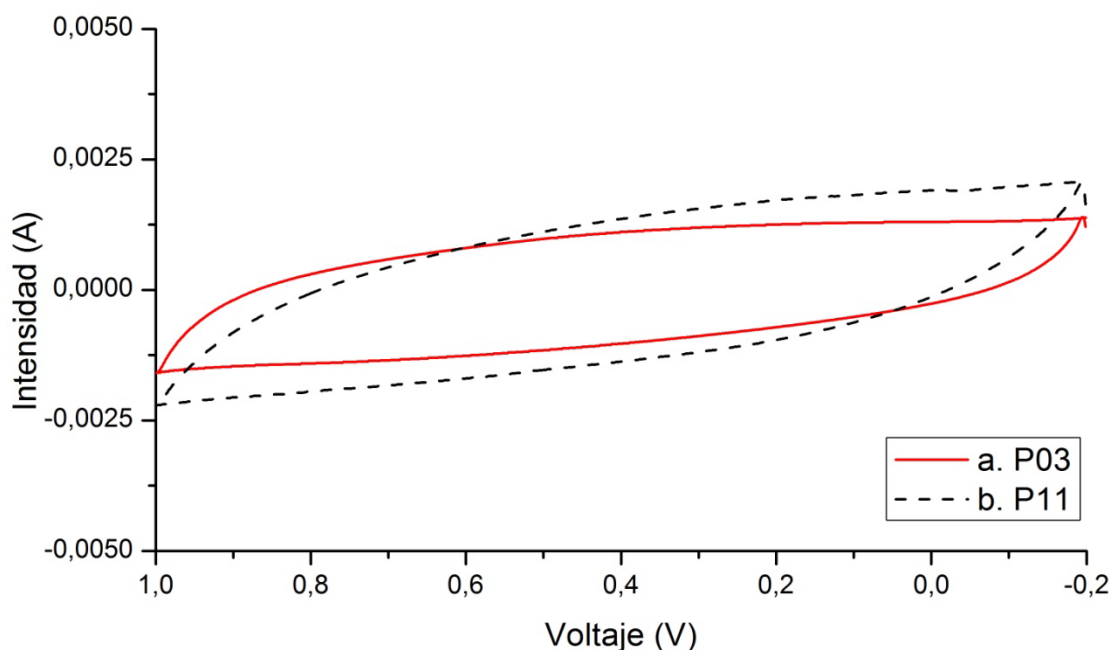
Las curvas de voltametría cíclica mostradas en las FIGURA 3-25, FIGURA 3-26, FIGURA 3-27 y FIGURA 3-29 exhiben una respuesta corriente-potencial como la esperada para el comportamiento capacitivo reportada en la literatura [Wei, J., 2007]. Es fácil diferenciar la imagen especular de la respuesta de la corriente respecto al eje x característica del comportamiento pseudo-capacitivo [Chang, J. – K., 2009. Prasad, K. R. y Miura, N., 2004 (B)]. La FIGURA 3-28 presenta el comportamiento electroquímico de P11 sometido a calentamiento a 160°C (P13). Este material se evaluó a dos ventanas de potencial diferentes (1.0 y 1.2V) y a dos velocidades de barrido diferentes (2 y 5 mV/s), el comportamiento electroquímico mostrado por P13 sugiere que no es pseudo-capacitivo ya que no exhibe un comportamiento en forma de “caja” ni la imagen especular respecto al eje x característicos del comportamiento pseudocapacitivo (como el presentado en la FIGURA 3-25 para P12). Para P13 tampoco se observa que la corriente en cada uno de los procesos (de carga y de descarga) se comporte casi constante en el rango de voltaje estudiado. Por esta razón, las capacitancias específicas calculadas para los materiales intercambiados, incluyendo las muestras calentadas a 160°C, se comparan con la de P11 (TABLA 3-6).

3.4.2.2 Comparación $Mn_x \cdot nH_2O$ intercambiado (P03) y El $RuO_2 \cdot xH_2O$.

La FIGURA 3-27 presenta una comparación del comportamiento electroquímico de P11 y P03 bajo las mismas condiciones experimentales especificadas al pie de la FIGURA 3-27. La capacitancia más alta la presentó P11. En la TABLA 3-6 se presentan los valores más altos de capacitancia mostrados por P03, P12 y P11. El porcentaje atómico de rutenio en P11 determinado por EDS es 32.11% mientras que para P03 es 10.17%, para P12 es 10.27%, para P05 es 5.13% y para P06 es 2.41%, lo que corresponde a que P03 y P12 incorporaron en su estructura cerca de 1/3 del rutenio empleado en la conformación del $RuO_x \cdot xH_2O$, mientras que P05 y P06 incorporaron cerca de 1/6 y 1/13, respectivamente. La capacitancia lograda por P11 es cerca de 2.7 veces la alcanzada por P03, 2.1 veces la capacitancia lograda por P12, 2.2 veces la alcanzada por P05 calentado a 160°C y 3.6 veces la lograda por P06 calentado a 160°C. Se puede considerar que con la tercera parte (P03 y P12) y la sexta parte (P05 calentado a 160°C) del rutenio empleado para formar P11

es posible lograr materiales basados en óxidos de manganeso con rutenio incorporado dentro de su estructura que presenten una capacitancia específica ligeramente mayor que la mitad del valor logrado por el $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mientras que utilizando 1/13 parte (P06 calentado a 160°C) del rutenio empleado para formar P11 es posible lograr un MnO_x con rutenio incorporado con una capacitancia específica algo menor que una cuarta parte de la exhibida por el $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bajo las mismas condiciones experimentales, empleando un electrolito suave ambientalmente y con una baja concentración (Para el dióxido de rutenio normalmente se emplea un electrolito de ácido sulfúrico de alta concentración [Zheng, J. P., 1995]).

FIGURA 3-27. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 (~5.95mg de material activo). (b). P11 (~2.7mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . Electrodo de referencia: Ag/Ag^+ .



Por otra parte, es posible observar en la FIGURA 3-27 que P03 y en la FIGURA 3-29 que P03, P05 y P06 calentados a 160°C presentan una CVC algo más rectangular que la demostrada por P11 (FIGURA 3-27 y FIGURA 3-29) lo que sugiere que sus comportamientos electroquímicos bajo las condiciones experimentales en estudio son propios de los materiales de electrodo para capacitores electroquímicos. La relación costo/desempeño puede ser mejorada cuando se emplea estos materiales basado en un óxido de manganeso laminar con rutenio incorporado en su estructura y calentados a 160°C .

FIGURA 3-28. Datos de Voltametría Cíclica para P11 calentado a 160°C (~2.7mg de material activo). (a). 5mV/s y ventana de potencial = 1.2V. (b). 5mV/s y ventana de potencial = 1.0V. (c). 2mV/s y ventana de potencial = 1.0V. Composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 30% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺. El recuadro inserto es una ampliación del eje y (intensidad) para las muestras (b) y (c).

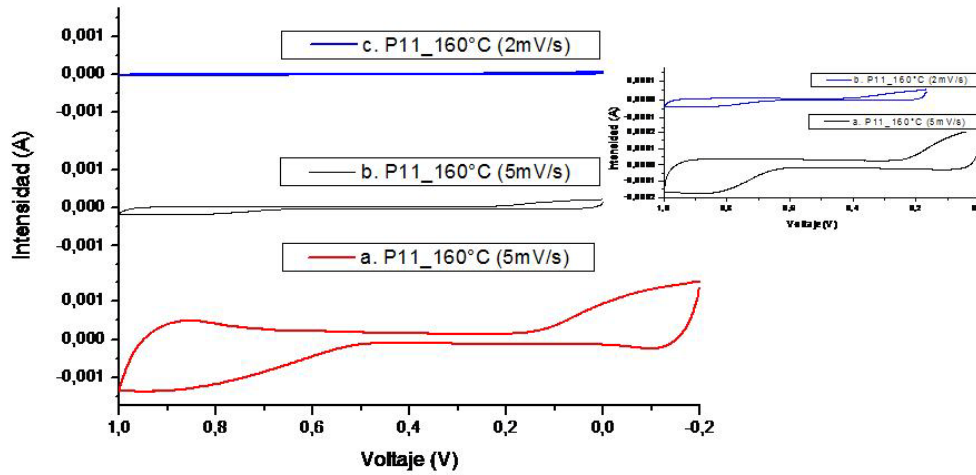
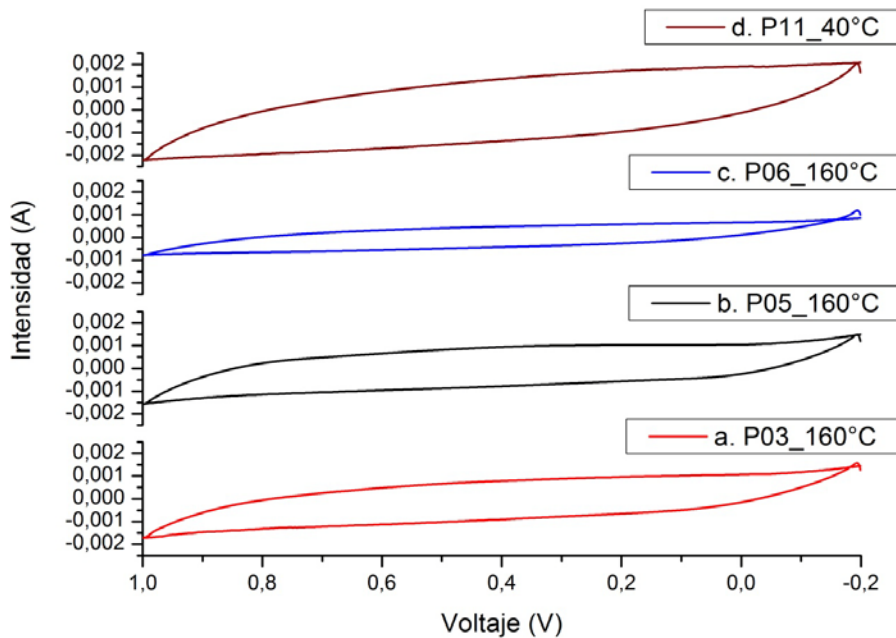


FIGURA 3-29. Datos de Voltametría Cíclica para (a). P03 calentado a 160°C (~3.95mg de material activo). (b). P05 calentado a 160°C (~3.85mg de material activo). (c). P06 calentado a 160°C (~3.05mg de material activo) (b). P11 (~2.7mg de material activo). Condiciones experimentales: ventana de potencial = 1.2V (desde -0.2V hasta 1.0V); velocidad de barrido de potencial = 2mV/s; composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% (+/- 1%) w/w de material activo; electrolito: 0.5M de K_2SO_4 . Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.



En la FIGURA 3-29 se presentan las CVC de P05 y P06 calentados a 160°C. En la TABLA 3-6 se presentan los valores de capacitancias específicas calculados para estos materiales.

3.5 Esquema del Modelo Propuesto.

La FIGURA 3-30 presenta los cambios detectables por Difracción de Rayos X que sufre el material cuando se sometió a cada una de las etapas distinguibles de la síntesis (a, b, c y d).

FIGURA 3-30. XRD tomados al material a medida que se sometió a cada una de las etapas de síntesis. (a). Primera etapa de envejecimiento. (b). Segunda etapa de envejecimiento. (c). Intercambio iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. (d). Calentamiento a 160°C.

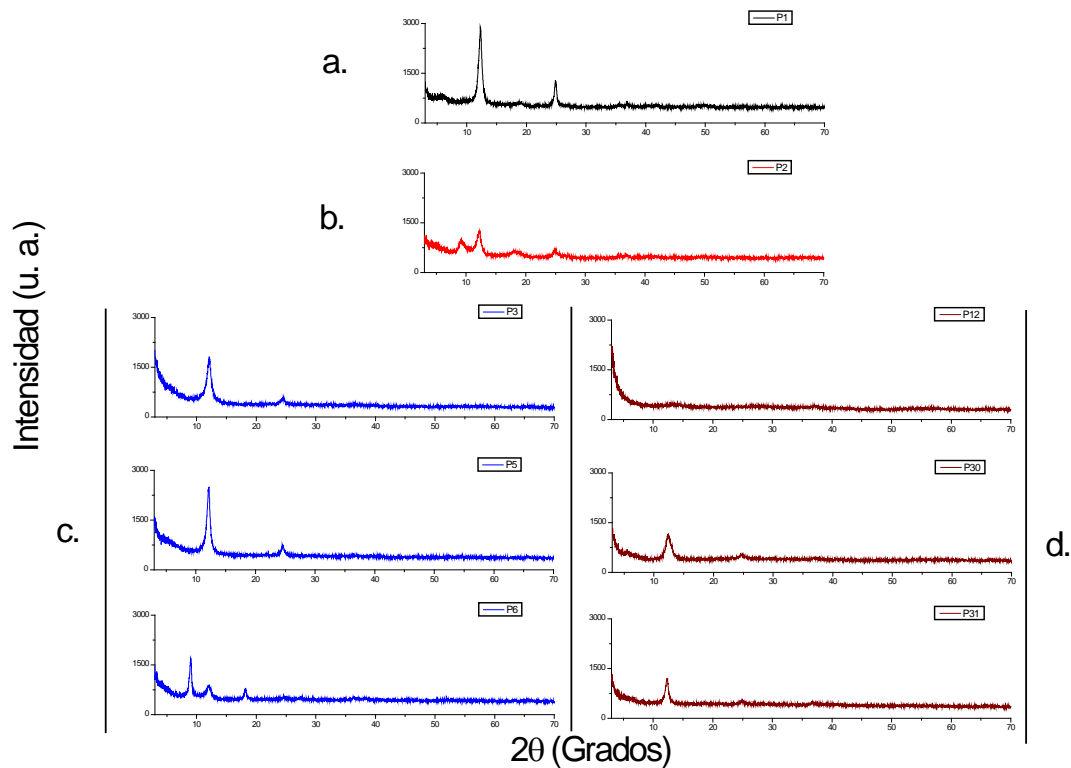
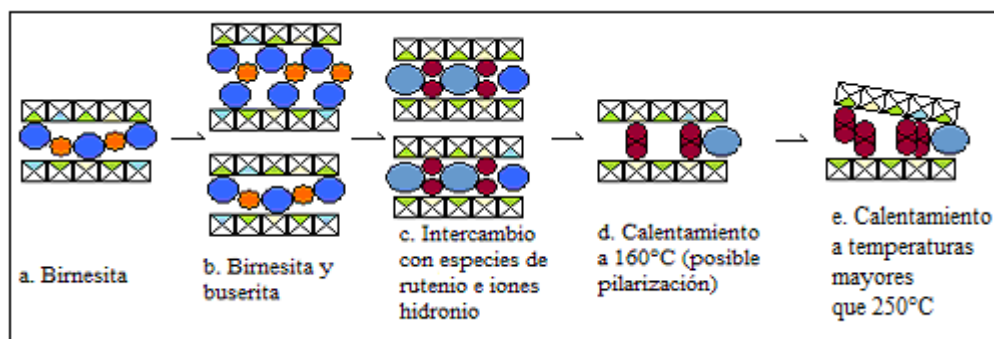
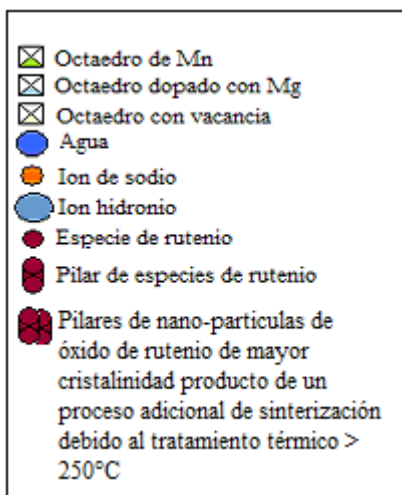


FIGURA 3-31. Seguimiento esquemático de los cambios del material a medida que se sometió a cada una de las etapas de síntesis de acuerdo con los resultados XRD y de acuerdo con las diferentes observaciones realizadas por las distintas técnicas de caracterización empleadas. (a). Primera etapa de envejecimiento. (b). Segunda etapa de envejecimiento. (c). Intercambio iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. (d). Calentamiento a 160°C . (e). Generación de nano-partículas de óxido de rutenio detectables por XRD debido a procesos de sinterización posteriores cuando el material se sometió a temperaturas mayores que 250°C .



La FIGURA 3-31 es una representación esquemática de los cambios que pudo haber sufrido el material a medida que se sometió a las diferentes etapas de la síntesis de acuerdo con los cambios detectados por medio de XRD y de acuerdo con las observaciones realizadas por las diferentes técnicas de caracterización empleadas. Donde:



El método de síntesis empleado es el reportado por J. Luo y colaboradores [Luo, J., 1999], como se describió en el Capítulo 2. Luego de la primera etapa de envejecimiento el material predominante en la muestra es un óxido de manganeso laminar tipo birnesita de sodio (FIGURA 3-31(a)). Este tiene en su espacio interlamilar una capa de agua efectiva y Na^+ que estabilizan la estructura. P01 muestra un grado alto de cristalinidad (FIGURA 3-30(a)).

Después de la segunda etapa de envejecimiento, el material está compuesto por una mezcla de fases, entre las cuales predomina la presencia de dos tipos de óxidos de manganeso laminares: birnesita y buserita de sodio, respectivamente (FIGURA 3-31(b)), ambas con un grado de cristalinidad menor que la presentada por P01 (FIGURA 3-30(b)) y sin una presencia sobresaliente de cualquiera de los dos tipos de fases aunque la birnesita parezca ser el componente mayoritario. De acuerdo con el análisis realizado, durante esta etapa de la síntesis parte de la birnesita incorporó una segunda capa de hidratación entre sus láminas.

En la etapa de intercambio iónico con $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, P03 y P05 incorporaron especies de rutenio en mayor cantidad que P06, al parecer acompañado de la liberación de los iones de magnesio estructural y sodio interlaminar, como lo indica el análisis EDS (TABLA 3-1). Por otra parte, P03 y P05 retuvieron la fase de óxido de manganeso tipo birnesita con un espacio interlaminar en $2\theta \sim 12^\circ$ ($7,32\text{Å} - 7,33\text{Å}$) ligeramente mayor al presentado por la birnesita de sodio en $2\theta \sim 12^\circ$ ($7,1\text{Å}$) debido probablemente a la menor acidez del medio de reacción por la presencia de iones hidronio (ver ECUACIÓN 3-1) de acuerdo con lo que está reportado en la literatura [Liu, Z. – H., 2005]. Por otra parte, la fase tipo buserita presente en P02 disminuyó su espacio interlaminar, como también está reportado en la literatura [Liu, Z. – H., 2005] desde $9,73\text{Å}$ hasta $7,32\text{Å} - 7,33\text{Å}$ perdiendo una capa de hidratación y recuperando la estructura tipo birnesita (FIGURA 3-30(c)). Es también probable que parte del óxido de manganeso haya presentado una dilución química debido al medio ácido y a las reacciones de desproporción del Mn^{3+} (FIGURA 3-31(c)).

En la formación de P06, es probable que ni la acidez del medio ácido ni la presencia de especies de rutenio fuera suficiente para lograr el mismo efecto obtenido en P03 y P06. Este hecho puede ser apoyado por el análisis EDS (TABLA 3-1) en donde se observa que la estructura retuvo magnesio. Parte de la fase tipo birnesita presente en P02 incorporó una segunda capa de hidratación transformándose en fase tipo buserita. Del análisis EDS es posible suponer que se presentó un intercambio total del sodio interlaminar detectable por EDS por especies de rutenio e iones hidronio del medio y un intercambio parcial del magnesio por especies de rutenio. Durante la formación de P06 es también probable que parte del óxido de manganeso haya sufrido dilución química debida al medio ácido y a las reacciones de desproporción del Mn^{3+} .

Cuando los materiales de óxido de manganeso intercambiados con especies de rutenio se sometieron a calentamiento a 160°C por 6 horas (FIGURA 3-31(d)), perdieron cristalinidad (FIGURA 3-30(d)) y agua, siendo P03 la más afectada de las 3 muestras, ya que presentó un grado de deshidratación mayor y una pérdida de cristalinidad casi total, mientras que P05 disminuyó alrededor del 50% el valor de la intensidad de su pico de difracción principal (y por ende su cristalinidad) y P06 recuperó la forma tipo birnesita a partir de la buserita, quizá el hecho más notorio que confirma la pérdida de agua de estos materiales cuando se someten a calentamiento a 160°C .

Bajo estas condiciones experimentales, al parecer el material retuvo su estructura laminar y no aparece de manera apreciable por difracción de rayos X la formación de un nuevo tipo

de óxido de manganeso ni de óxido de rutenio detectables por las técnicas de caracterización empleadas, pudiéndose sugerir que las especies de rutenio formaron pilares apoyando lo propuesto en la formación de P12.

La estructura amorfa adoptada por P03 cuando se calentó a 160°C se debe a una deshidratación de la estructura tipo birnesita debido probablemente a la mayor presencia de especies de rutenio incorporado en su estructura comparado con P05 y P06, las cuales retuvieron parte de su cristalinidad. Por otra parte, la capacidad que posee un catión interlaminar de retener moléculas de agua circundantes disminuye con el incremento de la temperatura [Luo, J., 1999], la remoción de agua fisi-sorbida puede causar la pérdida de cristalinidad del material debido a que puede generar fallas de apilamiento estructural, lo que permite suponer una reorganización interlaminar de los cationes presentes y del agua que no fue retirada. Por tanto, el grado en la pérdida de la cristalinidad está relacionado con la cantidad de cationes interlaminares y la cantidad de fallas de apilamiento que éste puede generar en el material [Nazri, G. – A. y Pistoia, G., 2009].

A partir de los XRD (FIGURA 3-30) de cada una de las muestras y utilizando la ecuación de Debye-Scherrer con la modificación de Warren (ECUACIÓN 3-6) [Ertl, G., 1997] fueron calculados los tamaños de partículas reportados en la TABLA 3-7.

$$T = (C \times \lambda) / [(FWHM_{\text{muestra}})^2 - (FWHM_{\text{estándar}})^2]^{1/2} \times \text{Cos } \theta$$

ECUACIÓN 3-6

Donde $C = 0.9$, $\lambda = 0.1540562$ nm. $FWHM_{\text{muestra}}$ corresponde al ancho de la altura media del pico de mayor intensidad para la fase a la cual se haya calculado, $FWHM_{\text{estándar}}$ corresponde al ancho de la altura media del pico de mayor intensidad para el Si (111) que es el material estándar con el que se calibra el equipo empleado (FIGURA 2-1) y θ corresponde al ángulo del pico de difracción de máxima intensidad de la muestra. $FWHM_{\text{muestra}}$, $FWHM_{\text{estándar}}$ y θ son valores calculados para cada muestra por el software del equipo de XRD.

Las grandes diferencias observadas entre los valores de tamaños de partículas calculados a través de la ECUACIÓN 3-6 y los estimados a partir de las micrografías SEM en la sección 3.3 (FIGURA 3-14, FIGURA 3-15, FIGURA 3-16, FIGURA 3-17 y FIGURA 3-18) apoyan las observaciones realizadas a partir de las micrografías SEM (FIGURA 3-14, FIGURA 3-15, FIGURA 3-16, FIGURA 3-17 y FIGURA 3-18) permitiendo inferir que las muestras están conformadas por agregados policristalinos grandes [Brousse, T., 2006]. Estas diferencias entre los tamaños de partículas calculados (ECUACIÓN 3-6) y estimados (SEM) pueden sugerir que los compuestos son porosos. Cuando ambos valores son similares, el área superficial BET se considera correspondiente a la superficie geométrica de las partículas pequeñas observadas por SEM y que el compuesto no presenta porosidad [Brousse, T., 2006]. Esta naturaleza porosa apoya los valores de las áreas superficiales BET exhibidas por los compuestos, principalmente las más altas: P03, P05, P06 y P12 (TABLA 3-2). Por otra parte, el proceso de pilarización sugerido en P12 (FIGURA 3-31.(d)) permite suponer que parte de la superficie interior de las láminas está ahora expuesta

(razón del incremento de alrededor del 10% del área superficial BET cuando P03 se calentó a 160°C) y por tanto también participa en los procesos electroquímicos superficiales responsables del mecanismo de almacenamiento de carga, además se sugiere que los espacios interlaminares de dimensiones moleculares generados pueden favorecer incluso al mecanismo de inserción parcial.

TABLA 3-7. Tamaños de partículas calculados para cada muestra con la ecuación Debye – Scherrer modificada por Warren, los cuales corresponden a partículas de óxido de manganeso identificados de los XRD.

| Material | Pico Principal (2θ) | Tamaño de Partícula (nm) |
|--|---------------------|--------------------------|
| P02 (Birnesita) | 12.156 | 12.38 |
| P02 (Buserita) | 9.196 | 8.58 |
| P03 (Birnesita) | 12.076 | 12.67 |
| P05 (Birnesita) | 12.119 | 16.88 |
| P06 (Birnesita) | 11.992 | 11.96 |
| P06 (Buserita) | 8.979 | 21.19 |
| P03 calentado a 160°C (Birnesita deshidratada) | Amorfo | --- |
| P05 calentado a 160°C (Birnesita) | 12.442 | 10.97 |
| P06 calentado a 160°C (Birnesita) | 12.305 | 16.54 |

En este estudio, un pico cerca de 30° en 2θ en los XRD de las muestras puede considerarse característico de la detección de una fase de óxido de rutenio (

FIGURA 3-32) formada paralelamente a la formación del óxido de manganeso (un material consistente en una mezcla $MnO_x - RuO_x$). Este pico (~28°) puede detectarse en los XRD cuando las muestras P03, P05 y P06 son calcinadas a 250°C, de P11 cuando se calienta a 160°C y cuando se calcina a 400°C. Este pico no fue observado en los XRD de P03, P05 y P06 calentados a 160°C (FIGURA 3-30(d)). Por otra parte, en los materiales secados a 40°C (FIGURA 3-30 (c)) tampoco se observa la formación de una fase amorfa localizada entre 20° y 40° (centrada alrededor de 30°) presente en el XRD tomado a P11 (la FIGURA 3 – 32 (d)). Estas observaciones apoyan el análisis realizado a las muestras P03, P05, P06, P03 calentada a 160°C, P05 calentada a 160°C y P06 calentada a 160°C acerca de la formación de un óxido de manganeso laminar que incorporó especies de rutenio en su estructura y pueden fortalecer el análisis realizado que sugiere que no hubo formación de RuO_x detectable por las técnicas de caracterización empleadas.

P05 y P06 calcinados a 250°C presentan picos de difracción prácticamente en los mismos valores 2θ como puede observarse en la FIGURA 3 - 32. Excluyendo los picos alrededor de 28° y 35° (presentes en los XRD del RuO_x, FIGURA 3 - 32(e) – (f) y por tanto pueden considerarse característicos de esta fase), los picos presentes en los XRD de la FIGURA 3 – 32 (a) – (c) pueden atribuirse a una estructura laminar tipo birnesita deshidratada y amorfa producto del incremento de la temperatura hasta 250°C. Similar al resultado reportado por A. – C. Gaillot y colaboradores para una birnesita de potasio, puede suceder que cuando la fase birnesita se somete a calentamiento a 250°C sufre una deshidratación y una modificación significativa del XRD como resultado de cambios estructurales importantes que persisten al menos hasta un calentamiento a 350°C [Gaillot, A. – C., 2007].

TABLA 3-8. Tamaños de partículas calculados para cada muestra con la ecuación Debye – Scherrer modificada por Warren, los cuales pueden corresponder a partículas de óxido de rutenio identificados de los XRD.

| Material | Pico Principal (2θ) | Tamaño de Partícula (nm) |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------|
| P03 calcinado a 250°C | 28.090 | 10.53 |
| P05 calcinado a 250°C | 28.028 | 6.34 |
| P06 calcinado a 250°C | 27.964 | 4.36 |
| P11 calcinado a 400°C | 28.08 | 17.38 |

A partir de los XRD (FIGURA 3-32) de cada una de las muestras y utilizando la ecuación de Debye-Scherrer con la modificación de Warren (ECUACIÓN 3-6) fueron calculados los tamaños de partículas reportados en la TABLA 3-8.

En la TABLA 3-7 y la TABLA 3-8 se puede observar la formación de nanopartículas en cada uno de los materiales obtenidos en este estudio. De acuerdo con el XRD presentado en la FIGURA 3 - 32(f) y en la TABLA 3-8 (P11 calcinada a 400°C) que sugiere la presencia de nanopartículas de óxido de rutenio, las nanopartículas detectables por XRD enlistadas en la TABLA 3-8 sugieren la formación de algún tipo de óxido de rutenio en los materiales P03, P05 y P06 cuando se sometieron a una temperatura de 250°C que no fue detectada en las muestras P03, P05 y P06 secadas a 40°C ni en las mismas cuando se calentaron a 160°C. En la TABLA 3-8 se observa que el tamaño de partícula de las nanopartículas de óxido de rutenio aumenta a medida que aumenta el % atómico de rutenio detectado por EDS (TABLA 3-1) en las muestras originales (P03, P05, P06 y P11). Comparando los resultados de las TABLA 3-7 y TABLA 3-8 y de la FIGURA 3-30 y la FIGURA 3-32, el óxido de rutenio detectable por XRD pudo haberse formado en los materiales basados en óxidos de manganeso tratados térmicamente debido a un proceso de sinterización. En general, éste presenta las nanopartículas de menor tamaño.

FIGURA 3-32. XRD (a). P03 calcinado a 250°C. (b). P05 calcinado a 250°C. (c). P06 calcinado a 250°C. (d). P11. (e). P13 (P11 calentado a 160°C). (f). P15 (P11 calcinado a 400°C).

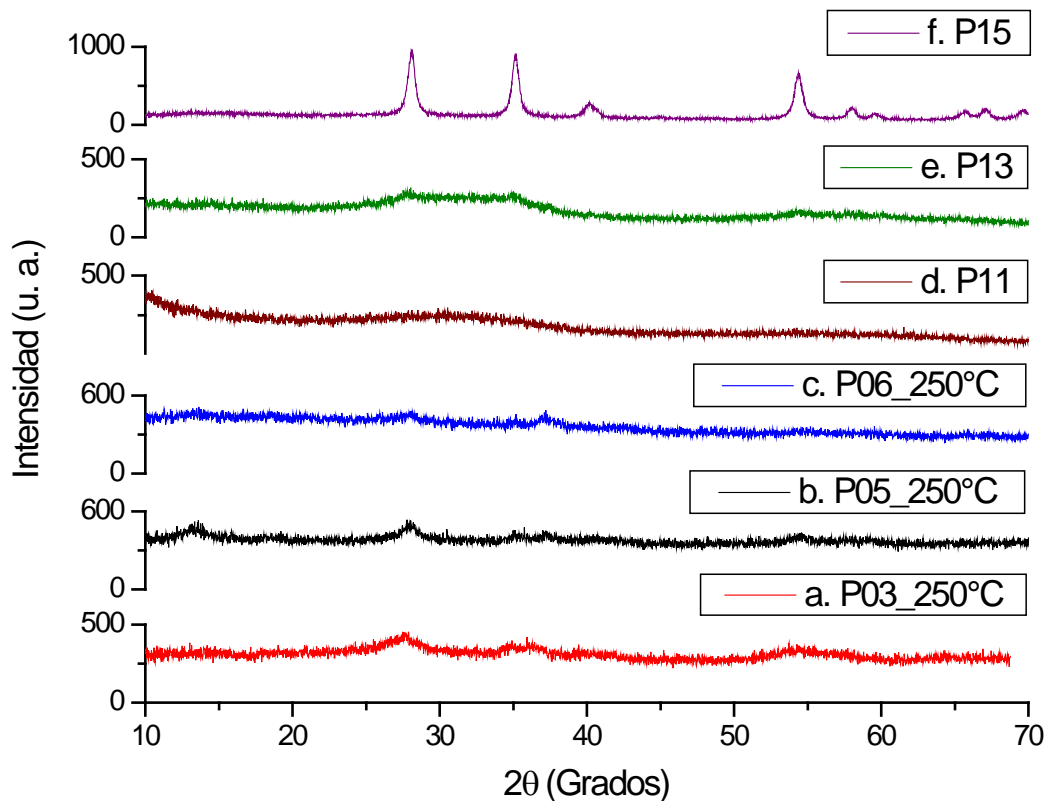


TABLA 3-9. Capacitancia específica normalizada al contenido atómico porcentual de rutenio de las muestras.

| Material | Capacitancia específica (F/g) | % atómico de rutenio | C _{%Ru} |
|----------|-------------------------------|----------------------|------------------|
| P11 | 383 | 32.11 | 11.9 |
| P03 | 178 | 10.17 | 17.5 |
| P05 | 172 | 5.13 | 33.5 |
| P06 | 107 | 2.41 | 44.4 |

Finalmente, la TABLA 3-9 presenta los valores calculados de capacitancia específica normalizada al porcentaje atómico de rutenio incorporado por cada muestra, de acuerdo con:

$$C_{\%Ru} = [C / (\%atómico \text{ de Ru})]$$

ECUACIÓN 3-7

Donde $C_{\%Ru}$ es el desempeño capacitivo por contenido porcentual atómico de rutenio, $\langle F / (g_{\text{material activo}} \times \%_{\text{atómico Ru}}) \rangle$; C es la capacitancia específica $\langle F / (g_{\text{material activo}}) \rangle$ y el % atómico de rutenio es obtenido a partir del análisis EDS.

A partir de los datos de la TABLA 3-9 es posible observar que el desempeño pseudocapacitivo por contenido porcentual atómico de rutenio en las muestras aumenta a medida que el porcentaje atómico de rutenio presente disminuye. El desempeño pseudocapacitivo respecto al uso eficiente del rutenio incorporado de P03 es cerca de 1.5 veces mejor que el de P11, mientras que los desempeños de P05 y P06 son mejores cerca de 2.8 y 3.7 veces comparados también con P11, respectivamente, bajo las condiciones experimentales usadas en este estudio. Estos valores sugieren un efecto sinérgico producto de las interacciones entre los materiales constituyentes (basados en Mn y Ru, principalmente) respecto al uso eficiente del rutenio empleado en la formulación del material, lo que indica una mejora en la relación costo económico – beneficio con el empleo de los materiales de óxido de manganeso que incorporaron especies de rutenio frente el uso del óxido de manganeso laminar sin rutenio e incluso en comparación con el óxido de rutenio puro y, frente a este último, se sugiere una mejora adicional en la relación costo ambiental – beneficio, debido a que no se utilizan electrolitos perjudiciales ambientalmente. Sin embargo, consideramos que P05 (y su forma calentada a 160°C) representa el material de mejor desempeño debido a que la magnitud de la capacitancia específica es comparable con la de otros materiales considerados aptos para electrodos de supercapacitores (como 188F/g exhibido por el material conformado por óxido de manganeso dispersado sobre grafeno funcionalizado reportado por Zhang, J. y colaboradores [Zhang, J., 2011])y, su uso eficiente del rutenio incorporado resulta casi 3 veces mejor que el del óxido de rutenio puro, bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas.

4 Conclusiones

Se preparó un óxido de manganeso laminar basados en el método de doble envejecimiento reportado en la literatura por J. Luo (1999) y se logró incorporar especies de rutenio a través de reacciones de intercambio iónico.

El medio de reacción con carácter ácido producto de la disolución en agua del $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ influyó en la estructura, cristalinidad y morfología del material debido a la presencia de iones hidronio en el medio de reacción y a las características químicas del rutenio, involucrando adicionalmente la eliminación de cationes de magnesio de las láminas y de sodio de la región interlaminar, sin embargo parte del material pudo disolverse debido al pH ácido de la reacción.

El cambio de fase buserita a birnesita se dio luego de la reacción con mayores concentraciones de rutenio, mientras que la estructura se preserva con menores cantidades de esta especie, debido probablemente a la interacción geometría, coordinación, nivel energético e interacción de las especies de rutenio con las láminas de óxido de manganeso.

El tratamiento térmico favoreció el aumento del área superficial y de los volúmenes de poro con respecto al material original influyendo sobre los comportamientos capacitivos de los materiales sintetizados. Esto sugiere que el óxido de manganeso laminar fue pilarizado.

Se presentaron cambios morfológicos importantes en los materiales luego de la incorporación de rutenio desde agregados de partículas en forma de placas típica de los materiales laminares hasta agregados de partículas con placas más finas. No se evidenció formación de *clusters* de rutenio, lo que sugiere que éste se encuentra distribuido de una manera homogénea tal como se presentó en los EDS. La morfología adoptada por los materiales sintetizados está de acuerdo con los cambios cristalográficos observados en el análisis de los XRD.

De acuerdo con los resultados XRD, área superficial, tamaño de poro y de voltametría cíclica, la cantidad de rutenio incorporada al óxido de manganeso, modificó su estructura, su textura y su capacitancia específica.

Los procesos de difusión protón/catión y de adsorción/desorción durante las transiciones redox, que se creen son responsables de la pseudocapacitancia de los óxidos de manganeso laminares estudiados, variaron de acuerdo con los cambios en su

microestructura y se asociaron con modificaciones en sus conductividades electrónicas e iónicas.

Los cambios de capacitancia específica desde valores muy bajos exhibidos por P02 (menores a 10F/g) hasta valores por encima de 170F/g cuando los materiales intercambiados son sometidos a calentamiento a 160°C (P03 y P05), puede atribuirse a un proceso de pilarización que supone una mejora de las conductividades iónica y electrónica lo cual se debe probablemente a la incorporación de las especies de rutenio (y su carácter redox) y a su interacción con las láminas de óxido de manganeso.

Las formas casi rectangulares de los voltamogramas cíclicos sin la aparición de picos redox indican que los procesos de carga y descarga toman lugar a una velocidad casi constante en el rango de voltaje estudiado y a una respuesta rápida de la corriente al invertir el signo del voltaje en los extremos de la ventana de potencial.

Se puede considerar que con la tercera parte (P03 y P12) y la sexta parte (P05 calentado a 160°C) del rutenio empleado para formar P11 es posible lograr materiales que presenten una capacitancia específica ligeramente mayor que la mitad del valor logrado por el $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mientras que utilizando 1/13 parte (P06 calentado a 160°C) es posible lograr una capacitancia específica algo menor que una cuarta parte de la exhibida por el $\text{RuO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bajo las mismas condiciones experimentales.

El desempeño pseudocapacitivo respecto al uso eficiente del rutenio incorporado de P03 es cerca de 1.5 veces mejor que el de P11, mientras que los desempeños de P05 y P06 son mejores cerca de 2.8 y 3.7 veces comparados también con P11, respectivamente, bajo las condiciones experimentales usadas en este estudio.

De acuerdo con los resultados encontrados se evidenció el efecto sinérgico de los materiales intercambiados con rutenio y el uso más eficiente del rutenio involucrado en la formulación de los materiales intercambiados frente al óxido de rutenio puro, bajo las condiciones experimentales estudiadas.

5 Perspectivas

Realizar estudios de voltametría cíclica con otras especies de metales de transición para observar su efecto en el comportamiento electroquímico del material basado en óxido de manganeso laminar tipo birnesita y poder compararlo con el presentado por el material que incorporó especies de rutenio.

Sintetizar óxidos de manganeso tipo laminar por otros métodos para realizar intercambios con especies de rutenio y observar su comportamiento electroquímico.

Realizar otras pruebas de caracterización como DSC –TGA, FT –IR, Raman, distribución de poro, medidas de conductividad y medidas magnéticas, para poder realizar una determinación más precisa de la estructura del material, de la disposición de las especies de rutenio y de su comportamiento pseudo - capacitivo.

Anexo

1 Selección de las Condiciones Experimentales de la Prueba de Voltametría Cíclica.

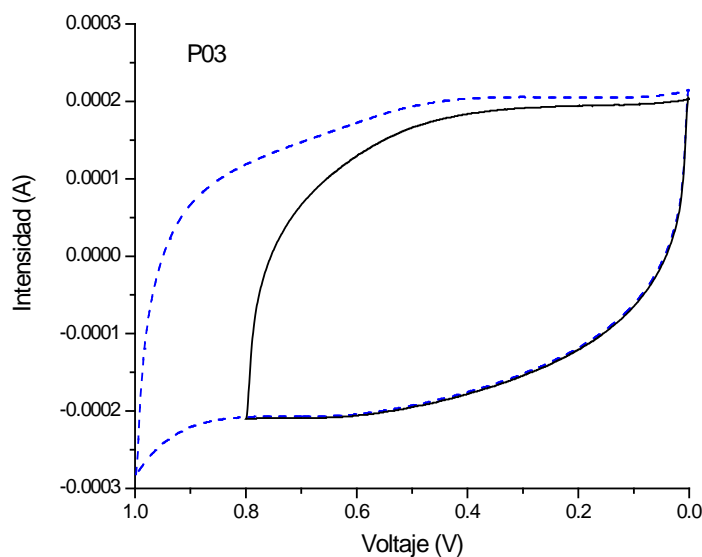
El material elegido para escoger los parámetros experimentales de las pruebas de voltametría cíclica fue P03, seleccionado de acuerdo por su mejor desempeño capacitivo respecto a los otros materiales intercambiados sin tratamiento térmico (ver TABLA 3-5).

1.1 Elección de la Ventana de Potencial.

Se realizaron 2 pruebas. En una de ellas se empleó un electrodo modificado de pasta de carbono 30% en peso de material activo y dos ventanas de potencial: 0,8V y 1,0V. En el otro se utilizó un electrodo modificado de pasta de carbono 50% en peso de material activo y dos ventanas de potencial: 1,0V y 1,2V. En ambos experimentos el electrolito fue K_2SO_4 0,5M y la velocidad de barrido fue 2mV/s. El electrodo de referencia fue Ag/Ag^+ .

1.1.1 Comparación Ventanas de Potencial de 0,8V y 1,0V.

FIGURA 1-1. P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 0,8V y 1,0V. Material activo: 4,56mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 30% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag^+ .



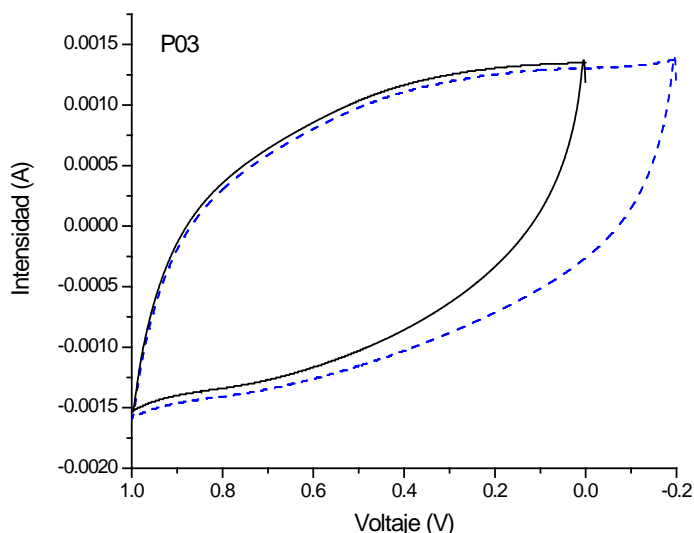
Las capacitancias específicas calculadas para P03 a partir de la FIGURA 1-1 del apéndice se presentan en la TABLA A 1.

TABLA A 1. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 0,8V y 1,0V. Material activo: 4,56mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 30% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.

| Ventana de potencial (V) | Capacitancia Específica (F/g) |
|--------------------------|-------------------------------|
| 0,8 | 32,75 |
| 1,0 | 35,11 |

1.1.2 Comparación Ventanas de Potencial de 1,0V y 1,2V.

FIGURA 1-2. P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 1,0V y 1,2V. Material activo: 5,95mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 50% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.



Las capacitancias específicas calculadas para P03 a partir de la FIGURA 1-2 del apéndice se presentan en la TABLA A 2.

TABLA A 2. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado en dos ventanas de potencial. 1,0V y 1,2V. Material activo: 5,95mg de P03. Electrodo modificado de pasta de carbono 50% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.

| Ventana de potencial (V) | Capacitancia Específica (F/g) |
|--------------------------|-------------------------------|
| 1,0 | 135,29 |
| 1,2 | 141,46 |

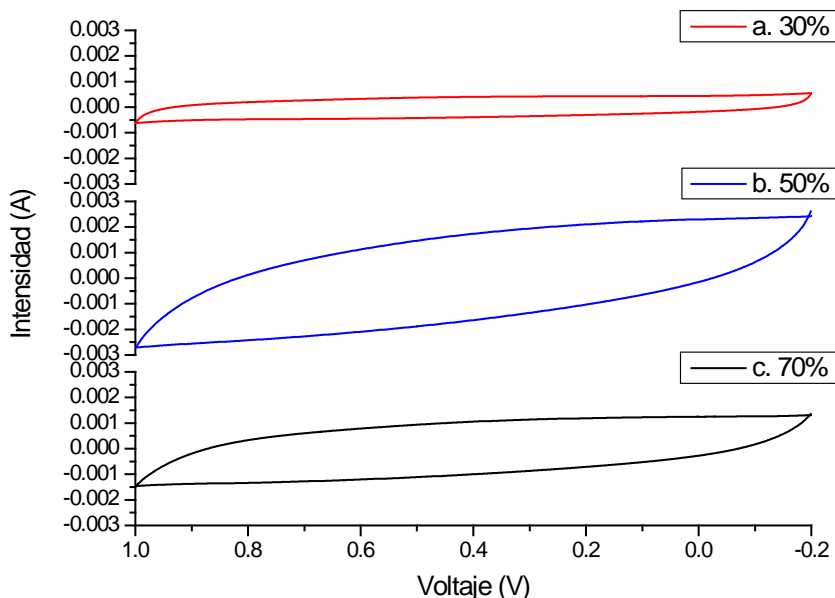
Las 3 ventanas de potencial evaluadas presentan un comportamiento pseudocapacitivo típico como los reportados en la literatura [Reddy, R. N. y Reddy, R. G., 2003]. En las 3 ventanas de potencial

las curvas de voltametría cíclica (FIGURA 1-1 y FIGURA 1-2 del apéndice) muestran una forma casi rectangular (sin picos) lo que indica que los procesos de carga y descarga toman lugar a una velocidad casi constante en el rango de voltaje estudiado, lo cual indica la naturaleza capacitiva [Reddy, R. N.; Reddy, R. G., 2003. Wen, J., 2009. Chang, J. – K., 2009]. Por otra parte, también es posible observar una rápida respuesta de la corriente al invertir el signo del voltaje en los extremos de la ventana de potencial [Wen, J., 2009. Chang, J. – K., 2009]. Sin embargo, con una ventana de potencial de 1,2V se logra la mayor capacitancia específica.

1.2 Selección de Composición del Electrodo Modificado de Pasta de Carbono.

Se realizaron 3 pruebas de electrodos modificados de pasta de carbón: 30%, 50% y 70% en peso de material activo. A partir del mejor resultado de la sección B.1, se escogió 1,2V como ventana de potencial. La velocidad de barrido fue 5mV/s. El electrolito empleado fue K_2SO_4 0,5M. El electrodo de referencia fue Ag/Ag^+ .

FIGURA 1-3. (a). 4,56mg (30% en peso de material activo). (b). 5,95mg (50% en peso de material activo). (c). 6,44mg (70% en peso de material activo). Electrodo de referencia: Ag/Ag^+ .



Las capacitancias específicas calculadas para P03 a partir de la FIGURA 4.3 se presentan en la TABLA A 3.

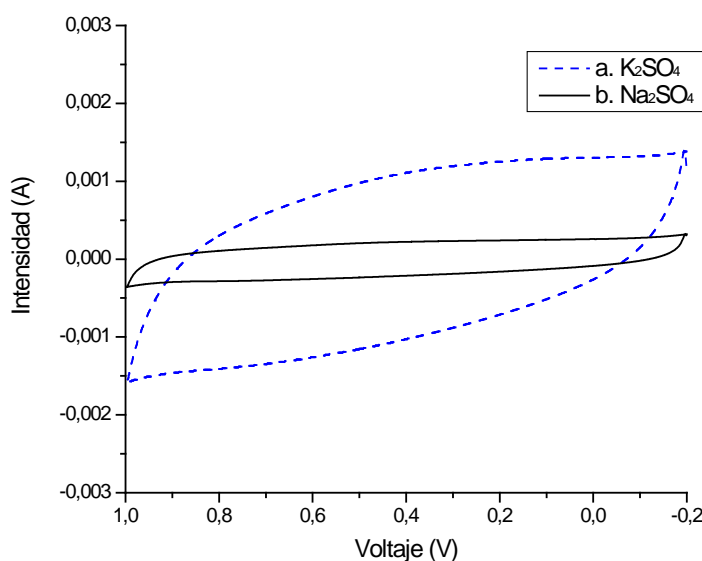
TABLA A 3. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado a 3 composiciones diferentes de electrodo modificado de pasta de carbón. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.

| Composición % en Peso del Electrodo Modificado de Pasta de Carbón | Capacitancia Específica (F/g) |
|---|-------------------------------|
| 30% | 29,30 |
| 50% | 87,40 |
| 70% | 50,21 |

Con una composición del 50% de material activo en el electrodo se puede lograr un desempeño equilibrado entre el material activo y el material conductor de soporte. Sin embargo, la cantidad de material activo prevalece sobre la cantidad de material conductor de apoyo ya que con la menor cantidad de material activo se logró la menor capacitancia específica a las condiciones experimentales especificadas mientras que con la menor cantidad de material conductor de apoyo se logró una capacitancia alrededor del 40% mayor que para el electrodo compuesto con 30% de material activo.

1.3 Selección del Electrolito.

FIGURA 1-4. (a). Material activo de P03: 5,95mg. Electrolito 0,5M K₂SO₄. (b). Material activo: 5,05mg de P03. Electrolito 0,5M Na₂SO₄. Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺.



Se probaron 2 electrolitos: K₂SO₄ y Na₂SO₄ con el propósito de evaluar el efecto del catión en la capacitancia específica del material. Se empleó una ventana de potencial: 1,2V, velocidad de barrido: 2mV/s, composición del electrodo modificado de pasta de carbón: 50% en peso de material activo. El electrodo de referencia fue Ag/Ag⁺.

Las capacitancias específicas calculadas para P03 a partir de la FIGURA 1-4 se presentan en la TABLA A 4.

TABLA A 4. Capacitancia específica (F/g) para P03 evaluado en dos electrolitos diferentes. Electrodo modificado de pasta de carbono 50% en peso de material activo. Electrodo de referencia: Ag/Ag+.

| Electrolito | Capacitancia Específica (F/g) |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| 0,5 M K ₂ SO ₄ | 141,46 |
| 0,5 M Na ₂ SO ₄ | 36,59 |

Aunque el tamaño de la esfera de hidratación no sea considerado un factor decisivo en el comportamiento electroquímico del material, los iones de potasio tienen una conductividad particularmente mayor cuando se compara con la presentada por los iones de sodio y de este modo, la movilidad de los iones de potasio también es mayor que la de los iones de sodio [Reddy, R. N. y Reddy, R. G., 2003]. En este estudio, se evidencia que la conductividad y la movilidad de los cationes del electrolito pueden ser factores determinantes en el comportamiento electroquímico de los materiales.

1.4 Selección de la Velocidad de Barrido.

La selección de la velocidad de barrido se analizó en el capítulo 3.

Por tanto, las siguientes fueron las condiciones óptimas para la evaluación de las propiedades electroquímicas de los materiales:

- ⇒ Ventana de potencial: 1.2V.
- ⇒ Composición del electrodo: 50% de material activo.
- ⇒ Velocidad de barrido: 2mV/s.
- ⇒ Electrolito: K₂SO₄ 0.5M.

Bibliografía

1. Abou-El-Sherbini, Kh. S.; Askar, M. H.; Schöllhorn, R. Hydrated Layered Manganese Dioxide Part I. Synthesis and Characterization of some Hydrated Layered Manganese Dioxides from α - NaMnO_2 . *Solid State Ionics* 150 (2002) 407-415.
2. Asociación Colombiana de Ingenieros – Comisión de Asuntos Internacionales políticos y Ambientales (ACIEM). Comisión de Asuntos Internacionales, Políticos y Ambientales. *Medio Ambiente e Ingeniería*. Vers. 2 Nov/07.
3. Arias, N. Síntesis y Caracterización de Catalizadores Mixtos Basados en Óxidos de Manganeso y Titanio. Tesis de Pregrado en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Caldas (Col). 2005.
4. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2001.
5. Beaudrouet, E.; Le Gal La Salle, A.; Guyomard, D. Nanostructured Manganese Dioxides: Synthesis and Properties as Supercapacitor Electrode Materials. *Electrochimica Acta*. Volumen 54. Número 4. Páginas: 1240-1248. 2009.
6. Bordjiba, T.; Bélanger, D. Development of New Nanocomposite Based on Nanosized-Manganese Oxide and Carbon Nanotubes for High Performance Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta*. Volumen 55. Número 9. Páginas: 3428–3433. 2010.
7. Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO_2 as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. Volumen 152. Número 12. Páginas: A2171 – A2180. 2006.
8. Chang, J. – K.; Chen, Y. – L.; Tsai, W. – T. Effect of Heat Treatment on Material Characteristics and Pseudo – Capacitive Properties of Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition. *Journal of Power Sources*. Volumen 135. Páginas: 344 – 353. 2004.
9. Chang, J. – K.; Huang, C. – H.; Lee, M. – T.; Tsai, W. – T.; Deng, M. – J.; Sun, I. – W. Physicochemical Factors That Affect The Pseudocapacitance and Cyclic Stability of Mn Oxide Electrodes. *Electrochimica Acta*. Volumen 54. Páginas: 3278 – 3284. 2009.
10. Chang, J.; Lee, M.; Huang, C.; Tsai, W. Physicochemical Properties and Electrochemical Behavior of Binary Manganese–Cobalt Oxide Electrodes for Supercapacitor Applications. *Materials Chemistry and Physics*. Volumen 108. Número 1. Páginas: 124–131. 2008.
11. Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York. 1999.
12. Devaraj, S.; Munichandraiah, N. Electrochemical Supercapacitor Studies of Nanostructured α - MnO_2 Synthesized by Microemulsion Method and the Effect of

- Annealing. *Journal of The Electrochemical Society*. Volumen 154. Número 2. Páginas A80 – A88. 2007.
13. Devaraj, S.; Munichandraiah, N. Effect of Crystallographic Structure of MnO_2 on its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem. C*. Volumen 112. Páginas: 4406 – 4417. 2008.
 14. Djurfors, B.; Broughton, J.N.; Brett, M.J.; Ivey, D.G. Electrochemical Oxidation of Mn/MnO Films: Mechanism of Porous Film Growth . *J. Electrochem. Soc.* Volumen 153. Número 1. Páginas: A64–A68. 2006.
 15. Donne, S. W.; Hollenkamp, A. F.; Jones, B. C. Structure, Morphology and Electrochemical Behaviour of Manganese Oxides Prepared by Controlled Decomposition of Permanganate. *Journal of Power Sources*. Volumen 195. Páginas: 367 – 373. 2010.
 16. Drits, V. A.; Silvestre, E.; Gorshkov, A. I.; Manceau, A. Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite and Hexagonal Birnessite: I. Results from X-Ray Diffraction and Selected-Area Electron Diffraction. *American Mineralogist*. Volumen 82. Páginas: 946 – 961. 1997.
 17. Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Volume 2. Wiley – VCH. 1997.
 18. Fan, Z.; Chen, J.; Wang, M.; Cui, K.; Zhou, H.; Kuang, Y. Preparation and Characterization of Manganese Oxide/CNT Composites as Supercapacitive Materials. *Diamond & Related Materials*. Volumen 15. Número 9. Páginas: 1478 – 1483. 2006.
 19. Gaillot, A. – C.; Drits, V.; Manceau, A.; Lanson, B. Structure of the synthetic K-rich phyllo-manganate birnessite obtained by high-temperature decomposition of $KMnO_4$ Substructures of K-rich birnessite from 1000 °C experiment. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volumen 98. Páginas: 267–282. 2007.
 20. Ghodbane, O.; Pascal, J.; Favier, F. Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO_2 -Based Electrochemical Supercapacitors. *Applied Materials & Interfaces*. Volumen 1. Número 5. Páginas: 1130-1139. 2009.
 21. Ghosh, R.; Shen, X.; Villegas, J.; Ding, Y.; Malinger, K.; Suib, S. Role of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves in Styrene Epoxidation. *J. Phys. Chem. B*. Volumen 110. Número 14. Páginas: 7592-7599. 2006.
 22. Gu, Y.-J.; Wong, W – T. Synthesis and Characterization of Hyperbranched RuO_2 Nanostructures. *Journal of Cluster Science*. Volumen 17. Número 3. Páginas: 517 – 526. 2006.
 23. Hadjipaschalis, I.; Poullikkas, A.; Efthimiou, V. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volumen 13. Números 6-7. 1513-1522. 2009.
 24. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *QUÍMICA INORGÁNICA*. Segunda Edición. Pearson Education, S. A. Páginas: 960. 2006.
 25. Hsieh, Y.-C.; Lee, K.-T.; Lin, Y.-P.; Wu, N.-L.; Donne, S. Short Communication. Investigation on Capacity Fading of Aqueous MnO_2/nH_2O Electrochemical Capacitor. *Journal of Power Sources*. Volumen 177. Páginas: 660 – 664. 2008.
 26. Hughes, M.; Chen, G.; Shaffer, M.; Fray, D.; Windle, A. Electrochemical Capacitance of a Nanoporous Composite of Carbon Nanotubes and Polypyrrole. *Chemistry of Materials*. Volumen 14. Número 4. Páginas: 1610–1613. 2002.
 27. Jaramillo, C. Inmovilización de Nanopartículas Tipo M_x ($M= Cu$ y Zn ; $x=O$), en Materiales Nanoestructurados de Manganeso. Tesis de Maestría. Universidad de Caldas. Caldas (Col). 2009.

-
28. Jayalakshmi, M.; Balasubramanian, K. Review. Simple Capacitors to Supercapacitors- An Overview. *Int. J. Electrochem. Sci.* Volumen 3. Número 11. Páginas: 1196-1217. 2008.
 29. Kameshima, Y.; Wagata, H.; Nakajima, A.; Okada, K. Preparation and Electrochemical Property of Manganese Oxide/Carbon Composites. *Third International Symposium on Atomic Technology. Journal of Physics: Conference Series* 191 (2009) 012015.
 30. Kim, B.; Chung, H.; Kim, W. Supergrowth of Aligned Carbon Nanotubes Directly on Carbon Papers and Their Properties as Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C.* Volumen 114. Número 35. Páginas: 15223–15227. 2010.
 31. Kuo, S. – L. y Wu, N. – L. Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society.* Volumen 153. Número 7. Páginas: A1317 – A1324. 2006.
 32. Kuo, S. – L. y Wu, N. – L. Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society.* Volumen 153. Número 7. Páginas: A1317 – A1324. 2006.
 33. Kuratani, K.; Kiyobayashi, T.; Kuriyama. Influence of the Mesoporous Structure on Capacitance of the RuO_2 Electrode. *Journal of Power Sources.* Volumen 189. Páginas: 1284 – 1291. 2009.
 34. Le Goff, P.; Baffler, N.; Bach, S. ; Pereira-Ramos, J.P. Synthesis, Ion Exchange and Electrochemical Properties of Lamellar Phyllosulfates of the Birnessite Group. *Materials Research Bulletin.* Volumen 31. Número 1. Páginas: 63-75. 1996.
 35. Lee, H. Y.; Goodenough, J. B. Brief Communication. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry.* Volumen 144. Número 1. Páginas: 220-223. 1999.
 36. Liang, C. – H.; Hwang, C. – S. Effects of Temperatures and Cations of Electrolyte on the Capacitive Characteristics of the Manganese Oxide Deposited by Hydrothermal Electrochemical Method. *Journal of Alloys and Compounds.* Volumen 500. Páginas: 102 – 107. 2010.
 37. Li, Q.; Liu, J.; Zou, J.; Chunder, A.; Chen, Y.; Zhai, L. Synthesis and Electrochemical Performance of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline/ MnO_2 Ternary Coaxial Nanostructures for Supercapacitors. *Journal of Power Sources.* Volumen 196. Número 1. Páginas: 565–572. 2011.
 38. Li, Z.; Jinyan, S.; Jiyan, Z. Electrochemical Property of Ru-Mn-AC Multi-Element Composite Electrode Materials. *Rare Metal Materials and Engineering.* Volumen 38. Número 1. Páginas: 0011 – 0014. 2009.
 39. Liu, F.J. Electrodeposition of Manganese Dioxide in Three-Dimensional Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) - Poly(Styrene Sulfonic Acid) – Polyaniline for Supercapacitor. *Journal of Power Sources.* Volumen 182. Número 1. Páginas: 383-388. 2008.
 40. Liu, X.; Pickup, P. G. Ru Oxide Supercapacitors with High Loadings and High Power and Energy Densities. *Journal of Power Sources.* Volumen 176. Páginas: 410 – 416. 2008.
 41. Liu, Z. – H.; Kang, L.; Ooi, K.; Makita, Y.; Feng, Q. Studies on the Formation of Todorokite-Type Manganese Oxide With Different Crystalline Birnessites by Mg^{2+} - Templating Reaction. *Journal of Colloid and Interface Science.* Volumen 285. Páginas: 239 – 246. 2005.

42. Luo, J.; Zhang, Q.; Huang, A.; Giraldo, O.; Suib, S. Double-Aging Method for Preparation of Stabilized Birnessite and Transformations to Todorokites Incorporated with Various Metals. *Inorg. Chem.* Volumen 38. Número 26. Páginas: 6106-6113. 1999.
43. Lv, G.; Wu, D.; Fu, R. Preparation and Electrochemical Characterizations of MnO_2 -Dispersed Carbon Aerogel as Supercapacitor Electrode Material. *Journal of Non-Crystalline Solids.* Volumen 355. Números 50-51. Páginas: 2461-2465. 2009.
44. Malak-Polakzyk, A.; Matei-Ghimbeu, C.; Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E. Carbon/ λ - MnO_2 Composites for Supercapacitor Electrodes. *Journal of Solid State Chemistry.* Volumen 183. Número 4. Páginas: 969-974. 2010.
45. Mastragostino, M.; Soavi, F. Short Communication. Strategies for High-Performance Supercapacitors for HEV. *Journal of Power Sources.* Volumen 174. Número 1. Páginas: 89-93. 2007.
46. Miller, J. R.; Simon, P. Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science.* Volumen 321. Número: 5889. Páginas: 651-652. 2008.
47. Murugan, A. V.; Vijayamohan, K. Applications of Nanostructured hybrid Materials for Supercapacitors. *Nanomaterials Chemistry Recent Developments and New Directions.* Chapter 7. Edited by Rao, C.; Müller, A.; Cheetham, A. Wiley-VCH. 2007.
48. Nazri, G-A.; Pistoia, G. *Lithium Batteries: Science and Technology.* Springer. Páginas: 728. 2009.
49. Ogata, A.; Komaba, S.; Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J-P.; Kumagai, N. Doping Effects on Structure and Electrode Performance of K-Birnessite-Type Manganese Dioxides for Rechargeable Lithium Battery. *Electrochimica Acta.* Volumen 53. Páginas: 3084 – 3093. 2008.
50. Pan, S.; Shih, Y.; Chen, J.; Chang, J.; Tsai, W. Selective Micro-Etching of Duplex Stainless Steel for Preparing Manganese Oxide Supercapacitor Electrode. *Journal of Power Sources* Volumen 187. Número 1. Páginas: 261–267. 2009.
51. Pang, S-C.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W. Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide. *Journal of The Electrochemical Society.* Volumen 147. Número 2. Páginas: 444-450. 2000.
52. Park, Y. J. y Doeff, M. M. Effect of Structure on the Storage Characteristics of Manganese Oxide Electrode Materials. *Journal of Power Sources.* Volumen 165. Páginas: 573 – 580. 2007.
53. Petreus, D.; Moga, D.; Galatus, R.; Munteanu, R. Modeling and Sizing of Supercapacitors. *Advances in Electrical and Computer Engineering.* Volumen 8. Número 2. Páginas: 15-22. 2008.
54. Porto, R. L. y Torres González, L. C. Síntesis de óxido de Manganeso Nanoestructurado para Capacitores Electroquímicos. *Ingenierías.* Volumen 12. Número 43. Páginas: 42 – 49. 2009.
55. Prasad, K.R.; Miura, N. (A). Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors. *J. Power Sources.* Volumen 135. Número 1-2. Páginas: 354–360. 2004.
56. Prasad, K. R. y Miura, N. (B). Electrochemically Synthesized MnO_2 – Based mixed Oxides for High Performance Redox Supercapacitors. *Electrochemistry Communications.* Volumen 6. Páginas: 1004 – 1008. 2004.

-
57. Reddy, A.; Ramaprabhu, S. Nanocrystalline Metal Oxides Dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes as Supercapacitor Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*. Volumen 111. Número 21. Páginas: 7727-7734. 2007.
 58. Reddy, R.N.; Reddy, R.G. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors. *J. Power Sources*. Volumen 124. Número 1. Páginas: 330-337. 2003.
 59. Reddy, R. N. y Reddy R. G. Synthesis and Electrochemical Characterization of Amorphous MnO₂ Electrochemical Capacitor Electrode Material. *Journal of Power Sources*. Volumen 132. Páginas: 315 - 320. 2004.
 60. Sharma, R. K.; OH, H.S.; Shul, Y.G.; Kim, H. Short Communication. Carbon Supported, Nano-structured, Manganese Oxide Composite Electrode for Electrochemical Supercapacitor. *Journal of Power Sources*. Volumen 173. Número 2. Páginas: 1024-1028. 2007.
 61. Sharma, R.K.; Rastogi, A.C.; Desu, S.B. Manganese Oxide Embedded Polypyrrole Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitor. *Electrochimica Acta*. Volumen 53. Número 26. Páginas: 7690-7695. 2008.
 62. Staiti, P.; Lufrano, F. Study and Optimisation of Manganese Oxide - Based Electrodes for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Power Sources*. Volumen 187. Número 1. Páginas: 284-289. 2009.
 63. Subramanian, V.; Zhu, H.W.; Vajtai, R.; Ajayan, P.M.; Wei, B.Q. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures. *J. Phys. Chem. B*. Volumen 109. Número 43. Páginas: 20207-20214. 2005.
 64. Subramanian, V.; Zhu, H.; Wei, B. Synthesis and Electrochemical Characterizations of Amorphous Manganese Oxide and Single Walled Carbon Nanotube Composites as Supercapacitor Electrode Materials. *Electrochemistry Communications*. Volumen 18. Número 5. Páginas: 827-832. 2006.
 65. Suib, S. Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials. *Accounts of Chemical Research*. Volumen 41. Número 4. Páginas: 479-487. 2008.
 66. Taguchi, A.; Inoue, S.; Akamaru, S.; Hara, M.; Watanabe, K.; Abe, T. Phase Transition and Electrochemical Capacitance of Mechanically Treated Manganese Oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. Volumen 414. Números 1-2. Páginas: 137-141. 2006.
 67. Tang, X.; Liu, Z.; Zhang, Ch.; Yang, Z.; Wang. Short Communication. Synthesis and Capacitive Property of Hierarchical Hollow Manganese Oxide Nanospheres with Large Specific Surface Area. *Journal of Power Sources*. Volumen 193. Número 2. Páginas: 939-943. 2009.
 68. Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem. Mater*. Volumen 14. Número 9. Páginas: 3946-3952. 2002.
 69. Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater*. Volumen 16. Número 16. Páginas: 3184-3190. 2004.
 70. Wan, C.; Azumi, K.; Konn, H. Hydrated Mn(IV) Oxide-Exfoliated Graphite Composites for Electrochemical Capacitor. *Electrochimica Acta*. Volumen 52. Número 9. Páginas: 3061-3066. 2007.
 71. Wang, K.; Huang, H.; Wei, Z. Conducting Polyaniline Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*. Volumen 114. Número 17. Páginas: 8062-8067. 2010.

72. Webb, P. A.; Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particles Technology*. Macromeritics Instruments Corporation. Norcross GA USA. 1997.
73. Wei, J.; Nagarajan, N.; Zhitomirsky, I. Manganese Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Materials Processing Technology*. Volumen 186. Páginas: 356 – 361. 2007.
74. Wei, W.; Cui, X.; Chen, W.; Ivey, D. Electrochemical Cyclability Mechanism for MnO₂ Electrodes Utilized as Electrochemical Capacitors. *Journal of Power Sources*. Volumen 186. Número 2. Páginas: 543-550. 2009.
75. Wei, W.; Cui, X.; Mao, X.; Chen, W.; Ivey, D. Morphology Evolution in Anodically Electrodeposited Manganese Oxide Nanostructures for Electrochemical Supercapacitor Applications—Effect of Supersaturation Ratio. *Electrochimica Acta*. Volumen 56. Páginas: 1619–1628. 2011.
76. Wen, J.; Ruan, X.; Zhou, Z. Preparation and Electrochemical performance of Novel Ruthenium – Manganese Oxide Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Volumen 70. Páginas: 816 – 820. 2009.
77. Wen, S.; Lee, J.; Yeo, I.; Park, J.; Mho, S. The Role of Cations of the Electrolyte for the Pseudocapacitive Behavior of Metal Oxide Electrodes, MnO₂ and RuO₂. *Electrochimica Acta*. Volumen 50. Números 2-3. Páginas: 849-855. 2004.
78. Xu, C.; Li, B.; Du, H.; Kang, F.; Zeng, Y. Short Communication. Supercapacitive studies on Amorphous MnO₂ in Mild Solutions. *Journal of Power Sources*. Volumen 184. Páginas: 691 – 694. 2008.
79. Xu, M. – W.; Jia, W.; Bao, S. – J.; Su, Z.; Dong, B. Novel Mesoporous MnO₂ for High – Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Electrochimica Acta*. Volumen 55. Páginas: 5117 – 5122. 2010.
80. Xue, T.; Xu, C.; Zhao, D.; Li, X.; Li, H. Electrodeposition of mesoporous manganese dioxide supercapacitor electrodes through self-assembled triblock copolymer templates. *J. Power Sources*. Volumen 164. Número 2. Páginas: 953–958. 2007.
81. Yan, J.; Fan, Z.; Wei, T.; Qian, W.; Zhang, M.; Wei, F. Fast and Reversible Surface Redox Reaction of Graphene–MnO₂ Composites as Supercapacitor Electrodes. *CARBON* . Volumen 48. Número 13. Páginas: 3825 –3833. 2010.
82. Yang, Y.; Liu, E.; Li, L.; Huang, Z.; Shen, H.; Xiang, X. Nanostructured MnO₂/Exfoliated Graphite Composite Electrode as Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compound*. Volumen 487. Números 1-2. Páginas: 564-567. 2009.
83. Yang, Y.; Huang, C. Effect of Synthetical Conditions, Morphology and Crystallographic Structure of MnO₂ on its Electrochemical Behavior. *J. Solid State Electrochem*. Volumen 14. Número 7. Páginas: 1293-1301. 2010.
84. Yin, Y.; Xu, W.; Shen, Y.; Suib, S.; O'Young, C. Studies of Oxygen Species in Synthetic Todorokite-like Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves. *Chem. Mater*. Volumen 6. Número 10. Páginas: 1803 – 1808. 1994.
85. Zang, J.; Bao, S.; Li, C.; Bian, H.; Cui, X.; Bao, Q.; Sun, C.; Guo, J.; Lian, K. Well-Aligned Cone-Shaped Nanostructure of Polypyrrole/RuO₂ and Its Electrochemical Supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry C*. Volumen 112. Número 38. Páginas: 14843–14847. 2008.
86. Zhang, S.W.; Chen, G.Z. Review. Manganese Oxide Based Materials for Supercapacitors. *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems*. Volumen 3. Número 3. Páginas: 186-200. 2008.

-
87. Zhang, G.; Zhang, S. Morphology-Dependent Electrochemical Supercapacitive Characteristics of Nanostructured Manganese Dioxide. *J. Appl. Electrochem.* Volumen 39. Número 7. Páginas: 1033-1038. 2009.
 88. Zhang, J.; Jiang, J.; Zhao, X. S. Synthesis and Capacitive Properties of Manganese Oxide Nanosheets Dispersed on Functionalized Graphene Sheets. *The Journal of Physical Chemistry C.* Volumen 115. Páginas: 6448 – 6454. 2011.
 89. Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society.* Volumen 142. Número 8. Páginas: 2699 – 2703. 1995.
 90. Zheng, J. P.; Jow, T. R. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society.* Volumen 142. Número 1. Páginas: L6 – L8. 1995.