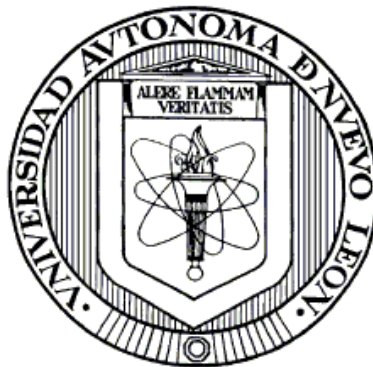


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



CONTROL DE LA SÍNTESIS DIRIGIDA POR MICELAS PARA LA
OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE MANGANESO
CON USO POTENCIAL EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Por

RAÚL LUCIO PORTO

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

AGOSTO, 2010

CONTROL DE LA SÍNTESIS DIRIGIDA POR MICELAS PARA LA
OBTENCIÓN DE NANOESCTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE MANGANESO
CON USO POTENCIAL EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Aprobación de la tesis:

Dra. María Idalia Gomez de la Fuente
Director de Tesis

Dr. Luis Carlos Torres González
Codirector de Tesis

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Dra. Aracely Hernández Ramírez

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

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

RESUMEN

Nombre: Lucio Porto Raúl

Fecha de Graduación: Agosto, 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: CONTROL DE LA SÍNTESIS DIRIGIDA POR MICELAS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE MANGANESO CON USO POTENCIAL EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Número de páginas: 113

Candidato para el grado de Doctorado en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: Actualmente, es aceptado que el tamaño y la morfología de los materiales influye en sus propiedades. Por lo que es de vital importancia controlar la síntesis de nanomateriales. La síntesis dirigida por micelas ha mostrado ser una ruta eficiente en la preparación de materiales nanoestructurados. Una posible aplicación para los nanomateriales, es utilizarlos como electrodos en capacitores electroquímicos (CEs). Los CEs son dispositivos de almacenamiento de energía y hoy en día son una alternativa real para satisfacer la demanda de sistemas que requieren de una alta densidad de energía junto con una alta potencia específica. El objetivo de este estudio fue controlar la síntesis dirigida por micelas a través del control de la morfología de las micelas para obtener óxidos de manganeso nanoestructurados y evaluar el comportamiento pseudocapacitivo en función de la nanoestructura de los materiales. El control de la morfología de las micelas y por lo tanto de la nanoestructura de los materiales se llevó a cabo controlando los parámetros de síntesis como concentración de surfactante, concentración de precursor y temperatura de la reacción.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró controlar la síntesis por micelas y obtener materiales con nanoestructuras de esferas, barras y lamelar. El control de la síntesis dirigida por micelas, se llevó a cabo a través de modular la morfología de la micela variando la concentración de surfactante en el sistema, a través de la temperatura de reacción o al inducir cambios en la morfología de las micelas al variar la concentración de precursor. Se evaluó el efecto de la relación longitud/diámetro de las nanobarras, así como el efecto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo de los materiales. De igual forma se evaluó el efecto de la nanoestructura en los ciclos de carga-descarga. La capacitancia más alta obtenida fue de 40 F/g presentada por las nanoesferas y la tolerancia más alta a los ciclos de carga-descarga fue de 200 ciclos presentada por las nanobarras.

Dra. Ma. Idalia Gómez de la Fuente: _____

AGRADECIMIENTOS

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

Con un profundo agradecimiento se nombran a las siguientes personas por su invaluable ayuda para la realización de este proyecto.

- **Dr. Jorge Luis Hernández (FCB).**
- **Dr. Marco A. Garza-Navarro (FIME)**
- **Dr. Eduardo Sánchez Cervantes (FCQ).**
- **Dra. Aracely Hernández Ramírez (FCQ)**
- **Dr. Juan Manuel Peralta Hernández (FCQ)**

A mi director y codirector de tesis.

- **Dra Ma. Idalia Gómez de la Fuente (FCQ)**
- **Dr. Luis Carlos Torres González (FCQ)**

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

DEDICATORIA

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

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

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.1.1 Micelas.....	3
1.1.1.1 Efecto de la estructura del surfactante en la estructura de la micela.....	5
1.1.1.2 Efecto del electrolito en la estructura de la micela.....	6
1.1.1.3 Efecto de la temperatura en la estructura de la micela.....	6
1.1.1.4 Efecto de la concentración del surfactante en la estructura de la micela....	7
1.1.1.5 Síntesis de nanomateriales dirigida por micelas.....	7
1.1.2 Capacitores electroquímicos.....	9
1.1.2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica.....	10
1.1.2.2 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.....	11
1.1.3 Hausmanita (Mn_3O_4).....	15
1.1.3.1 Síntesis de Mn_3O_4	16
1.1.3.2 Hausmanita como electrodo en CEs.....	16
1.2 Trabajo propuesto.....	18
1.2.1 Síntesis de óxidos de manganeso nanoestructurados.....	18
1.3 Hipótesis y Objetivos.....	20
1.3.1 Hipótesis.....	20
1.3.2 Objetivo General.....	20
1.3.3 Objetivos específicos.....	21
2. Materiales y Métodos.....	22
2.1 Síntesis de óxidos de manganeso nanoestructurados.....	22
2.1.1 Procedimiento de la síntesis de los óxidos de manganeso nanoestructurados...22	
2.2 Caracterización.....	24
2.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	24
2.2.2 Espectrofotometría de infrarrojo.....	25
2.2.3 Difracción de rayos X.....	26
2.2.4 Análisis Textural.....	27
2.2.5 Voltamperometría cíclica.....	28
3. Resultados.....	31
3.1 Análisis de MET.....	31
3.1.1 Efecto del surfactante.....	31
3.1.2 Efecto del precursor.....	37

3.1.3 Efecto de la temperatura.....	45
3.2 Análisis de DRX.....	48
3.2.1 Efecto del surfactante.....	44
3.2.2 Efecto del precursor.....	49
3.2.3 Efecto de la temperatura.....	50
3.3 Análisis de FTIR.....	51
3.3.1 Efecto del surfactante.....	51
3.3.2 Efecto del precursor.....	52
3.3.3 Efecto de la temperatura.....	53
3.4 Análisis textural.....	55
3.5 Caracterización electroquímica.....	59
4 Discusión de Resultados.....	71
4.1 Síntesis dirigida por micelas.....	71
4.1.1 Efecto de la concentración de surfactante.....	71
4.1.2 Efecto del precursor.....	75
4.1.3 Efecto de la temperatura.....	82
4.1.4 Tamaño de las nanopartículas.....	83
4.1.5 Conceptos generales de la síntesis dirigida por micelas.....	84
4.2 Síntesis y caracterización de Hausmanita (Mn ₃ O ₄).....	87
4.3 Análisis textural.....	89
4.4 Caracterización electroquímica.....	90
4.4.1 Efecto del tamaño de partícula en el comportamiento pseudocapacitivo.....	90
4.4.2 Efecto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo.....	91
4.4.3 Efecto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo durante el ciclado.....	96
5 Conclusiones.....	100
5.1 Síntesis dirigida por micelas.....	100
5.2 Síntesis y caracterización de Hausmanita (Mn ₃ O ₄).....	102
5.3 Caracterización electroquímica.....	102
6 Bibliografía.....	105
Resumen Autobiográfico.....	113

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Factor estructura y morfología de las micelas.....	5
2. Capacitancia Específica de Óxidos Metálicos.....	14
3. Condiciones experimentales. Efecto del surfactante.....	23
4. Condiciones experimentales. Efecto del precursor.....	23
5. Condiciones experimentales. Efecto de la temperatura.....	24
6. Condiciones experimentales para el sistema SDS-agua.....	24
7. Tamaño de partículas promedio.....	45
8. Bandas correspondientes a los espectros de infrarrojo.....	54
9. Análisis textural.....	59
10. Capacitancia específica a diferentes velocidades de barrido.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura de una molécula de surfactante.....	3
2. Estructura de una micela esférica.....	4
3. Diagrama de fases típico de un sistema surfactante agua.....	4
4. Síntesis dirigida por micelas.....	8
5. Esquema de un capacitor de doble capa eléctrica.....	11
6. Esquema de un capacitor con pseudocapacitancia.....	12
7. Celda unitaria de la Hausmanita.....	15
8. Efecto del electrolito en la estructura de la micela.....	19
9. Voltamperograma típico de un electrodo de doble capa eléctrica (a) y voltamperograma típico de un electrodo con pseudocapacitancia (b).....	29
10. Imagen de MET del experimento S1.....	32
11. Distribución del diámetro de las partículas del experimento S1.....	32
12. Distribución de la longitud de las partículas del experimento S1.....	33
13. Imagen de MET del experimento S2.....	34
14. Distribución del diámetro de las partículas del experimento S2.....	34
15. Imagen de MET del experimento S3.....	35
16. Distribución del diámetro de las partículas del experimento S3.....	36
17. Representación gráfica de las partículas obtenidas en el experimento S1.....	37
18. Imagen de MET del experimento P1.....	38
19. Distribución del diámetro de las partículas del experimento P1.....	39
20. Distribución de la longitud de las partículas del experimento P1.....	39
21. Imagen de MET del experimento P2.....	40
22. Imagen de MET del experimento P3.....	42
23. Distribución del diámetro las partículas del experimento P3.....	42
24. Distribución de la longitud de las partículas del experimento P3.....	43
25. Imagen de MET del experimento P4.....	44
26. Imagen de MET del experimento T1.....	46
27. Representación gráfica de la nanoestructura del experimento T1.....	47
28. Difractogramas de los experimentos S1, S2 y S3.....	49
29. Difractogramas de los experimentos P1, P2, P3 y P4.....	50
30. Difractograma del experimento T1.....	51
31. Espectros de FTIR de los experimentos S1, S2 y S3.....	52
32. Espectros de FTIR de los experimentos P1, P2, P3 y P4.....	53

33. Espectros de FTIR del experimento T1.....	54
34. Isotermas de adsorción de los compuestos S1, P1 y P3.....	56
35. Isotermas de adsorción de los compuestos S2 y T1.....	57
36. Distribución del diámetro de poro de los compuestos S1, S2, P1, P3 y T1.....	58
37. Voltamperogramas del compuesto S1.....	60
38. Voltamperogramas del compuesto P1.....	61
39. Voltamperogramas del compuesto P3.....	62
40. Voltamperogramas del compuesto S2.....	63
41. Voltamperogramas del compuesto T1.....	65
42. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto S1.....	66
43. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto P1.....	67
44. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto P3.....	68
45. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto S2.....	69
46. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto T1.....	70
47. Representación gráfica de una micela cilíndrica.....	73
48. Representación gráfica de la transición de una micela esférica a cilíndrica.....	79
49. Estructura de las nanoesferas, fase lamelar y nanobarras.....	93
50. Estructura cristalina de Mn_3O_4 para una partícula aproximadamente de 1nm.....	94

NOMENCLATURA

Á	Amnstrongs
BET	Brunauer, Emmet y Teller
BJH	Barret, Joyner y Halenda
C	Capacitancia Especifica
CEs	Capacitores Electroquímicos
DRX	Difracción de Rayos X
E	Energía
F	Faradios
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
MET	Microscopía Electronica de Transmisión
nm	Nanómetro
PTFE	Politetraflouretileno
Q	Coulombio
SDS	Dodecilsulfato de Sodio
V	Voltio

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la química de materiales se ha enfocado a la síntesis de nanocristales con especial interés por el control de la morfología y tamaño de las partículas [1], ya que el control de estos factores modifica las propiedades de los nanomateriales [2]. El impacto en el desarrollo tecnológico y en investigación básica, es prometedor. Como ejemplo se tiene a los sensores químicos y materiales con comportamiento fotovoltaico, además de hacer procesos más eficientes como el almacenamiento y conversión de energía, catálisis y fotocatalisis. De igual forma se obtienen materiales con propiedades modificadas o incrementadas como propiedades magnéticas, luminiscentes, de absorción, etc. Para controlar las propiedades de un nanomaterial, es necesario controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas, por lo que es de vital importancia comprender el mecanismo de formación de los nanomateriales, a fin de controlar dicha propiedad.

Para sintetizar nanopartículas se encuentran varios métodos reportados en la literatura, algunos de ellos son: sol-gel, precipitación química y síntesis

solvotermal [3]. Una de las metodologías que ha permitido tener un mayor control sobre la morfología y el tamaño de la partícula es la síntesis dirigida por micelas, ya sea empleando a las micelas como nanoreactores o como nanomoldes [4-6]. Sin embargo, no se encuentran estudios reportados en la literatura que muestren como se puede controlar la síntesis dirigida por micelas normales, modificando los parámetros de reacción, como la alcalinidad, temperatura y concentración de los precursores.

Una de las posibles aplicaciones de los materiales nanoestructurados es utilizarlos como electrodos en capacitores electroquímicos (CEs). Los CEs son dispositivos de almacenamiento de energía y hoy en día son una alternativa real para satisfacer la demanda de sistemas que requieren una alta densidad de energía junto con una alta potencia específica [7]. Cabe señalar que el efecto de la nanoestructura de los óxidos de metales de transición, en la capacidad de almacenamiento, eficiencia y potencia específica de los CEs [8-10] es un área de investigación muy poco explorada, con tan sólo algunos reportes en la literatura, por lo que es necesario profundizar en el tema, para optimizar la respuesta capacitiva de los nanomateriales.

El propósito del presente trabajo es controlar la síntesis dirigida por micelas, estudiando el efecto de los parámetros de reacción para desarrollar óxidos de manganeso nanoestructurado y evaluar el efecto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo del material.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Micelas

Las micelas son agregados moleculares con un orden determinado que se autoensamblan espontáneamente [11]. Las moléculas que forman a las micelas son surfactantes, moléculas que cuentan con un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico en su estructura (figura 1).

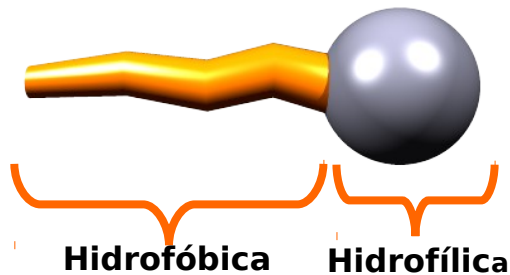


Figura 1. Estructura de una molécula de surfactante [11].

Una micela normal se forma cuando las cadenas hidrofóbicas del surfactante se asocian, orientándose hacia el centro de la micela y los grupos hidrofílicos se proyectan hacia fuera para interactuar con el solvente polar (figura 2).

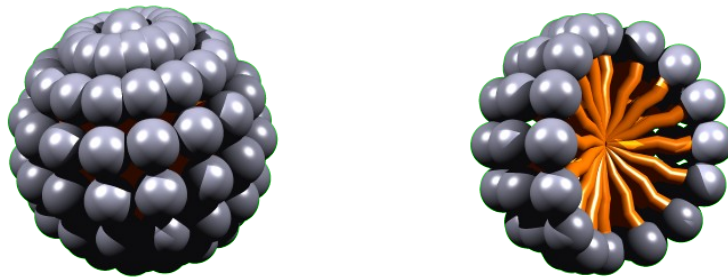


Figura 2. Estructura de una micela esférica [11].

Entre las diferentes morfologías que pueden formar las micelas, se encuentran las micelas esféricas, helicoidal, cilíndrica, lamelar, cúbica, hexagonal cilíndrica y sus formas inversas [12,13]. Las morfologías de las micelas obedecen a diagramas de fase (ver figura 3), de esta forma se pueden preparar composiciones que contengan a la morfología de interés.

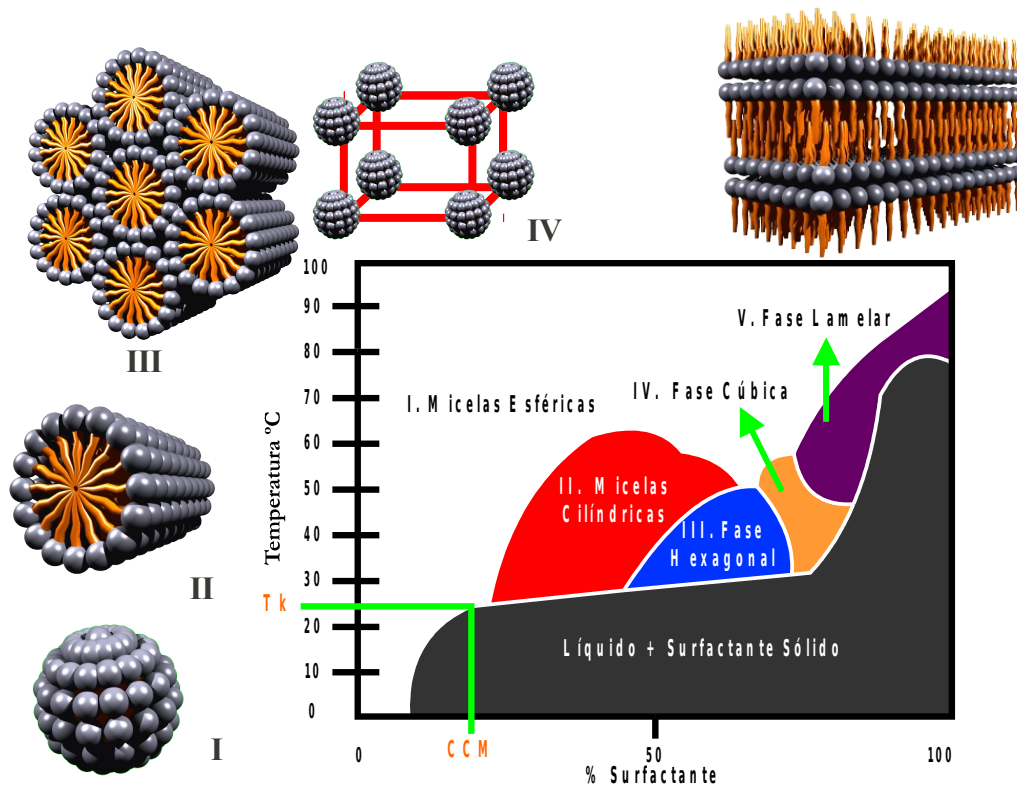


Figura 3. Diagrama de fases típico de un sistema surfactante agua [11].

1.1.1.1 Efecto de la estructura del surfactante en la estructura de la micela

Otra forma de controlar la estructura de las micelas es a través del factor estructura F . El factor de estructura se define como $F = V_o/a_o l_c$ donde V_o y l_c son el volumen y el largo crítico de la cadena alifática del surfactante y a_o es el área efectiva del grupo polar del surfactante [14] cuya magnitud depende de las repulsiones entre los grupos polares del surfactante en la micela. Las repulsiones pueden ser causadas por factores estéricos e interacciones electrostáticas (dipolo-dipolo en surfactantes no polares y ión-ión en surfactantes iónicos). Para cada valor de F existe una morfología en específico de la micela, como se muestra en la tabla 1.

TABLA 1

FACTOR ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE LAS MICELAS

Factor de Estructura F	Morfología de la Micela
0-1/3	Esféricas-Cúbica (1/3)
1/3-1/2	Cilíndricas-Hexagonal (1/2)
1/2-2/3	Cúbica
1/2-1	Lamelar (flexible) vesículas
1	Lamelar (plana)
>1	Micelas inversas

Esto implica que para surfactantes con grupos polares grandes, se favorecerán las morfologías con valores bajos de F (a_o se incrementa). Por el contrario, si el volumen de la cadena alifática es grande, se favorecerán las

morfologías con valores altos de F (V_0 se incrementa) [15].

1.1.1.2 Efecto del electrolito en la estructura de la micela

La adición de electrolitos a un sistema compuesto por micelas con surfactantes iónicos, tiene como efecto disminuir la solvatación de los grupos polares de la micela, reduciendo las repulsiones estéricas (a_0 decrece). Por otra parte, la adición de electrolitos produce una mayor concentración de iones en la superficie de la micela, reduciendo de esta forma las repulsiones electrostáticas entre los grupos polares de surfactante, lo que implica una reducción en a_0 . Ambos fenómenos provocan que a_0 disminuya favoreciendo las morfologías con valores altos de F [16,17].

1.1.1.3 Efecto de la temperatura en la estructura de la micela.

Para surfactantes iónicos, el efecto de la temperatura en la estructura de la micela, no es simple de predecir, debido a que se llevan a cabo dos procesos opuestos [15]. Al incrementarse la temperatura, decrece la solvatación de los grupos polares del surfactante (en la micela) y disminuye a_0 , favoreciendo las morfologías con valores altos de F . Por otro lado, al incrementar la temperatura del sistema, las moléculas de surfactante en la micela, tienen una mayor energía, lo que provoca una desorganización en la estructura de la micela, provocando un incremento del área efectiva del grupo polar, por lo que a_0 crece y se favorecen las morfologías con valores bajos de F . Esto complica el poder predecir el efecto de la temperatura en la estructura de la micela.

1.1.1.4 Efecto de la concentración del surfactante en la estructura de la micela

Al incrementarse la concentración de surfactante, disminuye el grado de solvatación de los grupos polares de la micela, debido a que disminuye el número de moléculas de agua para solvatar a los grupos polares de la micela, reduciendo así, las repulsiones estéricas (a_0 decrece) y morfologías con valores altos de F son esperadas.

1.1.1.5 Síntesis de nanomateriales dirigida por micelas

Beck y col. [18] obtuvieron por primera vez una nueva familia de materiales mesoporosos a base de sílica. El arreglo de los poros en estos materiales presenta fases lamelar, 2D hexagonal, 3D hexagonal y fases cúbicas, las mismas fases que pueden adoptar las micelas, es decir, las nanoestructuras de los materiales son réplicas de las micelas. Beck y colaboradores sugirieron un mecanismo donde la morfología de la micela existe antes de agregar el precursor de sílice, es decir la micela sirve de molde y la polimerización inorgánica se lleva a cabo en la superficie de la micela (figura 4). También sugirió un mecanismo alternativo donde los iones del precursor en contacto con el surfactante se autoensamblan (formando una micela) y dirigen la morfología que finalmente el material adopta.

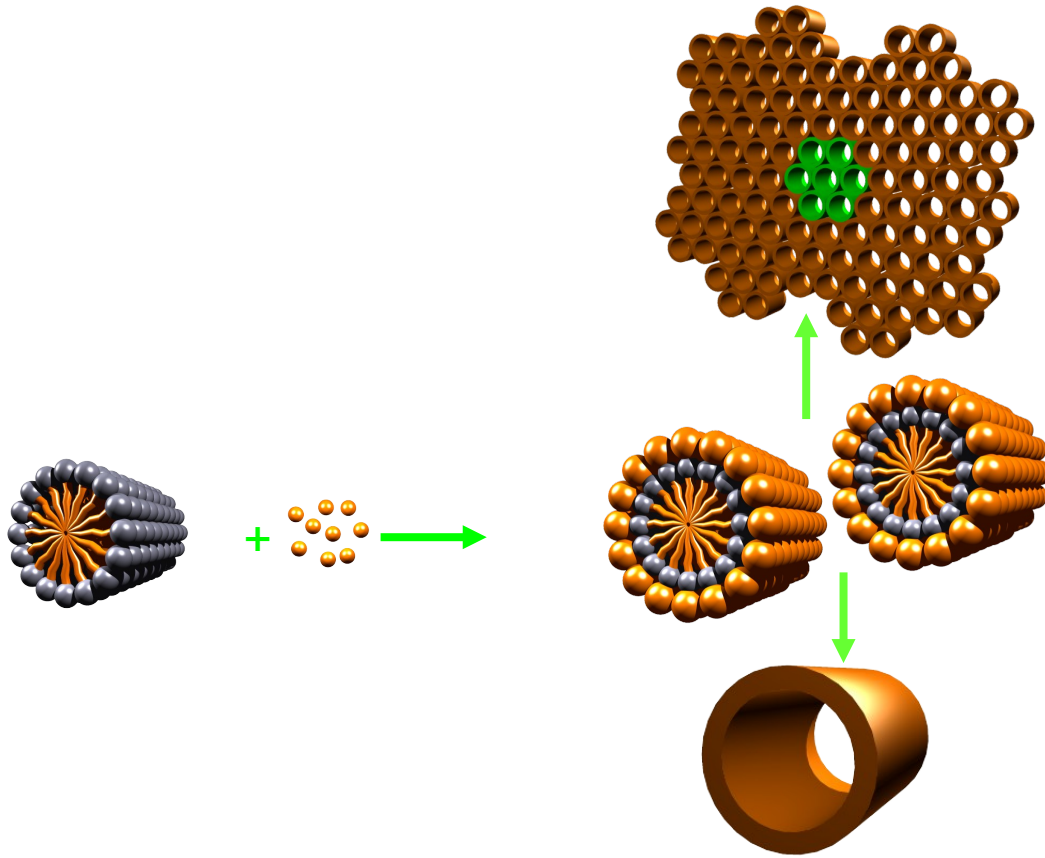


Figura 4. Síntesis dirigida por micelas [11].

Stucky y col. utilizaron varios surfactantes catiónicos de sales cuaternarias de amonio ($\text{RN}^+\text{R}'\text{R}''\text{R}'''$), donde al cambiar la estructura molecular del surfactante se controlaba la magnitud del factor de estructura (ver tabla 1) logrando controlar la morfología de las micelas, lo que les permitió controlar la nanoestructura de óxidos de sílice y aluminio [19].

Además de los materiales mesoporosos, otras nanoestructuras han sido reportadas en la literatura utilizando micelas normales. Yi Xie [20] obtuvo nanotubos de CdS y nanoalambres del mismo compuesto, utilizando lauril

sulfonato de sodio como surfactante en concentraciones requeridas para obtener una micela cilíndrica. Rao [21] obtuvo nanotubos de CdS y CdSe utilizando como surfactantes Triton X-100 y AOT. De Guire [22] obtuvo nanotubos de una mezcla de óxidos de titanio y vanadio utilizando como surfactante hexadecilamina. Peng sintetizó microtubos de TiO_2 con poros de forma cilíndrica que tienen un diámetro de 3.2nm y un área superficial de $390\text{m}^2/\text{g}$ utilizando como surfactante laurilamina hidrociorada [23]. Ma y colaboradores [24] obtuvieron nanopartículas de ZnO, NiO y SnO_2 por debajo de los 100nm en presencia de CTAB. Hyeon y colaboradores [25] obtuvieron nanoesferas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ utilizando ácido oleico. Gibot y Laffont [26] obtuvieron la fase lamelar de Mn_3O_4 utilizando CTAB. Se debe señalar que en los reportes mencionados no hay ningún estudio que indique como modificar la estructura de la micela a partir de los parámetros de reacción, para controlar la morfología de los materiales.

1.1.2 Capacitores Electroquímicos.

Un capacitor electroquímico es un dispositivo de almacenamiento de energía y carga eléctrica, que consta de dos electrodos que se sumergen en un electrolito y un separador entre los dos electrodos [27]. Carbono mesoporoso, nanotubos de carbono, óxidos de metales de transición y polímeros conductores son los materiales en los que comúnmente están basados los electrodos de un CE. Los electrolitos utilizados pueden ser acuosos y no acuosos [28].

En comparación con una batería, un capacitor electroquímico además de poder liberar la energía con mayor rapidez, tolera cerca de un millón de ciclos de (carga-descarga) [28] y esto es una de las ventajas que tiene sobre las baterías. Uno de los problemas de las baterías es su ciclo de vida, que es mucho más corto que el de un CE, debido a que ocurren reacciones químicas en sus electrodos, las cuales no siempre son reversibles, lo que provoca una degradación del electrodo [29]. La diferencia del ciclo de vida de estos dos dispositivos se debe a su mecanismo para almacenar la carga.

Los capacitores electroquímicos se pueden clasificar en dos categorías según el mecanismo que presentan para almacenar la carga [28]. Los capacitores electroquímicos con doble capa eléctrica y capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia. A continuación se presenta una breve descripción de ambos dispositivos.

1.1.2.1 Capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica

En un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica, la carga queda almacenada por un mecanismo electrostático. Al aplicar una diferencia de potencial al CE, uno de sus electrodos se carga positivamente y el otro negativamente. Esto provoca una difusión de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. En la interfase electrodo-electrolito se forma la doble capa eléctrica, donde los iones del electrolito son atraídos por las

cargas opuestas de los electrodos. En este proceso no hay una transferencia de carga en la interfase, por lo tanto no hay transformaciones electroquímicas del electrodo ni del electrolito [30].

La formación de la doble capa eléctrica implica sólo un reordenamiento de los iones del electrolito (figura 5), un proceso que ocurre en un tiempo cercano a los 10^{-8} s y que es mucho más rápido que muchas reacciones redox (10^{-2} - 10^{-4} s) [31]. Lo anterior le confiere a los CE de doble capa eléctrica varias propiedades; una rápida respuesta a los cambios de potencial, lo que se traduce en una mayor velocidad de carga y descarga y al ser un mecanismo ausente de reacciones faradaicas su ciclo de vida se incrementa.

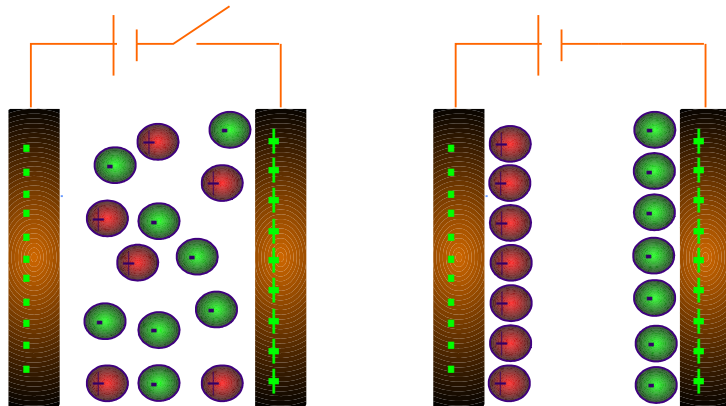


Figura 5. Esquema de un capacitor de doble capa eléctrica [31].

1.1.2.2 Capacitores Electroquímicos con pseudocapacitancia

Los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, también llamados pseudocapacitores o capacitores redox [32], almacenan la carga en la superficie

del electrodo mediante un proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, que puede provocar cambios en los estados de oxidación del electrodo, pero sin llegar a una transformación completa de los materiales, como sucede en una batería (figura 6). Existen tres mecanismos que dan origen a la pseudocapacitancia; la adsorción de iones, reacciones redox y la intercalación-desintercalación [31].

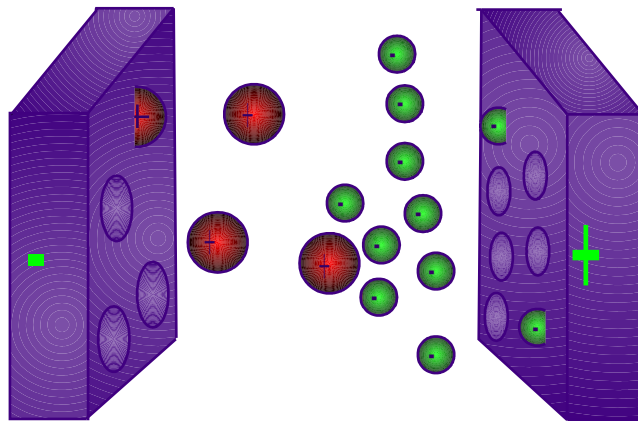


Figura 6. Esquema de un capacitor con pseudocapacitancia.

Los óxidos de metales de transición [33], óxidos de metales nobles, óxidos de semimetales [34] y polímeros conductores [32] se utilizan como electrodos en capacitores redox. Entre los óxidos más prometedores se encuentran los de Mn por sus buenas propiedades electroquímicas, porque son menos tóxicos y más económicos [34,35] que los electrodos de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, quienes han presentado la mayor capacitancia [36].

1.1.2.3 Capacitores electroquímicos nanoestructurados

Debido a que el fenómeno capacitivo se presenta en la superficie de los

materiales [37,38], varios grupos de investigación han preparado materiales nanoestructurados para electrodos en CEs ya que al reducir el tamaño de las partículas se incrementa el área superficial y por consecuencia la capacitancia. Nanopelículas de varios óxidos metálicos se han preparado para mejorar la conductividad eléctrica y aumentar la capacitancia de los materiales, [37] entre los óxidos se encuentran MnO_2 , RuO_2 y V_2O_5 .

Como ya se mencionó anteriormente el MnO_2 es uno de los óxidos más estudiados del cual se han preparado diversas composiciones químicas y nanoestructuras. Algunas de las nanoestructuras utilizadas son nanobarras, nanoesferas, nanoflores, agregados de nanopartículas, estructuras mesoporosas, etc [39-42]. Sin embargo, los resultados de capacitancia específica no muestran alguna tendencia entre el comportamiento pseudocapacitivo y la nanoestructura de los materiales ni el área superficial específica. Una de las posibles causas de la falta de tendencias claras entre el comportamiento capacitivo, la nanoestructura, la composición y el área superficial específica de los materiales, es la falta de procedimientos de preparación de materiales que permitan controlar la composición y la nanoestructura de los materiales de tal modo, que sea posible observar el comportamiento pseudocapacitivo de un material en función de la nanoestructura manteniendo constante la composición. Por otro lado, los reportes relacionando la nanoestructura del material con el comportamiento pseudocapacitivo son muy escasos, por lo que el verdadero efecto de la

nanoestructura no es claro hoy en día [39-42].

La tabla 2 muestra los resultados reportados en la literatura de algunos óxidos de manganeso junto con el tipo de nanoestructura, fase cristalina, área superficial específica y capacitancia específica, de dónde se puede observar que no hay una tendencia clara que relacione a las variables ya mencionadas.

Tabla 2

Capacitancia Específica de Óxidos Metálicos

Material	Capacitancia (F/g)	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño (nm)	Nanoestructura	Ref.
α -MnO ₂	118	150		Nanobarras	34
α -MnO ₂	166	180		Nanoplaquetas	35
α -MnO ₂	125	29		Agregados-nanoesferas	44
a-MnO ₂	698	-	3	Película Delgada	43
α -MnO ₂	233	-	20-50	Nanoagujas	40
α -MnO ₂	21	-	40-100	Nanobarras	40
γ -MnO ₂	96	-	30-80	Spindle	40
α -MnO ₂	45	-	100	Agregados-nanobarras	41
α -MnO ₂	100	-	30-40	Agregados nanoagujas	41
ϵ -MnO ₂	120	-	600-800	Nanoplaquetas	41
γ -MnO ₂	19	35	100	Nanoagujas	45
α -MnO ₂	297	123	200	Agregados de partículas	42
α -MnO ₂	241	17	200	Agregados de partículas	42

a = amorfo

1.1.3 Hausmanita (Mn₃O₄)

Los óxidos de manganeso cristalizan en diversas estructuras, en las cuales los átomos de Mn presentan diferentes estados de oxidación, comúnmente II, III y IV [37]. La Hausmanita (Mn_3O_4) es un óxido con la estructura de una espinela y contiene átomos de Mn en dos estados de oxidación, Mn^{2+} y Mn^{3+} . Los iones de Mn^{2+} ocupan sitios tetraédricos y los iones Mn^{3+} sitios octaédricos [38]. La figura 7 muestra la celda unitaria de la Hausmanita.

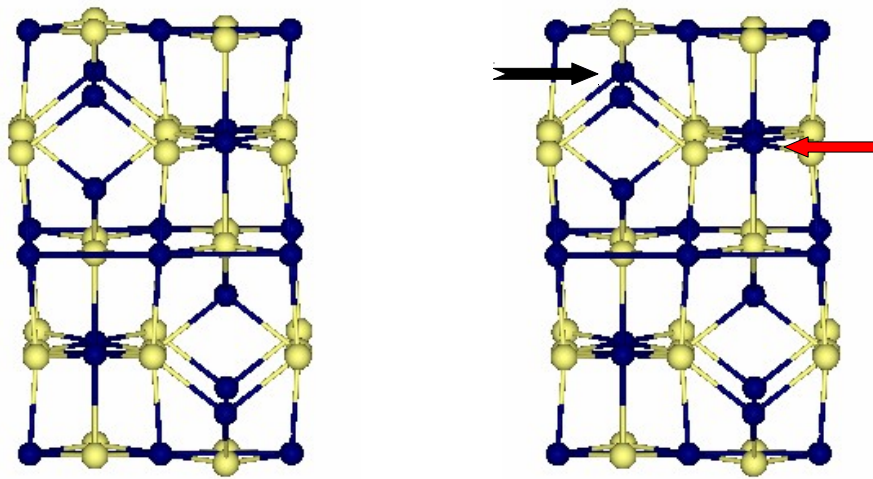


Figura 7. Celda unitaria de la Hausmanita. La flecha negra señala los iones Mn^{2+} y la flecha roja los iones Mn^{3+} .

La Hausmanita es un óxido de manganeso que recientemente ha cobrado gran importancia debido a su amplio número de potenciales aplicaciones tales como: catálisis, capacitores electroquímicos, celdas solares, almacenamiento de información, como fuente de ferritas, intercambio iónico, entre otras [39-42]. Lo anterior, ha motivado el desarrollo de Mn_3O_4 a escala nanométrica.

1.1.3.1 Síntesis de Mn_3O_4

Diversas rutas para la preparación de Mn_3O_4 se han diseñado recientemente, entre las cuales destacan, síntesis asistida con solventes apróticos, deposición química de vapor, reacciones en estado sólido, síntesis asistida por microondas, síntesis asistida por ultrasonido, y síntesis hidrotermal [37,39,40,41,43-46]. De las desventajas que presentan estos métodos son solventes no económicos y difíciles de remover [37], altas temperaturas de preparación [40], procedimientos de preparación complejos [45,46] o metodologías que dificultan la producción a escala industrial [40,43,44] y lo más notable es que no permiten tener un control sobre la nanoestructura de las partículas. Por lo anterior, es necesario desarrollar nuevas metodologías para la preparación de Mn_3O_4 que permitan tener un control sobre la nanoestructura del material.

Una de las principales reacciones químicas para la preparación de Hausmanita involucra la precipitación de sales de manganeso (II) en presencia de un álcali, para su posterior oxidación con agentes como O_2 o H_2O_2 [37, 42]. A pesar de que la ruta de síntesis es sencilla, aún no se ha reportado una metodología que permita obtener un control sobre la nanoestructura de materiales con la composición de Mn_3O_4 .

1.1.3.2 Hausmanita como electrodo en CEs

A pesar de que los dióxidos de manganeso son muy utilizados como

electrodos en capacitores electroquímicos, es hasta años muy recientes que el compuesto Mn_3O_4 ha sido utilizado como electrodo en capacitores electroquímicos. Uno de los reportes indica que la fase tiene un comportamiento pseudocapacitivo, pero al incrementarse el número de ciclos el material se transforma en Birnesita (δ - MnO_2) y finalmente el comportamiento pseudocapacitivo se atribuye a este último compuesto [40]. En otro reporte se indica que películas delgadas de Mn_3O_4 , presentan una alta capacitancia específica, a velocidades de barrido moderadas [41]. Un tercer reporte indica que el material se activa conforme aumentan el número de ciclos, es decir el comportamiento pseudocapacitivo mejora [42].

El desarrollo de capacitores electroquímicos con esta composición, ha comenzado recientemente y se requieren más estudios para determinar su verdadero potencial como electrodos en CEs. Una de las principales líneas de investigación en CEs es determinar el posible efecto de la nanoestructura del material en el comportamiento pseudocapacitivo. Por esto, es necesario preparar Hausmanita con diferentes morfologías para determinar el impacto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo.

1.2 Trabajo Propuesto

1.2.1 Síntesis de óxidos de manganeso nanoestructurados

La idea central del proyecto fue modificar la morfología de la micela por medio de los parámetros de reacción; concentración de surfactante, concentración de precursor y temperatura. Para posteriormente llevar a cabo la síntesis de óxidos de manganeso en la superficie de la micela y obtener nanomateriales con una estructura que es una réplica de la micela. La figura 4 esquematiza este procedimiento.

Como la concentración del surfactante afecta la morfología de la micela, se prepararon sistemas con diferente concentración de surfactante para obtener diferentes morfologías de las micelas y por lo tanto obtener materiales con diferentes nanoestructuras. Las relaciones molares de SDS/Mn y Mn/OH se mantuvieron constantes para determinar el efecto de la concentración de surfactante en la síntesis de Mn_3O_4 .

Por otra parte, otra serie de experimentos consistió en mantener la concentración de surfactante constante y variar la concentración de precursor

de manganeso, que en este caso es una sal inorgánica, es decir, un electrolito. Si el surfactante y el precursor son de cargas opuestas, es razonable esperar que los iones de manganeso se ubiquen en la superficie de la micela y de esta forma puedan reducir las repulsiones electrostáticas de los grupos polares del surfactante. Como consecuencia, la morfología de la micela cambiará de acuerdo a la cantidad de precursor utilizada. La figura 8 ilustra este proceso.

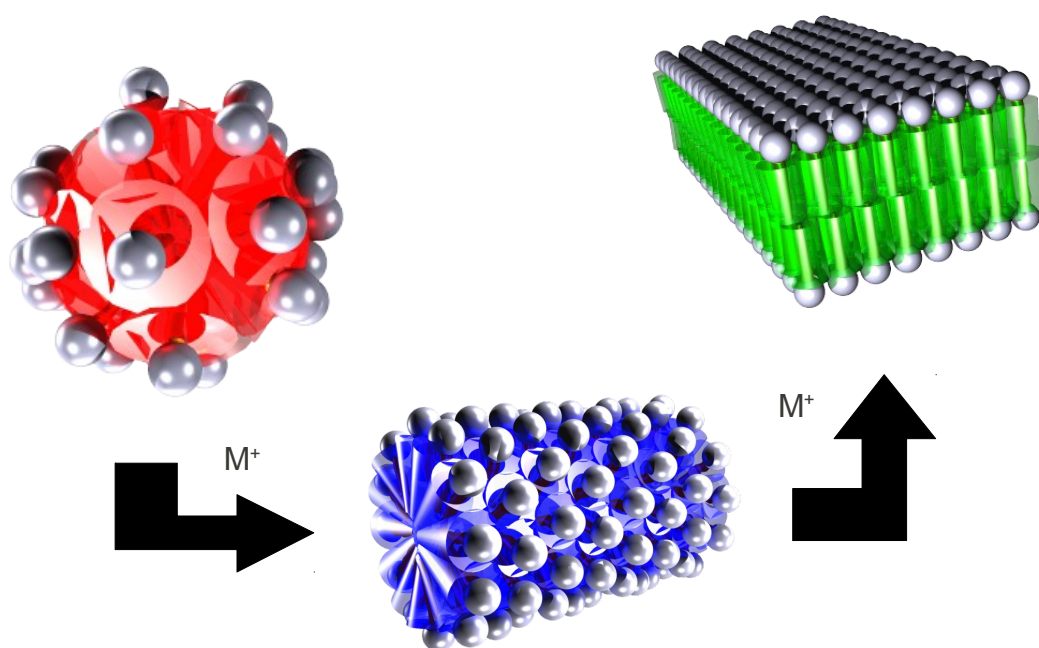


Figura 8. Efecto del electrolito en la estructura de la micela. M^+ representa al electrolito

El efecto de la temperatura se estudió llevando a cabo reacciones a diferentes temperaturas. Las relaciones molares SDS/Mn y Mn/OH se mantuvieron constante para determinar el efecto en la temperatura en la síntesis de Mn_3O_4 nanoestructurado.

Los materiales se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (MET), espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y análisis textural. Una vez obtenidos los materiales con diferentes nanoestructuras se determinó la capacitancia específica del material, así como su comportamiento pseudocapacitivo, utilizando voltamperometría cíclica.

1.3 Hipótesis y Objetivos

1.3.1 Hipótesis

El control de la síntesis dirigida por micelas a través del factor estructura y el estudio del efecto de los parámetros de reacción (temperatura, concentración del precursor y surfactante), permitirá el diseño específico de nanoestructuras de óxidos de manganeso que favorezcan la capacitancia.

1.3.2 Objetivo General

Controlar la síntesis dirigida por micelas para la preparación de óxidos de manganeso nanoestructurados a través del factor estructura y los parámetros

de reacción (concentración del precursor, concentración de surfactante y temperatura) y evaluar el comportamiento de los nanomateriales como electrodos en capacitores electroquímicos.

1.3.3 Objetivos Específicos

-Estudiar el efecto de la concentración del precursor, concentración del surfactante y temperatura en la obtención de nanoestructuras de Mn_3O_4 .

-Caracterizar a los materiales por Análisis Textural (BET, BJH), MET, DRX y FTIR.

-Determinar la capacitancia de los materiales por voltamperometría cíclica.

-Estudiar la respuesta de los materiales frente a ciclos de carga-descarga por voltamperometría cíclica.

-Evaluar el efecto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo.

CAPITULO 2

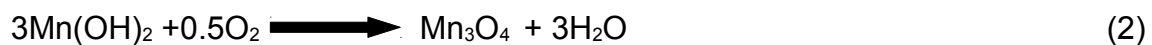
2. Materiales y Métodos

2.1 Síntesis de Óxidos de Manganeso Nanoestructurados

2.1.1 Procedimiento de la síntesis de los óxidos de manganeso nanoestructurados

Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de surfactante, de sal de manganeso (II) y álcali. El procedimiento fue el siguiente; se disolvió una cantidad apropiada de surfactante en agua desionizada, posteriormente se agregó la sal de manganeso (II) y finalmente se agregó la cantidad deseada de álcali. Las reacciones se llevaron a cabo a diferentes temperaturas por un tiempo de 24 horas. Los productos se filtraron y se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. Las tablas 3, 4 y 5 muestran las condiciones utilizadas en cada experimento.

La formación de la Hausmanita se llevó a cabo mediante la reacción entre una sal de manganeso (II) y un álcali, para formar $Mn(OH)_2$. La oxidación del hidróxido de manganeso se llevó a cabo por medio del oxígeno disuelto en la solución. Las ecuaciones químicas se muestran a continuación.



Se eligió un surfactante aniónico, dodecilsulfato de sodio (SDS) de Alfa-Aesar 99% para formar micelas aniónicas para que sirvieran de nanomoldes y obtener Mn₃O₄ nanoestructurado. El precursor de manganeso fue MnCl₂·4H₂O (Alfa-Aesar, 99%). Se utilizó NaOH de J. T. Baker.

TABLA 3

Condiciones Experimentales. Efecto del Surfactante.

Experimento	SDS (%w) ^a	SDS/Mn ^b	°Mn/OH ^c	Temperatura (°C)
S1	20	1.7	1.4	70
S2	5	1.7	1.4	70
S3	1	1.7	1.4	70

a: Porcentaje en peso de surfactante, b: relación surfactante precursor de manganeso, c: relación precursor de manganeso con iones OH⁻.

TABLA 4

Condiciones Experimentales. Efecto del Precursor.

Experimento	SDS (%w) ^a	SDS/Mn ^b	°Mn/OH ^c	Temperatura (°C)
P1	10	0.8	1.4	70
P2	10	1	1.4	70
P3	5	0.4	1.4	70
S2	5	1.7	1.4	70

Tabla 4 (continúa)

P4	1	0.08	1.4	70
S3	1	1.7	1.4	70

a: Porcentaje en peso de surfactante, b: relación surfactante precursor de manganeso, c: relación precursor de manganeso con OH⁻.

TABLA 5

Condiciones Experimentales. Efecto de la Temperatura.

Experimento	SDS (%w) ^a	SDS/Mn ^b	°Mn/OH ⁻	Temperatura (°C)
T1	10	0.8	1.4	25
P1	10	0.8	1.4	70

a: Porcentaje en peso de surfactante, b: relación surfactante precursor de manganeso, c: relación precursor de manganeso con OH⁻.

TABLA 6

Condiciones Experimentales para el Sistema SDS-Agua [47].

Temperatura (°C)	*Micelas Esféricas	*Micelas Cilíndricas	*Fase Hexagonal
25	7	25	40
70	5	15	40

*Los valores están dados en porcentaje en peso de SDS.

2.2 Caracterización

2.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se utilizó MET para determinar la morfología de las partículas y su tamaño. El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido

hacia el objeto que se desea observar. Una parte de los electrones son dispersados o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan. Cualquier variación de la muestra causará que una fracción diferente de la intensidad del haz incidente sea difractada hacia fuera provocando una variación en la oscuridad de la imagen observada [48].

La preparación de la muestra para la microscopía electrónica de transmisión consistió en agitar el vial que contenía al óxido y tomar una pequeña muestra para dispersarla en acetona. Posteriormente en la rejilla de cobre se colocó la dispersión y se secó a temperatura ambiente. El equipo utilizado fue JEOL modelo 2010 con un voltaje de operación de 200kV.

2.2.2 Espectrofotometría de Infrarrojo (FTIR)

La espectrofotometría en el infrarrojo utiliza radiación electromagnética en longitudes de onda que van desde 0.78 a 1000 μ m (radiación infrarroja). El principio en el que se basa este método analítico, es en el hecho de que las moléculas y átomos están en constante movimiento, es decir hay un movimiento de rotación y vibración natural en los enlaces presentes en la molécula. La radiación en el infrarrojo tiene la energía suficiente para interactuar con las vibraciones de las moléculas sin llegar al excitamiento electrónico que se presenta en otros métodos analíticos instrumentales. La absorción de radiación en el infrarrojo se presenta cuando la frecuencia de la vibración de los enlaces en la molécula es igual a la frecuencia de la radiación. También es importante

mencionar que la energía debe producir un cambio neto en el momento dipolar de la molécula, de no ser así, no se presentará absorción. La absorción de la radiación de infrarrojo es lo que se obtiene como señal característica de un grupo funcional, la cual se ve afectada por el entorno de los demás grupos de la molécula [49].

La espectrofotometría de infrarrojo es una herramienta esencial en el análisis de nanopartículas ya que no sólo es capaz de detectar señales en materiales con un rango amplio de ordenamiento (cristales), también es posible detectar especies con un ordenamiento de corto alcance, es decir núcleos de partículas, que comúnmente la DRX no es capaz de detectar [50].

Las muestras para el análisis de FTIR se prepararon utilizando KBr para preparar la pastilla con una relación 1:100 (muestra:KBr) y se realizaron 500 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . Los análisis se realizaron en un equipo Perkin Elmer, Paragon 1000PC.

2.2.3 Difracción de Rayos (DRX)

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

cristalina presenta un difractograma único. De esta forma las estructuras cristalinas son reconocidas por comparación. Lo que se observa en un difractograma son las intensidades relativas en términos de θ o 2θ . El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg [49].

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

2.2.4 Análisis Textural

El área específica de los materiales se puede obtener por medio de la ecuación del método (Brunauer, Emmett, Teller) BET [51,52].

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

Donde “p” es la presión del gas, “v” es el volumen reducido a las condiciones estándar del gas adsorbido a la presión p y cierta temperatura, “p°” = es la presión de vapor del líquido, “v_m” es el volumen de gas reducido en condiciones estándar y adsorbido cuando la superficie se cubre con una monocapa y c es una constante.

Con el método BJH (Barrett, Joyner, Halenda) se determina la distribución promedio del diámetro de poro del material [52]. Para calcular el diámetro del

poro se utiliza la ecuación 4.

$$\ln\left(\frac{p^*}{p^o}\right) = -\left(\frac{2\gamma\cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (4)$$

Donde

p^* = presión de condensación crítica.

γ = tensión superficial del líquido,

v = el volumen molar del adsorbato

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

Las muestras se desgasificaron a 25°C con un tiempo entre 20 y 24 horas. Las isotermas de adsorción-desorción se realizaron a una temperatura de 77 K. Los análisis se realizaron en un equipo Quantacrome, modelo Autosorb II.

2.2.5 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es un método que consta en hacer un barrido de potencial en una dirección y en determinado momento invertirlo para completar el ciclo. La corriente generada es causada en ciertos intervalos de potencial, por la doble capa eléctrica y en otros, por un proceso faradaico [54-56]. Para materiales con comportamiento pseudocapacitivo la curva tendrá la forma de un rectángulo. La capacitancia específica se puede estimar del área debajo de una de las curvas (carga o descarga) de I vs V como muestra la ecuación (5).

$$C(F/g) = \frac{\int I dt}{m\Delta V} = \frac{Q}{m\Delta V} \quad (5)$$

Donde “I” es la corriente en amperios, “ΔV” es el potencial aplicado en voltios, “Q” es la carga almacenada en coloumbs y “m” es la masa del material activo en gramos. La figura 9 muestra los voltamperogramas característicos de materiales que presenta un comportamiento capacitivo debido a la doble capa y debido a la pseudocapacitancia.

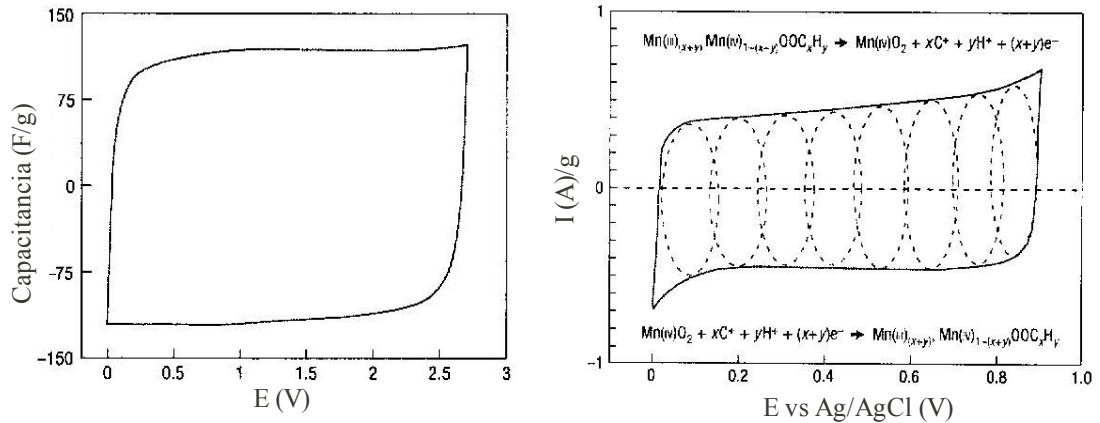


Figura 9. a) Voltamperograma típico de un electrodo de doble capa eléctrica. b) Voltamperograma típico de un electrodo con pseudocapacitancia [37].

Los electrodos se prepararon con el óxido de manganeso de interés, carbón conductor (Degussa) y politetrafluoroetileno (PTFE, suspensión al 60%w, Aldrich), con la siguiente composición en peso: 70%, 25% y 5% respectivamente. Una vez mezclados los materiales se agregaron unas gotas de etanol para obtener una mezcla “pastosa” y después se pasó un rodillo sobre la mezcla para obtener películas con un espesor entre 80 y 100μm determinado por un micrometro. Las películas se colocaron sobre una malla de acero inoxidable con un tamaño de poro de 104μm, que sirvió como soporte. El área del electrodo de trabajo fue de 1 cm². Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como contra electrodo un alambre de platino. El electrolito utilizado

fue una solución acuosa 0.1M de Na_2SO_4 . El oxígeno disuelto en la solución no fue removido. Los análisis de voltamperometría cíclica se realizaron en un potenciostato/galvanostato marca Gamry.

2.2.6 Manejo de Residuos

El manejo de residuos se realizó de acuerdo a las especificaciones de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Los residuos de la síntesis de materiales nanoestructurados de Mn_3O_4 , que principalmente eran soluciones acuosas fueron neutralizadas y dispuestas en el contenedor indicado. Los electrodos preparados fueron depositados en el contenedor indicado después de realizar las mediciones electroquímicas. Los materiales sólidos (polvos de Mn_3O_4 , pastillas para análisis de FTIR etc) también fueron depositados en los contenedores apropiados. Las soluciones acuosas de los electrolitos se depositaron en el contenedor apropiado.

CAPITULO 3

3 Resultados

3.1 Análisis de MET

3.1.1 Efecto del Surfactante

En la tabla 3 se muestran las condiciones experimentales de los experimentos de S1 hasta S3. El único factor variable en estos experimentos es la concentración de surfactante. Las gráficas de distribución de tamaño se obtuvieron de las imágenes de MET.

La figura 10 muestra la imagen de MET correspondiente al experimento S1, donde la concentración de SDS fue de 20 %w, con una relación SDS/Mn igual a 1.7 y una relación de Mn/OH igual a 1.4. Las nanopartículas obtenidas presentan una morfología de barras. La longitud de las barras excede los 100nm y la distribución del diámetro de las partículas está centrada en los 24nm

(figura 11).

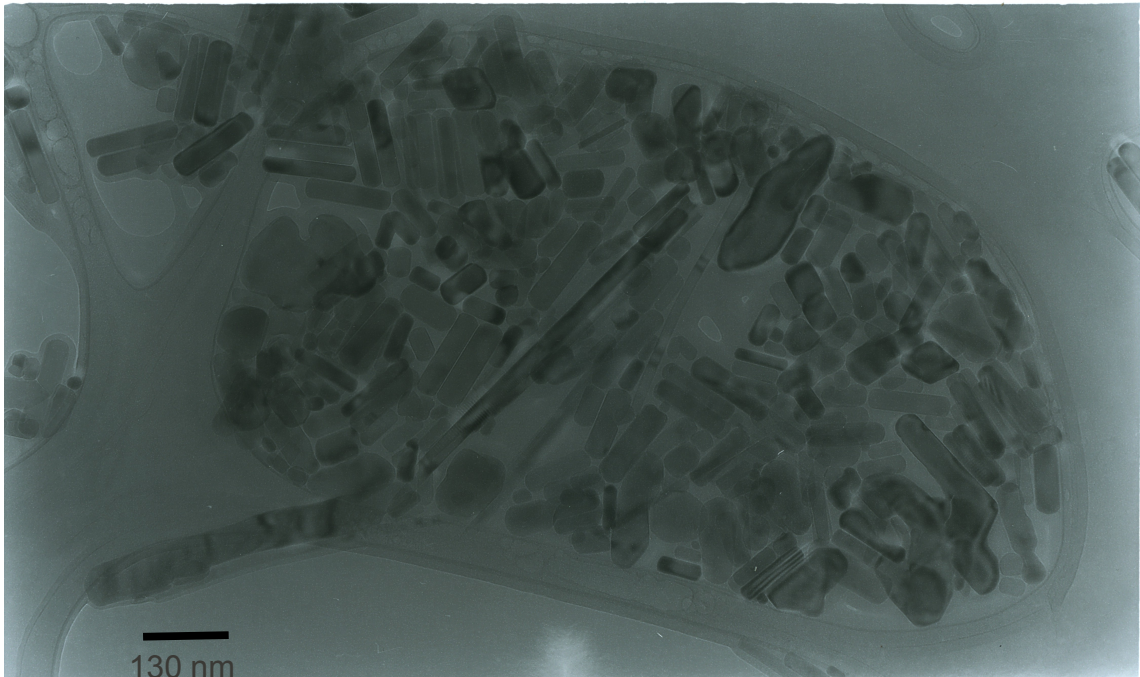


Figura 10. Imagen MET del experimento S1.

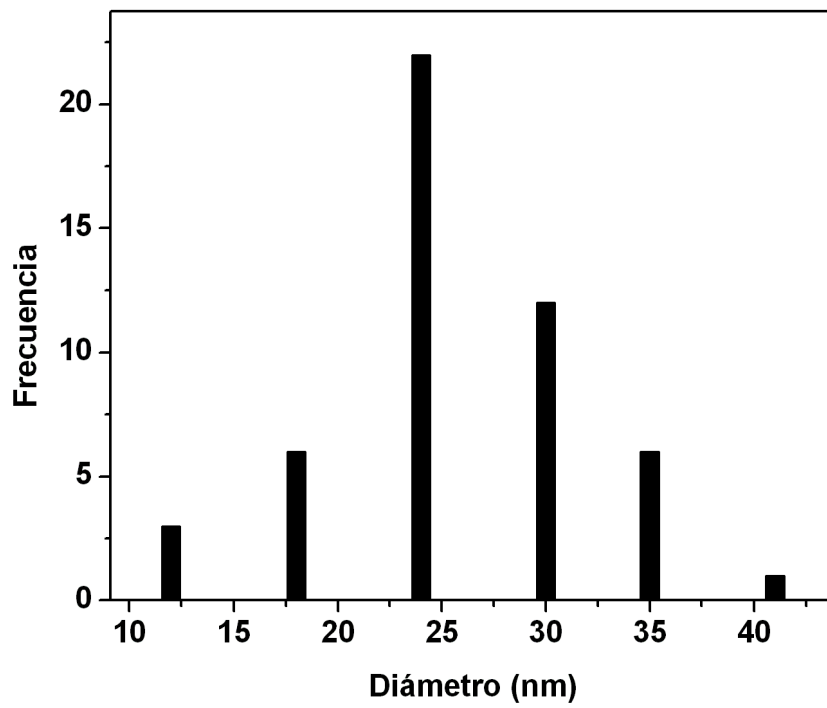


Figura 11. Distribución del diámetro de las partículas del experimento S1. Número de partículas:

La figura 12 muestra la distribución de tamaño de la longitud de las barras, dónde es evidente que no hay un tamaño preferencial, como en el caso del diámetro de las partículas.

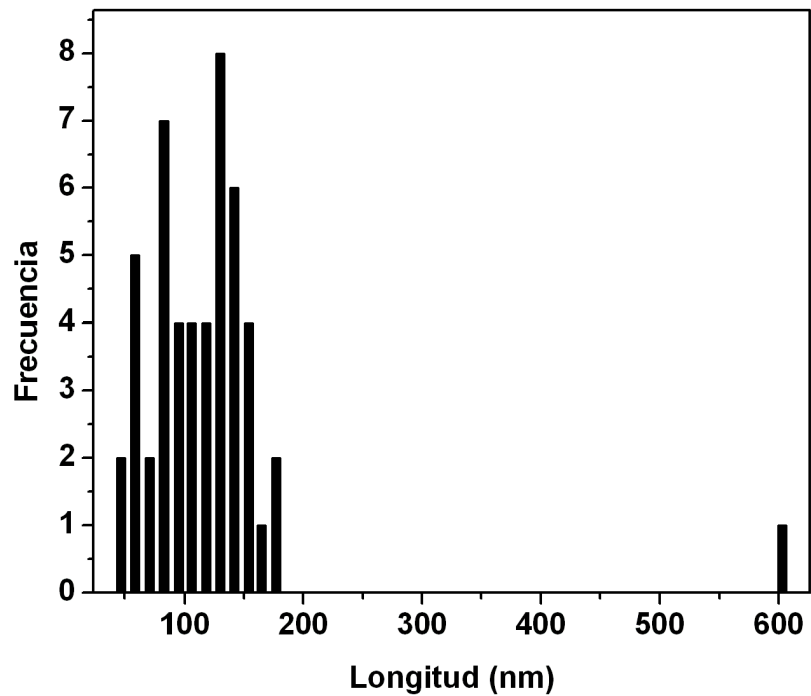


Figura 12. Distribución de la longitud de las partículas del experimento S1. Número de partículas 50.

La figura 13 muestra una imagen de MET correspondiente al experimento S2, donde la concentración de SDS fue de 5%w, las demás relaciones se mantuvieron constantes (tabla 3). Las partículas presentan una morfología esférica. La distribución del diámetro de las partículas presenta dos máximos, a 46 y 79nm (ver figura 14).

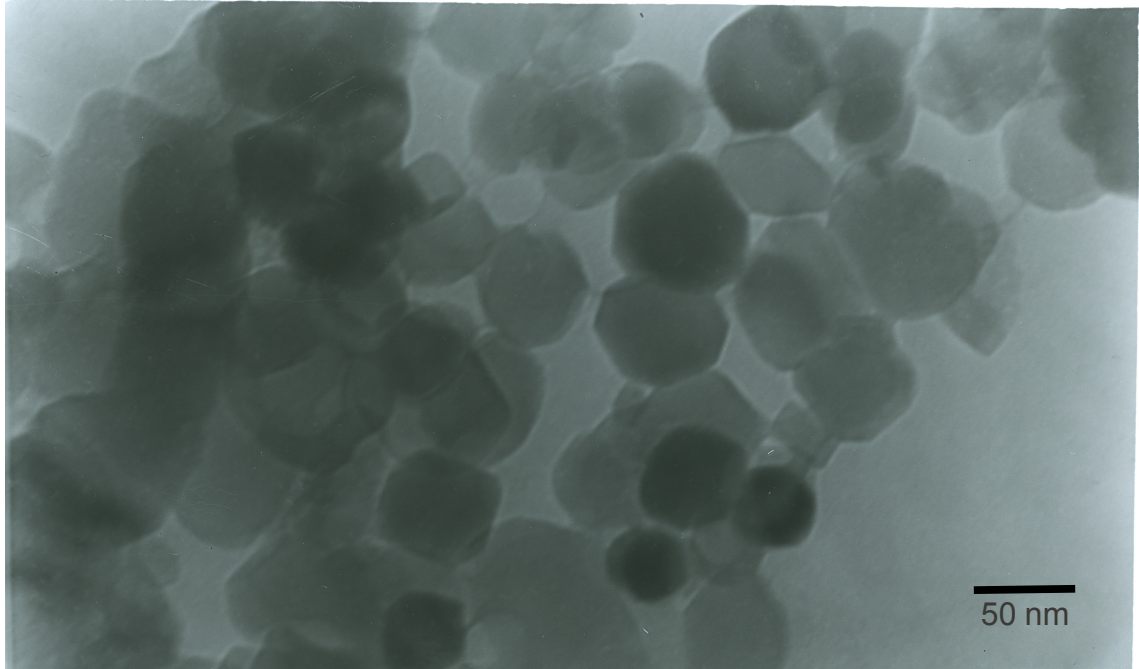


Figura 13. Imagen de MET del experimento S2.

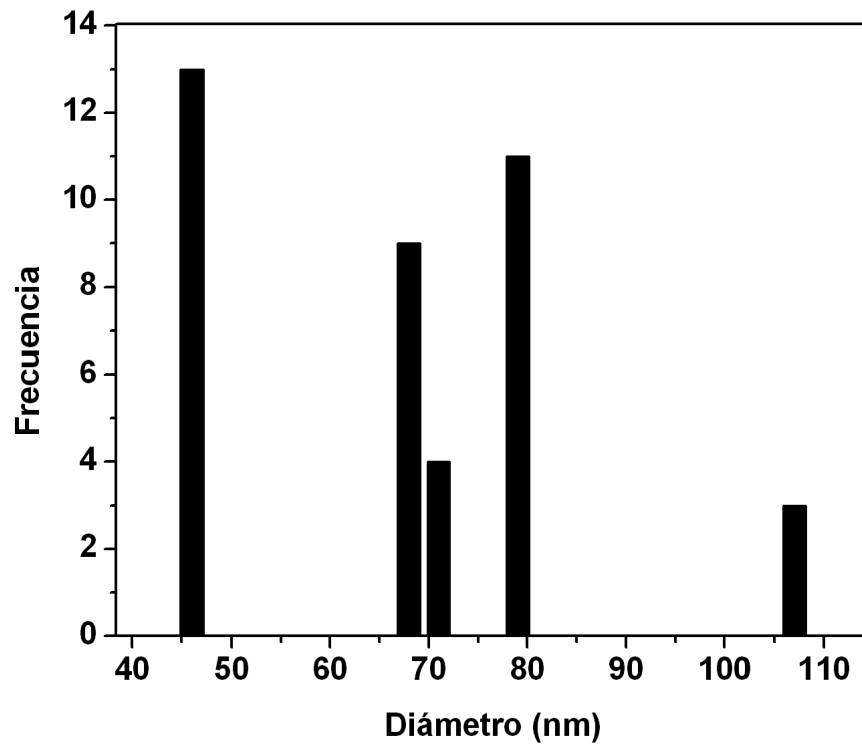


Figura 14. Distribución del diámetro de las partículas del experimento S2. Número de Partículas: 40.

En el experimento S3, la morfología de las partículas de nuevo es esférica, como se puede observar en la figura 15. A una concentración de 1%w de SDS la morfología esperada de las micelas es esférica. La distribución del diámetro de las partículas presenta un máximo en 22 nm (figura 16).

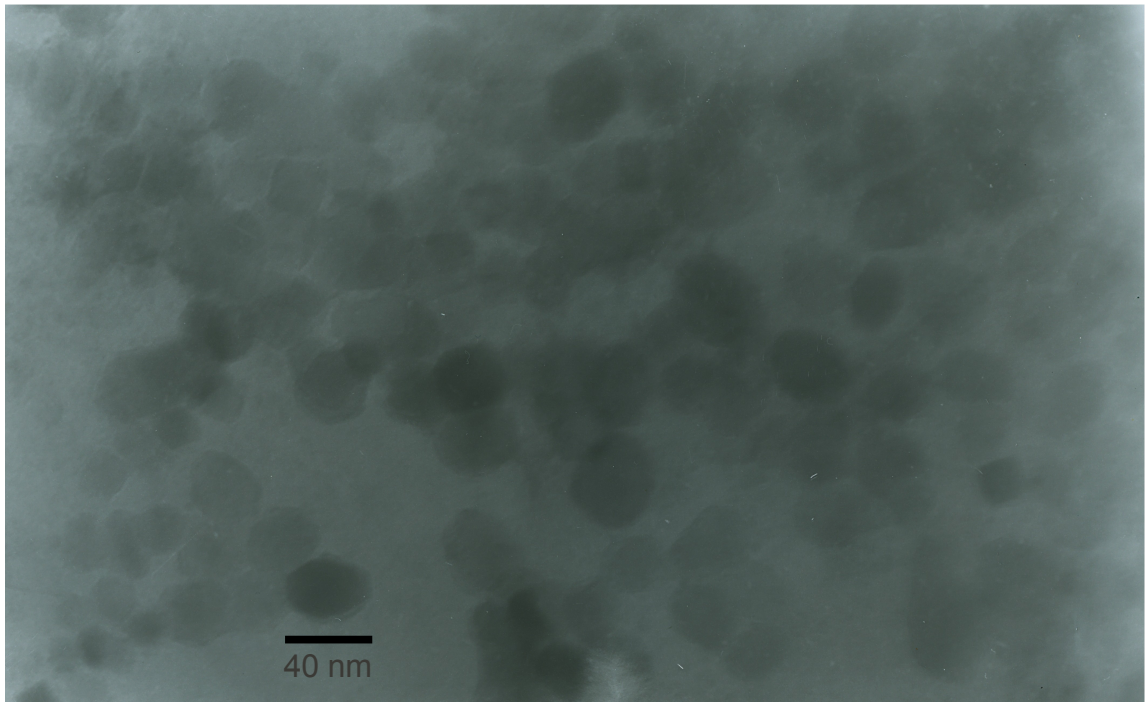


Figura 15. Imagen MET del experimento S3.

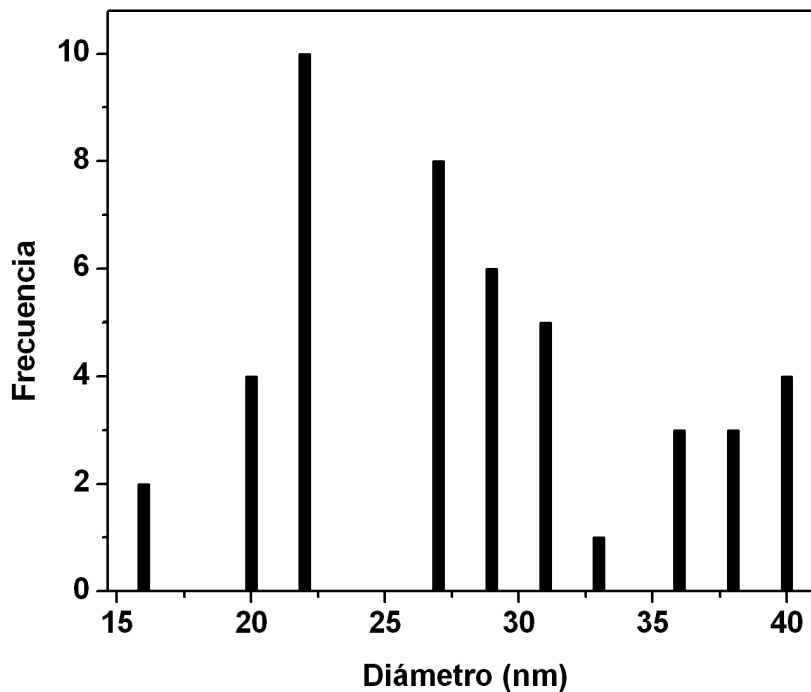


Figura 16. Distribución del diámetro de las partículas del experimento S3. Número de partículas: 50.

De los resultados experimentales de S1 a S3 se pueden observar dos tendencias importantes. La primer tendencia es el efecto del surfactante en la nanoestructura del material. A medida que la concentración del surfactante cambia, la morfología de la micela también cambia [15]. En las condiciones utilizadas, la concentración de surfactante va desde un 20%w hasta 1%w en los experimentos S1 a S3. La morfología de la micela es cilíndrica a una concentración de al menos 20%w, por debajo de esta concentración la morfología de la micela es esférica (tabla 6). Las imágenes de MET muestran que hay una correspondencia entre la morfología de la micela y la nanoestructura del material, es decir las micelas actúan como moldes y la

nanoestructura de los materiales es una réplica de la morfología de la micela.

La figura 17 muestra una representación gráfica de las partículas obtenidas, donde el núcleo de las partículas está compuesto por micelas (esféricas o cilíndricas) y el óxido de manganeso recubre a las micelas (la figura de tono transparente representa las capas de óxido de manganeso sobre la superficie de la micela).

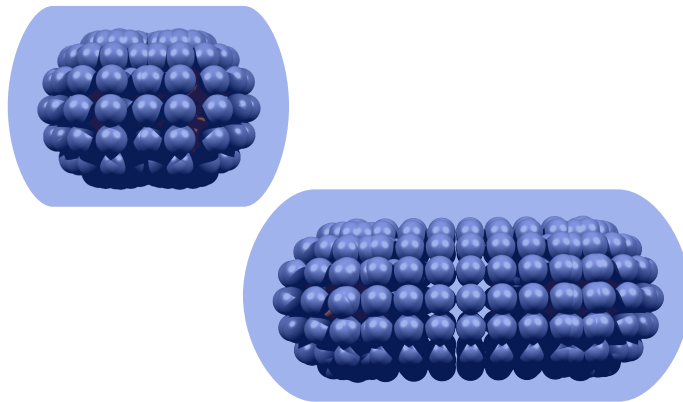


Figura 17. Representación gráfica de las partículas obtenidas en el experimento S1.

La segunda tendencia que se puede observar, es que a medida que disminuye la concentración de surfactante el tamaño de las partículas disminuye como se puede observar en los histogramas correspondientes a cada experimento.

3.1.2 Efecto del Precursor

Para evaluar el efecto del precursor en la nanoestructura de los materiales, se eligieron las concentraciones de surfactante de 10, 5 y 1 %w. La relación

molar de Mn/OH fue de 1.4. El factor variable es la relación surfactante-manganeso (SDS/Mn), como se muestra en la tabla 3. Las gráficas de distribución de tamaño se obtuvieron de las imágenes de MET.

En la figura 18 se muestra la imagen de MET del experimento correspondiente al experimento P1. La concentración de SDS fue de 10%w y la relación SDS/Mn de 0.8. La nanoestructura de las partículas es de barras.

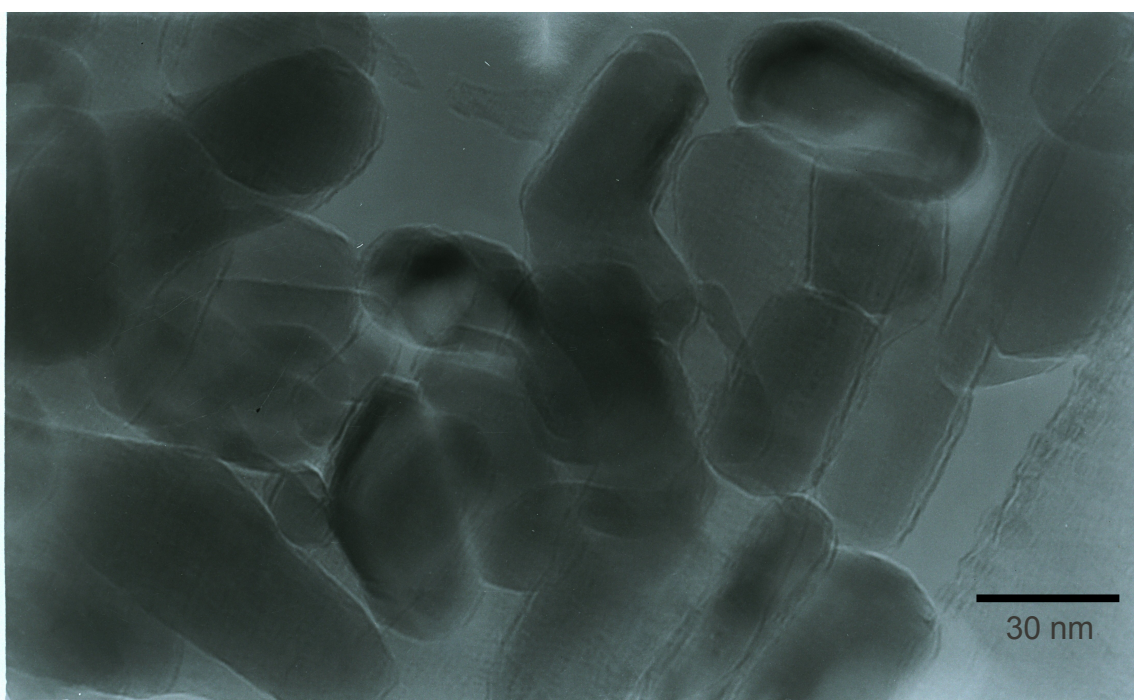


Figura 18. Imagen MET del experimento P1.

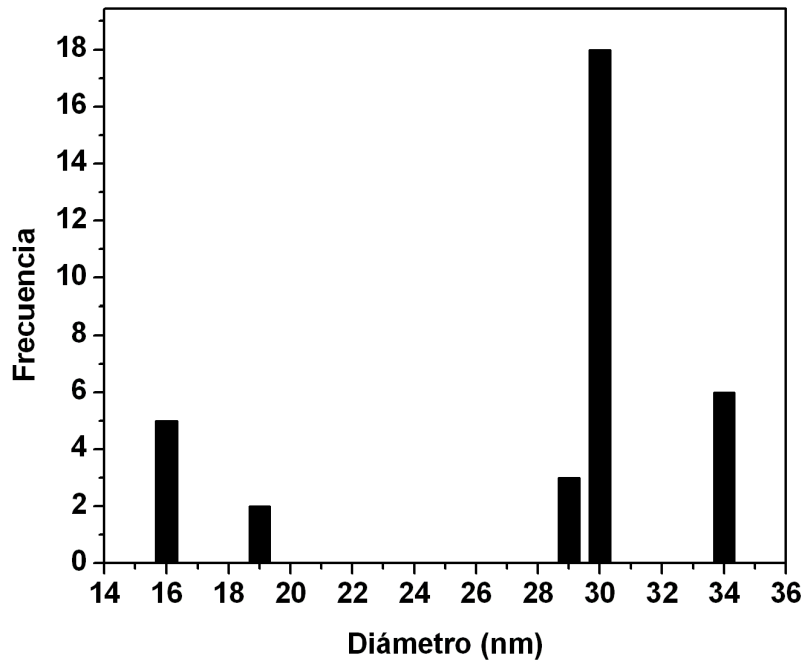


Figura 19. Distribución del diámetro de las partículas del experimento P1. Número de partículas: 34.

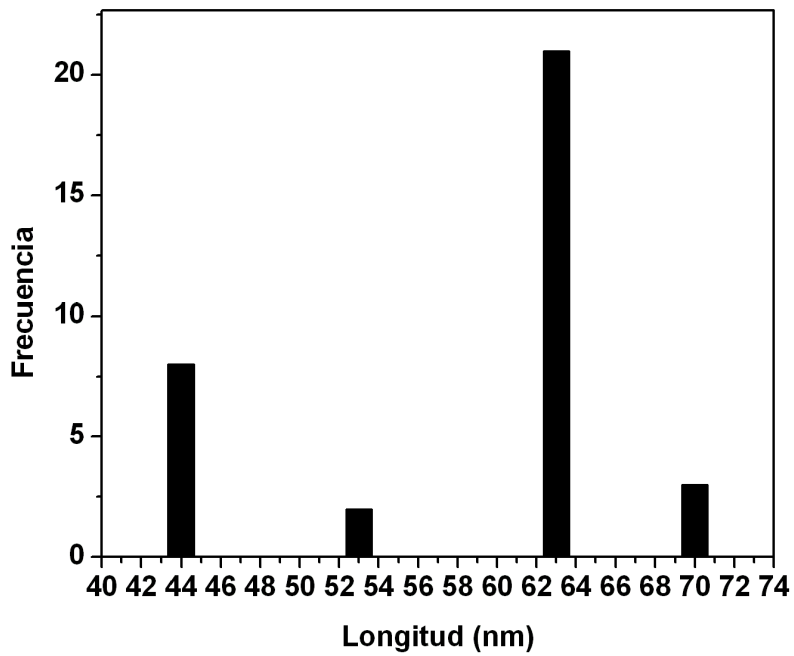


Figura 20. Distribución de la longitud de las partículas del experimento P1. Número de partículas: 34.

La figura 19 muestra la distribución de tamaño de diámetro del experimento P1 donde se observa que la distribución muestra un máximo en 30 nm. Para la longitud de las barras la figura 20 muestra la distribución con un máximo en 63 nm.

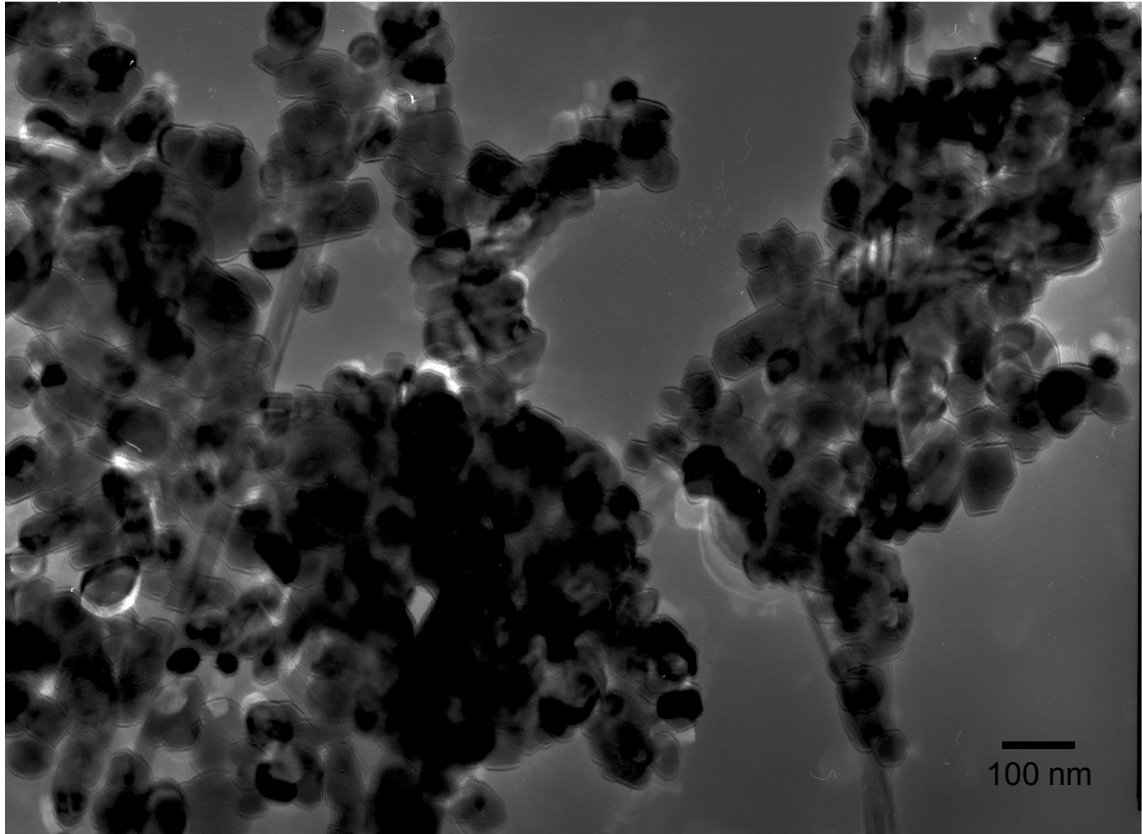


Figura 21. Imagen MET del experimento P2.

La figura 21 muestra la imagen de MET del experimento P2 donde la concentración de SDS fue de 10%w y la relación molar SDS/Mn de 1. La morfología de las partículas está compuesta por dos tipos de nanoestructuras, esferas y barras.

Para comparar el efecto del precursor en la morfología de las partículas, cuando se utilizó una concentración de SDS de 10%w, se deben comparar el experimento P1 y P2, donde se observa que la relación molar SDS/Mn cambia de 0.8 a 1 respectivamente. Al cambiar esta relación, hay un cambio en la morfología de las partículas, de barras (P1) a una mezcla de esferas y barras (P2). Esto implica que en las condiciones experimentales del experimento P2, dos tipos de micelas se encuentran en el sistema, esféricas y cilíndricas, las cuales son recubiertas por capas de óxido de manganeso dando como resultado partículas con una mezcla de dos nanoestructuras.

La figura 22 muestra la imagen MET del experimento P3. La concentración de SDS fue de 5%w y la relación molar de SDS/Mn fue de 0.4. La nanoestructura de las partículas es de barras. La distribución del diámetro de las partículas muestra dos máximos en 24 y 27 nm (figura 23). La distribución de la longitud de las barras presenta un máximo en los 88 nm (figura 24).

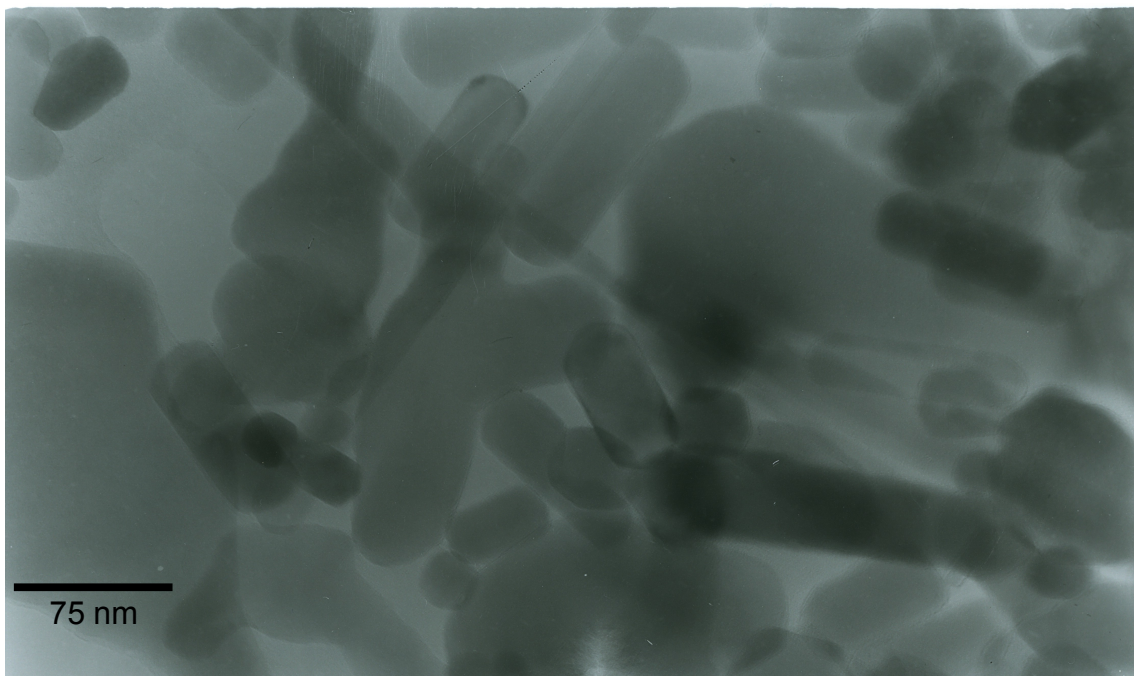


Figura 22. Imagen MET del experimento P3.

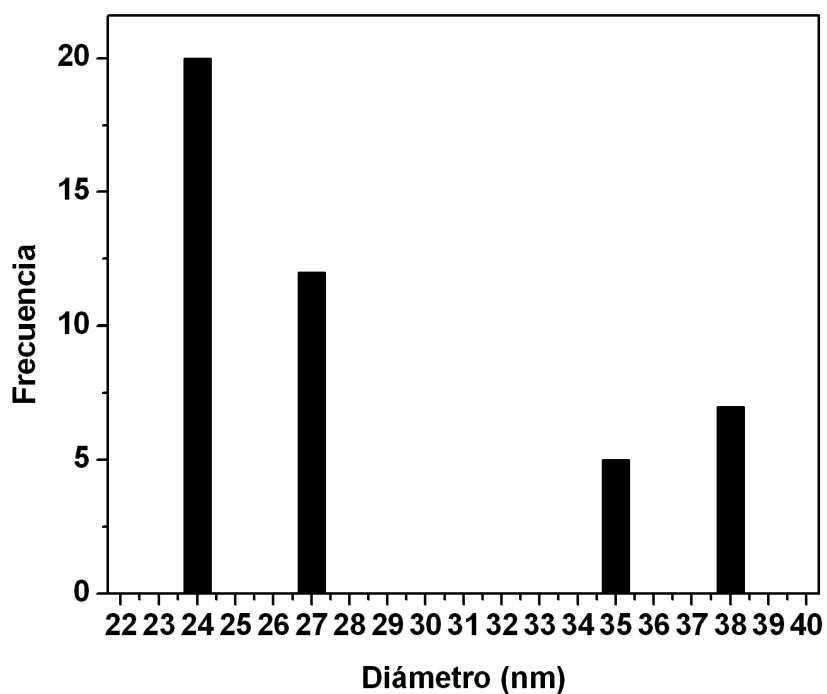


Figura 23. Distribución del diámetro de las partículas del experimento P3. Número de partículas: 44.

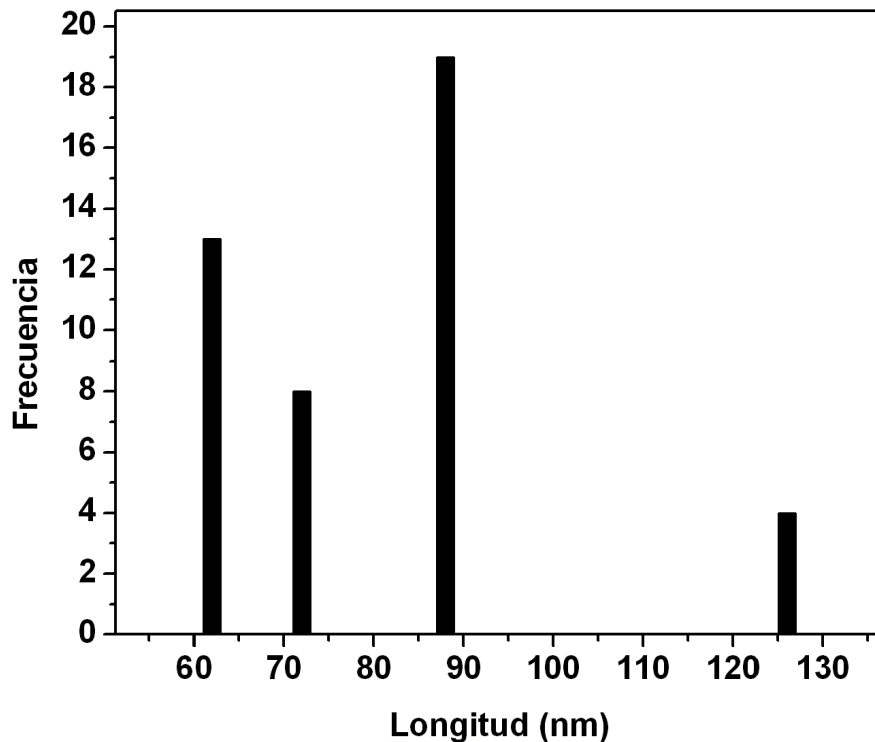


Figura 24. Distribución de la longitud de las partículas del experimento P3. Número de partículas: 44.

Las figura 25 muestra la imagen de MET del experimento P4, donde la concentración de SDS fue de 1%w y la relación molar de SDS/Mn fue de 0.08. La morfología de las partículas presenta dos tipos de nanoestructuras, esferas y barras. Debido a esto, dos tipos de micelas se encontraron en el sistema, micelas esféricas y cilíndricas.

Al comparar los experimentos P3 y S2, los cuales se llevaron a cabo a una concentración de 5%w de SDS y variando la relación molar SDS/Mn de 0.4 y 1.7 respectivamente, se observa que al disminuir dicha relación, la morfología

de las partículas con una nanoestructura de barras cambia a partículas con una morfología de esferas.

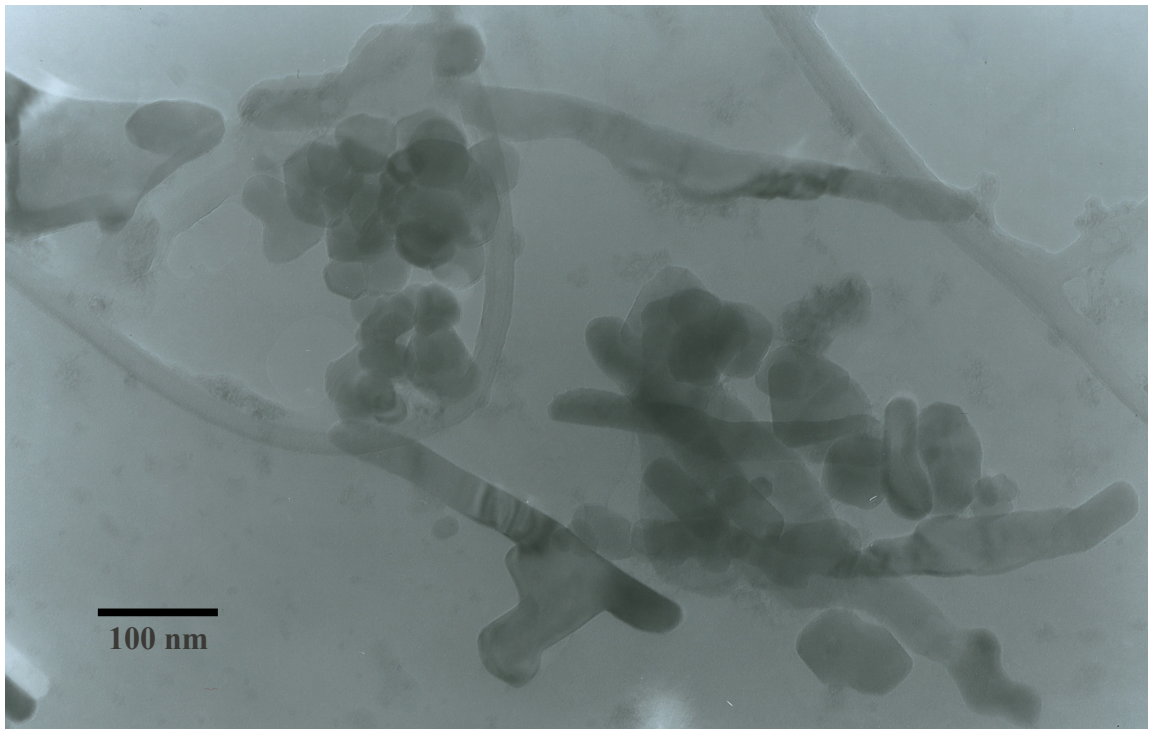


Figura 25. Imagen de MET del experimento P4.

Los experimentos P4 y S3 se llevaron a cabo a una concentración de SDS de 1%w y la relación molar de SDS/Mn cambia de 0.08 a 1.7. Al disminuir la relación se observa un cambio de morfologías en las partículas, de una mezcla (figura 21) de barras y esferas (P4) a partículas esféricas (S4).

El efecto del precursor en la nanoestructura de las partículas es evidente. Cuando la concentración de SDS es de 10, 5 y 1%w la morfología de las micelas es esférica. En los experimentos P1, P3 y P4 hay un exceso de precursor de Mn con relación al surfactante, lo que provoca un cambio en las

micelas. En los experimentos P1 y P3 las partículas tienen una nanoestructura de barras, lo que implica que la morfología de la micela cambió de esférica a cilíndrica dando como resultado partículas que son réplicas de las micelas, por lo que la morfología de las partículas es de nanobarras. En el caso del experimento P4 se encuentran las morfologías de barras y esferas, lo que implica que micelas esféricas y cilíndricas estaban presentes en el sistema.

La tabla 7 muestra algunas medidas estadísticas del tamaño de las partículas de los compuestos anteriores. A las partículas con una nanoestructura de barras se determinó la relación entre su longitud y diámetro de las partículas.

TABLA 7

Tamaño de Partículas Promedio

Muestra	Promedio de Diámetro (nm)	Promedio de longitud (nm)	Longitud/Diámetro
S1	26	120	4.6
S2	67	-	-
S3	28	-	-
P1	28	59	2.1
P3	28	80	2.9

3.1.3 Efecto de la Temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura en la nanoestructura de los materiales, se eligió la concentración de SDS igual a 10%w, la relación molar SDS/Mn fue 0.8 y la relación Mn/OH fue 1.4. La temperatura elegida fue 70°C. La figura 26 muestra la imagen de MET del experimento T1 donde la

temperatura de reacción fue de 25°C. La nanoestructura de las partículas es lamelar, este tipo de estructura está compuesta por capas de óxido de manganeso intercaladas por bicapas de surfactante (SDS). Las capas con mayor contraste son las capas de óxido de manganeso y las capas con un contraste más claro, son las bicapas de surfactante. La distancia que separa las capas de óxido de manganeso es de 2.26 nm y el espesor de las capas de óxido de manganeso es de 1.5 nm. La longitud de la cadena alifática de la molécula de SDS es de 1.65 nm [15], esto implica que la cadenas alifáticas de la fase lamelar están en contacto por fuerzas de van der Waals a través de varios grupos $-CH_2$ y no están en contacto extremo con extremo a través de los grupos CH_3 por lo que la distancia entre las capas de óxido de manganeso es menor al doble de la longitud de la cadena alifática del surfactante (3.3 nm).

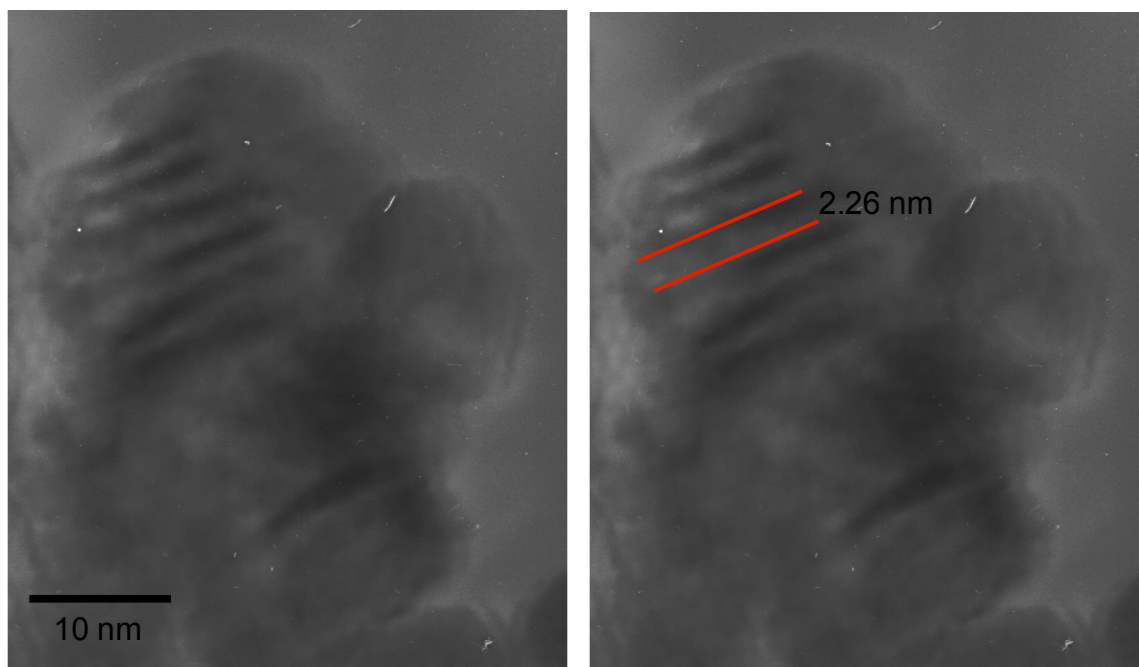


Figura 26. Imagen de MET del experimento T1.

La figura 27 es una representación gráfica de la nanoestructura del experimento T1, donde las esferas representan las capas del óxido de manganeso. La bicapa de surfactante está compuesta por la fase lamelar.

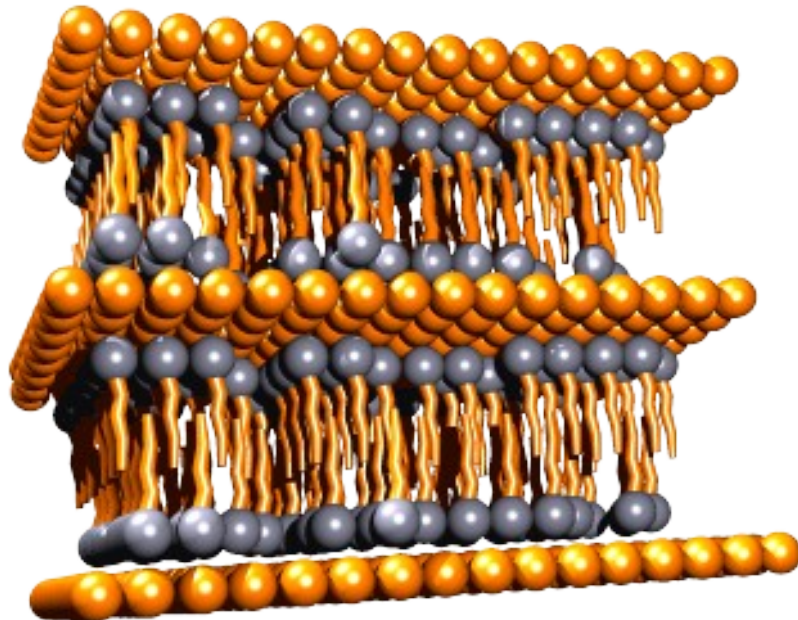


Figura 27. Representación gráfica de la nanoestructura del experimento T1.

Por medio de los experimentos P1 (figura 18) y T1 se evaluó el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas. La diferencia entre estos experimentos es la temperatura de reacción de 70°C (P1) y 25°C (T1). El cambio en la temperatura provocó un cambio drástico en la nanoestructura de las partículas, de una nanoestructura de nanobarras a una estructura de lamelar. Esto implica un cambio en la estructura de las micelas originado por la temperatura de reacción.

3.2 Análisis de DRX

3.2.1 Efecto del Surfactante

La figura 28 muestra los difractogramas de los experimentos S1, S2 y S3. Los patrones de DRX presentan picos estrechos y bien definidos, lo que indica que las partículas son cristalinas. Los tres patrones de DRX presentan los picos característicos de la fase Hausmanita (JCPDS 24-0734). La Hausmanita (Mn_3O_4) es un óxido de manganeso con la estructura de una espinela y contiene átomos de Mn en dos estados de oxidación, Mn^{2+} y Mn^{3+} . Los iones de Mn^{2+} ocupan sitios tetraédricos y los iones Mn^{3+} sitios octaédricos [38] (ver figura 7). Sin embargo, se encontró un pico de poca intensidad presente en 2θ igual a 26° que pertenece a la fase $MnOOH$ (JCPDS 41-1379).

De los difractogramas obtenidos se observa que la concentración de surfactante no afecta a la composición de las partículas, ya que los difractogramas presentan como fase principal a la Hausmanita y la presencia de la fase $MnOOH$. Esto indica que la estructura cristalina de los materiales no cambió al variar la concentración de surfactante.

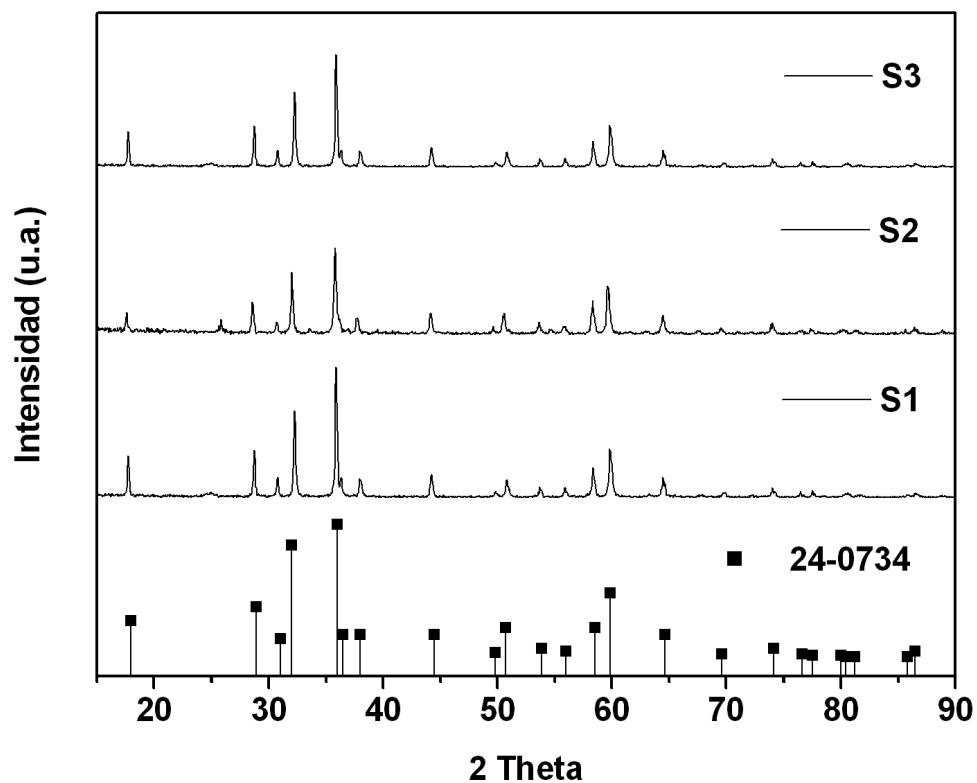


Figura 28. Difractogramas de los experimentos S1, S2, y S3 . Patrón de DRX de la Hausmanita (JPCDS, 24-0734).

3.2.2 Efecto del Precursor

En la figura 29 se observan los difractogramas correspondientes a las muestras P1, P2, P3 y P4. Los patrones presentan picos estrechos bien definidos, lo que implica que las partículas son cristalinas. De nuevo los patrones presentan los picos correspondientes a la fase Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734) y un pico en 2θ igual a 26° que pertenece a la fase $MnOOH$ (JCPDS 41-1379).

De la figura 29 se observa que el efecto de la concentración de precursor de Mn, no afecta la composición de los materiales ya que los patrones de difracción corresponden a Mn_3O_4 como fase principal y de nuevo se tiene la presencia de la fase $MnOOH$. Esto indica que la estructura cristalina de los materiales es constante.

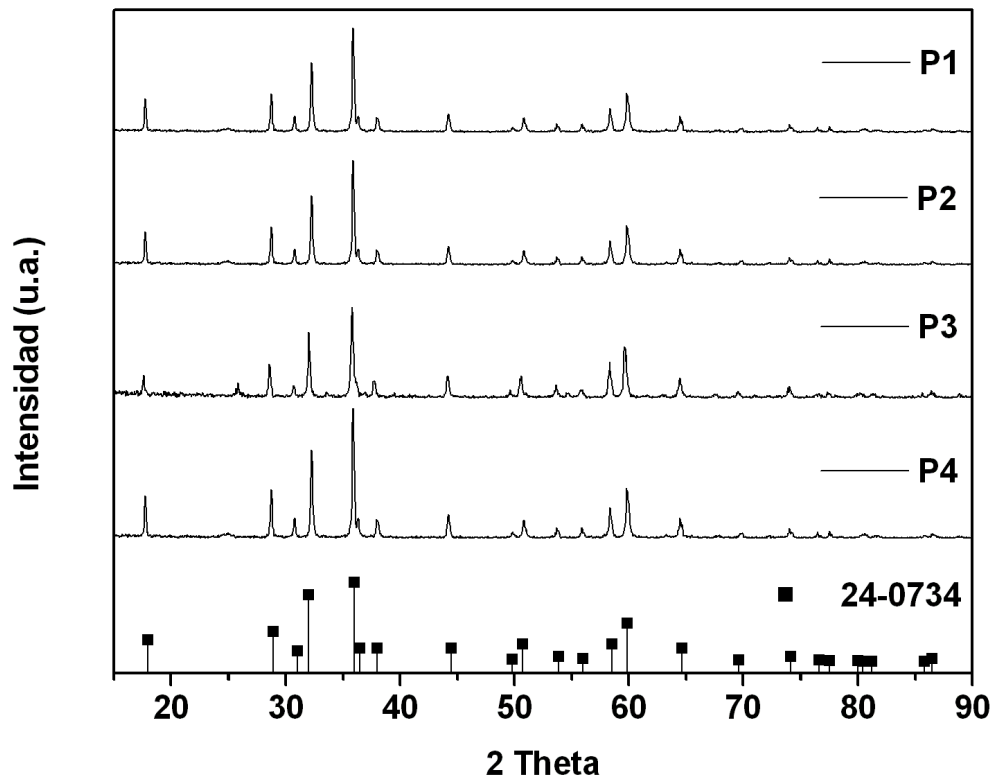


Figura 29. Difractogramas de los experimentos P1, P2, P3 y P4. Patrón de DRX de la Hausmanita (JPCDS, 24-0734).

3.2.3 Efecto de la Temperatura

La figura 30 muestra el difractograma del experimento T1, donde se observan picos estrechos bien definidos, lo que indica que las partículas son cristalinas. Los picos corresponden al patrón de la fase Hausmanita (JCPDS 24-

0734). Sin embargo, se encontró la presencia de un un pico en 2θ igual a 26° que pertenece a la fase $MnOOH$ (JCPDS 41-1379). Al igual que la concentración de surfactante y precursor, el efecto de la temperatura no afectó la composición de las partículas.

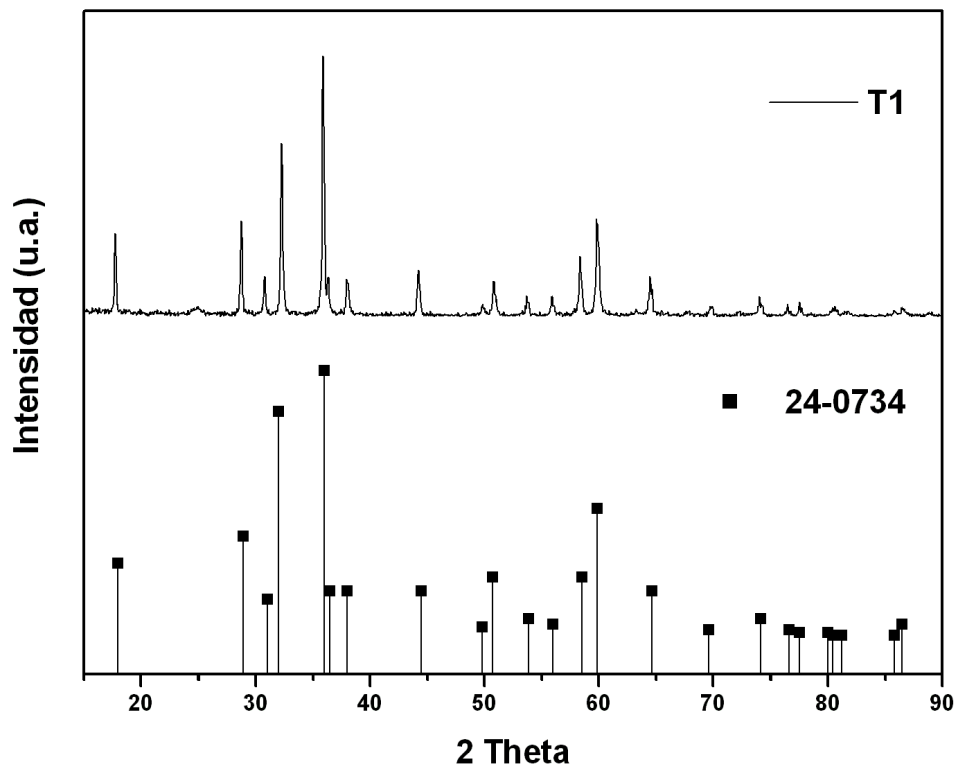


Figura 30. Difractograma del experimento T1. Patrón de DRX de la Hausmanita (JPCDS, 24-0734).

3.3 Análisis FTIR

3.3.1 Efecto del Surfactante

La figura 31 muestra los espectros de infrarrojo correspondientes a los experimentos S1, S2 y S3. Las bandas principales de los espectros de infrarrojo

se presentan en la tabla 8.

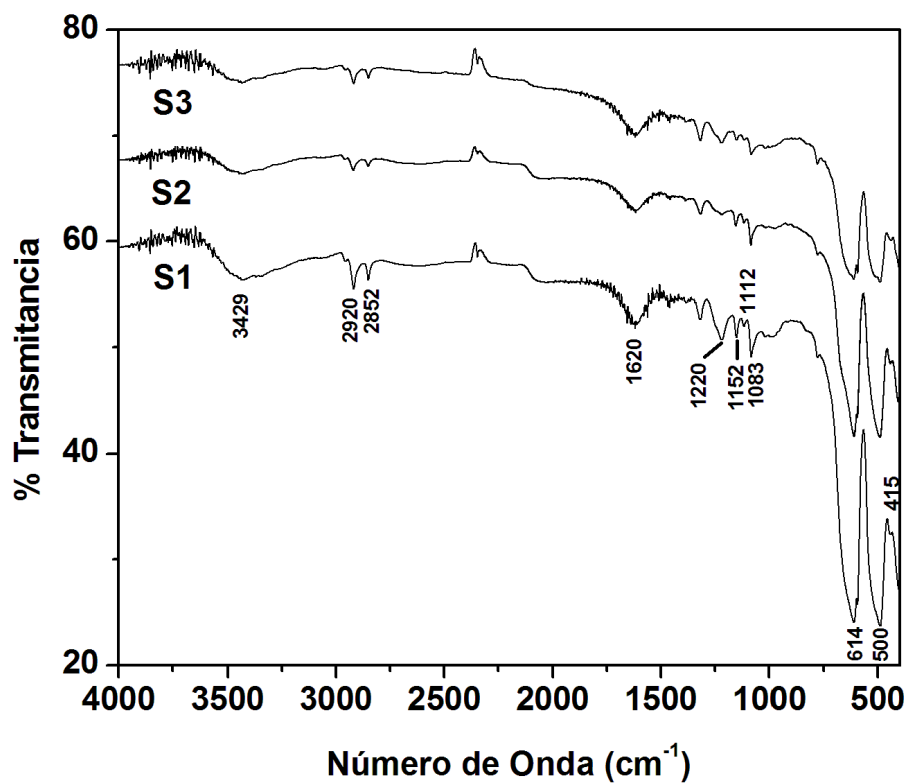


Figura 31. Espectros FTIR de los experimentos S1, S2 y S3.

3.3.2 Efecto del precursor

La figura 32 muestra los espectros FTIR correspondientes a los experimentos P1, P2, P3 y P4. Las bandas de los espectros de infrarrojo se identifican en la tabla 8.

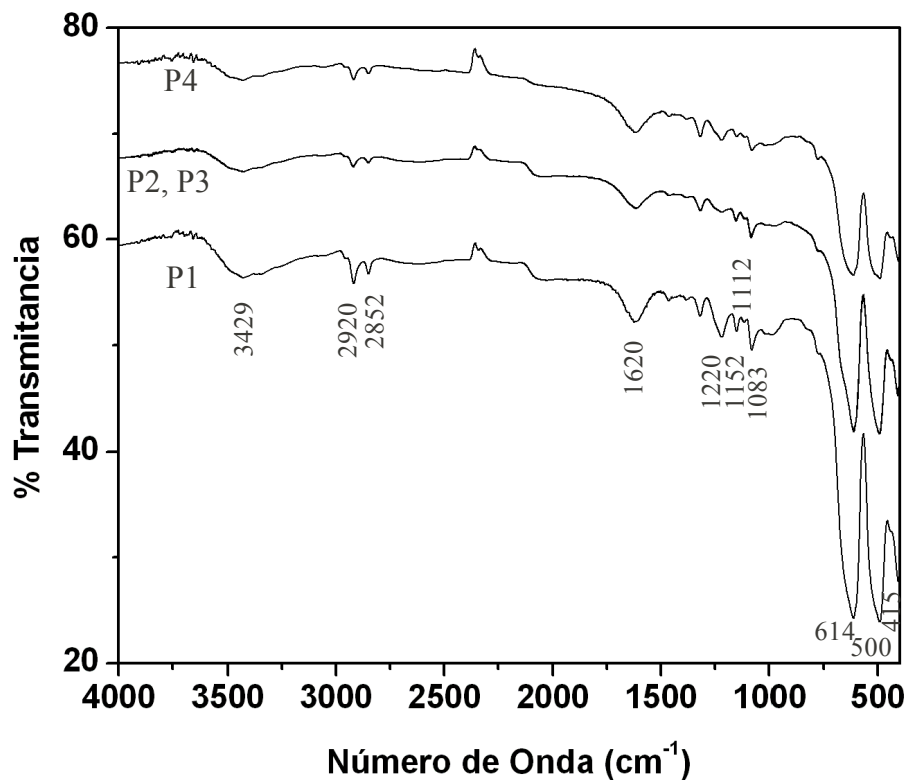


Figura 32. Espectros FTIR de los experimentos P1, P2, P3 y P4.

3.3.3 Efecto de la Temperatura

La figura 33 muestra los espectros FTIR correspondientes a experimento T1.

Las bandas al espectro de infrarrojo se indican en la tabla 8.

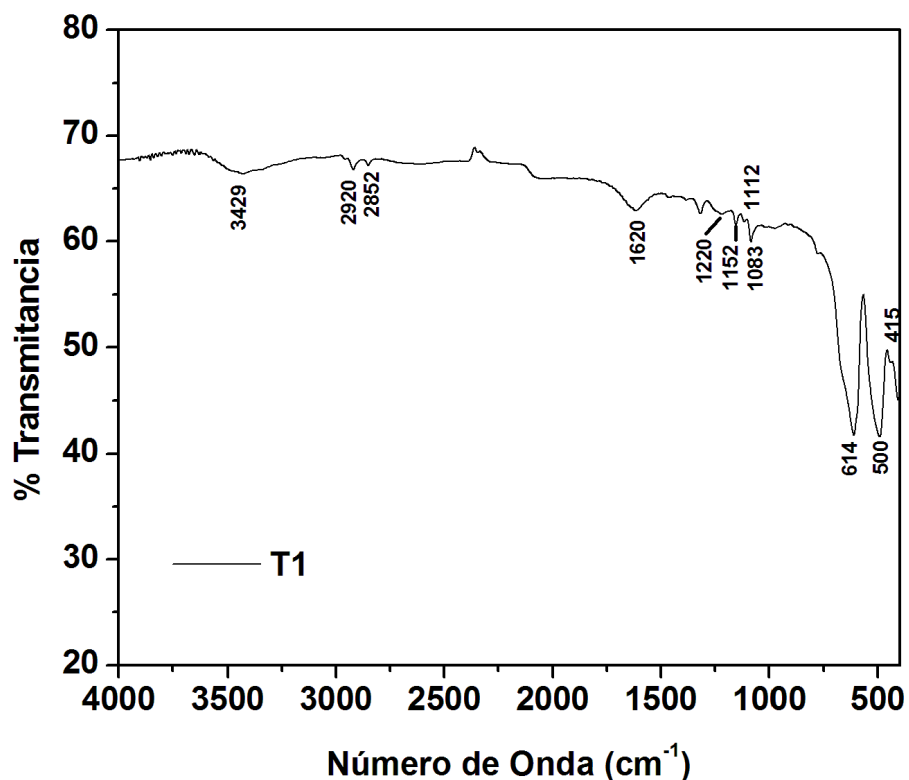


Figura 33. Espectro FTIR del experimento T1.

TABLA 8

Bandas correspondientes a los espectros de Infrarrojo

Enlace	Mn-O	Mn-O	Mn-O	SO ₄	SO ₄	SO ₄	SO ₄	O-H	C-H	C-H	O-H
cm ⁻¹	415	500	614	1083	1112	1152	1220	1620	2852	2920	3429

Todos los compuestos preparados presentaron las mismas bandas por lo que cada banda se identifica a continuación. La banda en 415 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de Mn³⁺ en sitios octaédricos. La banda en 500 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de Mn-O en sitios octaédricos y la banda en 614 cm⁻¹

corresponde a estiramientos de Mn-O en sitios tetraédricos. Las tres bandas mencionadas son características de la fase Mn_3O_4 (Hausmanita) [26, 57, 58], lo que confirma la fase cristalina de las nanopartículas.

Las bandas en 1083, 1112, 1152 y 1220 cm^{-1} corresponden a estiramientos del grupo OSO_3 del surfactante (SDS) [26, 59]. Las bandas en 2852 y 2920 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de C-H de los grupos metilenos del surfactante [60]. Estas bandas indican que el surfactante se encuentra presente en las nanopartículas preparadas, es decir que las micelas se encuentran en el núcleo de las partículas.

La banda en 1620 cm^{-1} corresponde a vibraciones de flexión del enlace O-H de moléculas de agua adsorbidas en los compuestos [61]. La banda en 3424 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace O-H de moléculas de agua adsorbidas en los materiales [61-63].

3.4 Análisis Textural

Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos del análisis textural de los compuestos preparados. Se analizaron las muestras S1, P1, P2, P3 y T1, las primeras 3 presentan una nanoestructura de barras. Las últimas dos tienen una nanoestructura de esferas y lamelar respectivamente.

La figura 34 muestra las isotermas de los compuestos S1, P1 y P3 los cuales

tienen una nanoestructura de barras. Las tres isothermas de adsorción son muy similares. La histéresis que presentan es estrecha, prácticamente inexistente. La poca cantidad de volumen de gas adsorbido por los compuestos, es evidente de las isothermas. Sin embargo, a mayor tamaño de partícula (en promedio) mayor es la cantidad de volumen adsorbido. A presiones relativas (P/P_0) igual o mayores a 0.8 se observa un incremento pronunciado en la adsorción de nitrógeno, esto indica la presencia de poros generados entre las partículas [64].

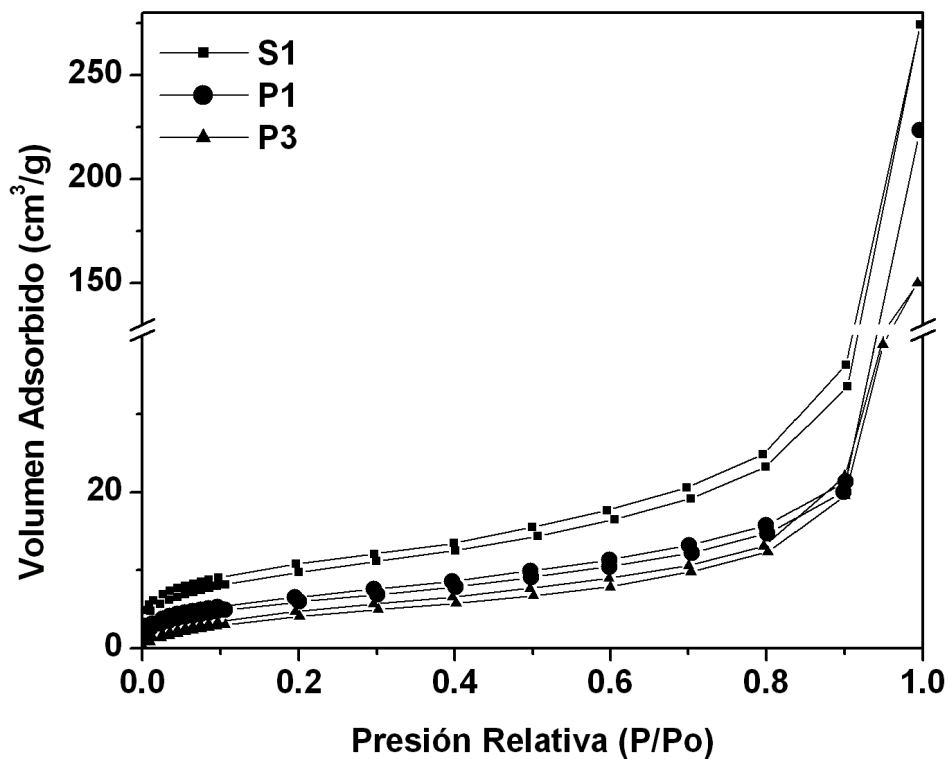


Figura 34. Isothermas de Adosorción de los compuestos S1, P1 y P3.

En la figura 35 se observan las isothermas de adsorción de los compuestos S2 y T1 los cuales presentan una nanoestructura de esferas y lamelar

respectivamente. Los compuestos adsorben una cantidad similar de nitrógeno que los compuestos S1, P1 y P3. Las dos isotermas muestran una alta adsorción de nitrógeno a presiones relativas (P/P_0) iguales o mayores a 0.8. Esto indica que hay una porosidad generada entre las partículas [64].

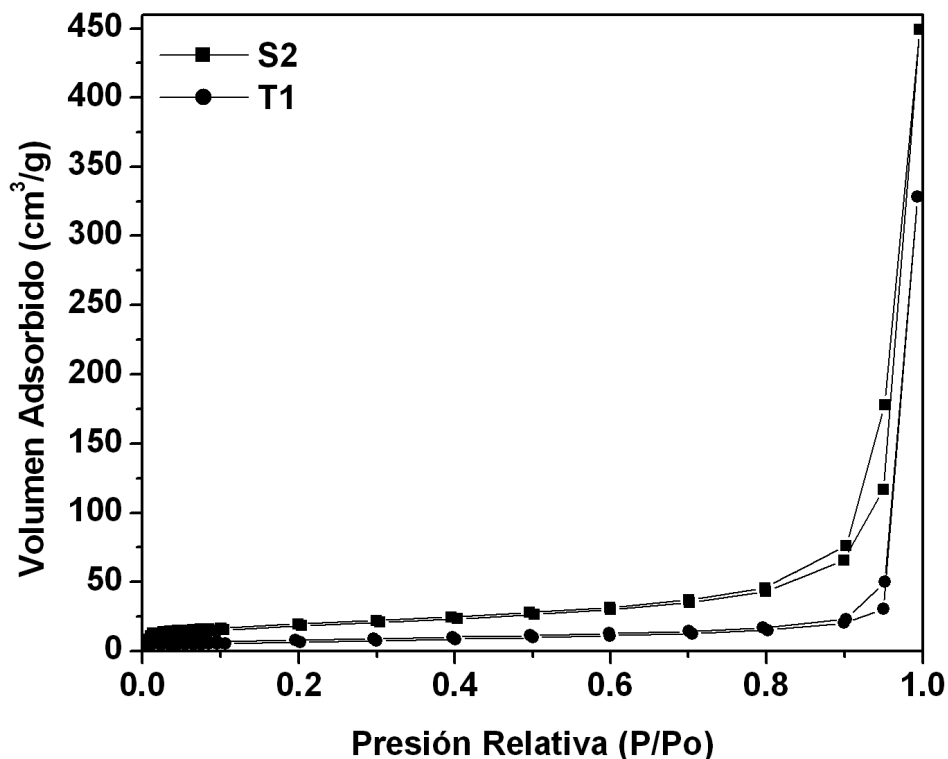


Figura 35. Isotermas de Adsorción de las muestras S2 y T1.

La figura 36 muestra la distribución del diámetro de poro de los compuestos S1, S2, P1, P3 y T1. De la figura 36 se observa la presencia de microporos en todos los compuestos y la presencia de mesoporos. La distribución de diámetro de poro es muy similar para los compuestos S1, P1 y P3 que tienen una nanoestructura de barras. Los compuestos S2 y T1 tienen una distribución de

diámetro de poro similar pero difieren de la distribución de diámetro de poro de los compuestos anteriores.

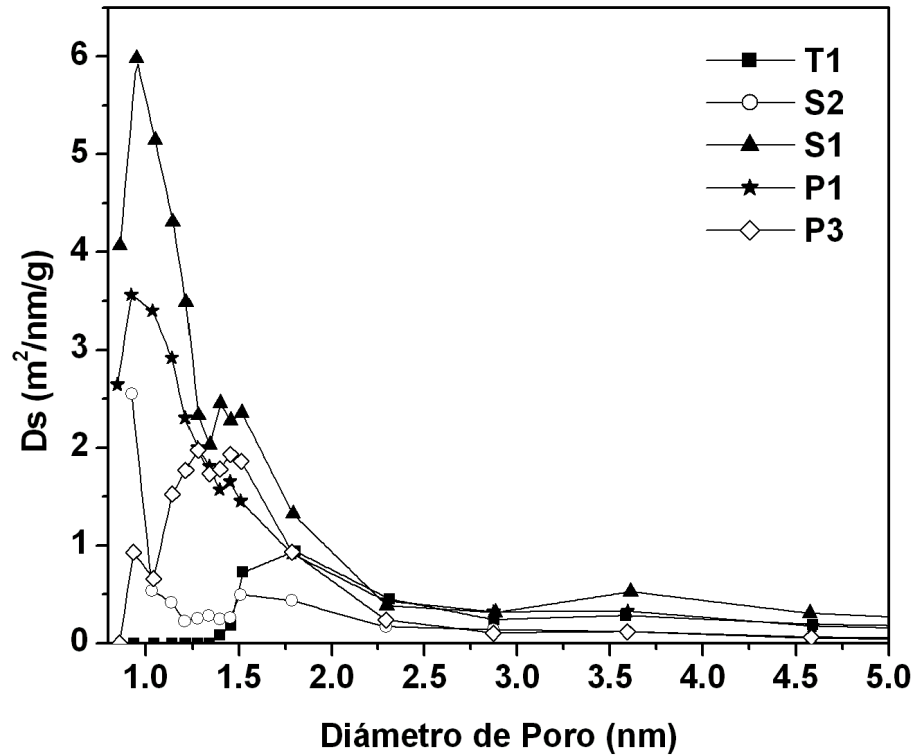


Figura 36. Distribución del diámetro de poro de los compuestos S1, S2, P1, P3 y T1.

En la tabla 9 se presentan los parámetros obtenidos del análisis textural de los compuestos S1, S2, P1, P3 y T1. Para los compuestos con una nanoestructura de barra (S1, P1 y P3) y esferas, el área específica superficial se incrementa al incrementarse la relación longitud/diámetro de las partículas. Las partículas con nanoestructura lamelar presentaron un área específica superficial similar al resto de los compuestos. Los valores promedio del diámetro de poro caen en la región de mesoporos, y son del mismo orden del

tamaño de las partículas. Esto implica que la porosidad se debe a los poros generados entre las partículas, ya que en las imágenes de MET no se observan poros en las partículas de este tamaño.

TABLA 9

Análisis textural

Muestra	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cc/g)	Distribución del Diámetro de Poro (nm)	Promedio de Diámetro de Poro (nm)
S1	27	0.42	1.2	61
P1	22	0.34	1	63
P3	17	0.23	1.5	55
S2	30	0.55	1	42
T1	24	0.32	1.6	35

3.5 Caracterización Electroquímica

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de los compuestos preparados. Se analizaron las muestras S1, P1, S2, P3 y T1, las primeras 3 presentan una nanoestructura de barras. Las últimas dos tienen una nanoestructura de barras y lamelar respectivamente.

Las figuras 37, 38, 39, 40 y 41 muestran los voltamperogramas de los compuestos S1, P1, P3, S2 y T1. La ventana de potencial fue de -0.1 a 0.8 V (E vs Ag/AgCl), 0.9 voltios para los compuestos S1, P1 y P3 y para los compuestos S2 y T1 fue de 0.7 y 0.6 V respectivamente. El electrolito utilizado fue Na₂SO₄

con una concentración de 0.1M con oxígeno disuelto en la solución.

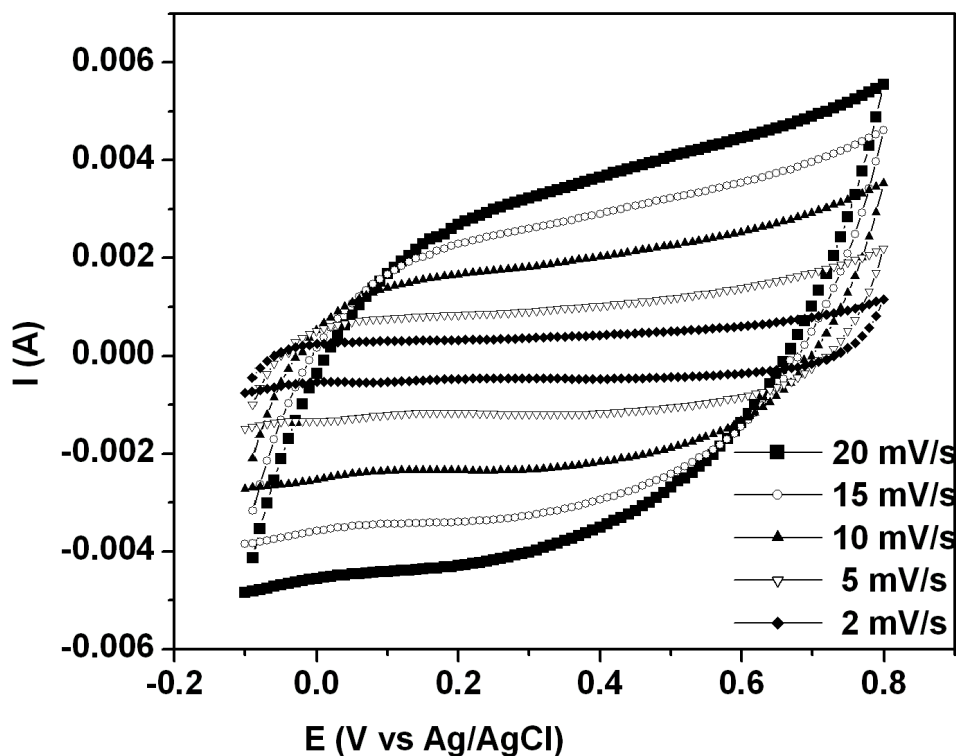


Figura 37. Voltamperograma del compuesto S1. Electrolito Na_2SO_4 , 0.1M.

Los voltamperogramas de los compuestos S1, P1 y P3 con una nanoestructura de barras presentan un comportamiento pseudocapacitivo a velocidades de barrido de 2, 5 y 10 mV/s (figura 37, 38 y 39 respectivamente). Esto se observa de la forma rectangular y simétrica que tienen las curvas con respecto a la línea de corriente cero [65-68]. A velocidades más altas de 10 mV/s el comportamiento capacitivo se pierde, debido a que los iones Na^+ no alcanzan la superficie activa del material, por lo que el proceso no se lleva a cabo completamente, es decir el electrodo no se carga ni descarga de forma

completa bajo estas condiciones [32,35] y la curva del voltamperograma se desvía del comportamiento ideal.

Por otro lado los compuestos S2 y T1 con una nanoestructura de esferas y lamelar presentan un comportamiento pseudocapacitivo a una velocidad de barrido de 2 y 5 mV/s, como se pueden observar en la forma rectangular y simétrica, con respecto a la línea de corriente cero [65-68], de los voltamperogramas correspondientes (figura 40 y 41 respectivamente). A velocidades de barrido por arriba de 5 mV/s de nuevo se observa que los iones Na^+ no alcanzan la superficie activa del material, por lo que el proceso no se lleva a cabo completamente [32,35].

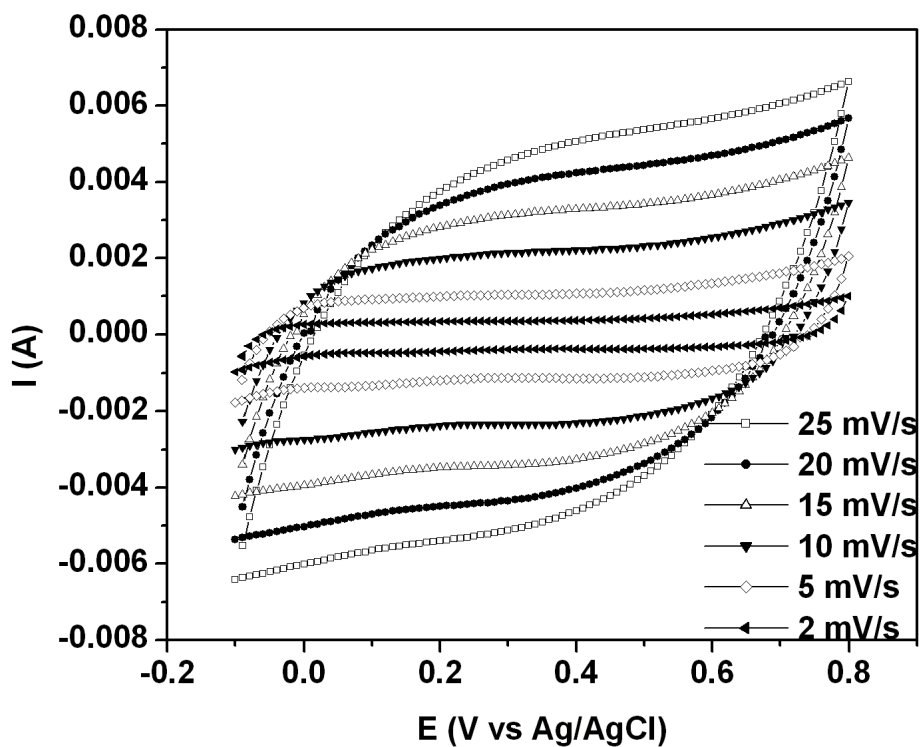


Figura 38. Voltamperograma del compuesto P1. Electrolito Na₂SO₄, 0.1M.

La tabla 10 muestra la capacitancia específica de los compuestos S1, P1, P3, S2 y T1. También se presenta la capacitancia específica estimada debido a la doble capa eléctrica, la cual se obtuvo multiplicando el área específica del material por un valor promedio de capacitancia debida a la doble capa eléctrica (0.2 F/m^2) [7].

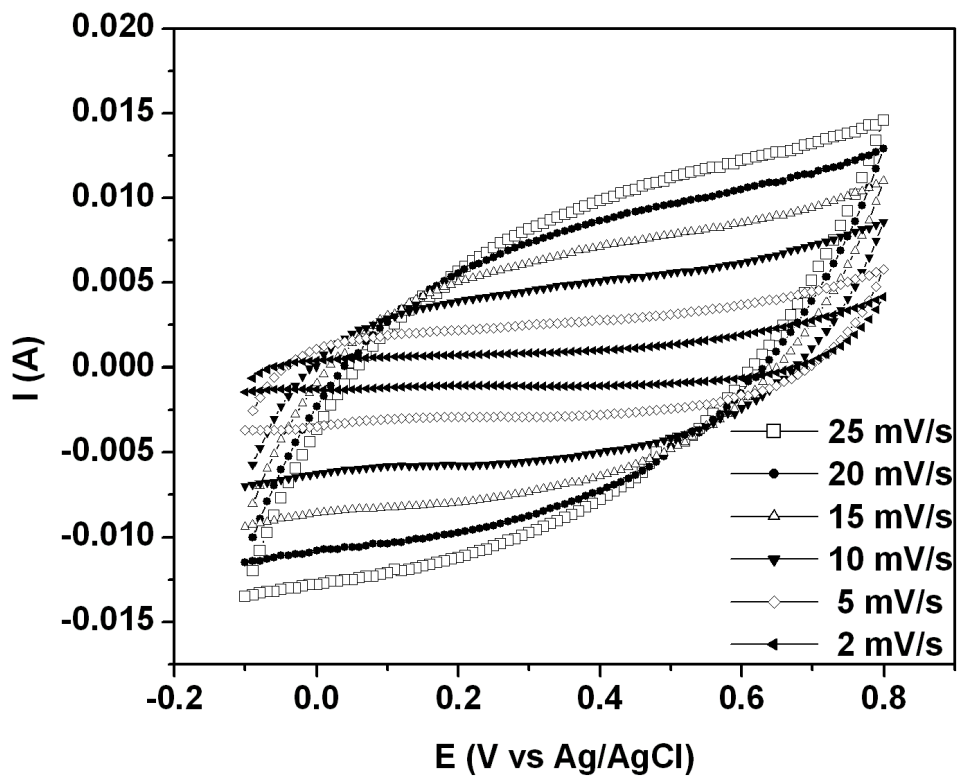


Figura 39. Voltamperograma del compuesto P3. Electrolito Na_2SO_4 , 0.1M.

TABLA 10

Capacitancia Específica a diferentes velocidades de barrido.

Muestra	C (F/g) a 2 mV/s	C (F/g) a 5 mV/s	C (F/g) a 10 mV/s	*Doble Capa (F/g)	P (F/g) a 2 mV/s	P (F/g) a 5 mV/s	P (F/g) a 10 mV/s	**V. P. (V)
S1	38	33	30	5.4	32.6	27.6	25	0.9
P1	37	35	32	4.4	32.6	30.6	28	0.9
P3	39	33	28	3.4	35.6	29.6	25	0.9
S2	40	35	-	4.8	34	29	-	0.7
T1	16	16	-	13	11	11	-	0.6

C: capacitancia específica. P: pseudocapacitancia específica. *Capacitancias específica debida a la doble capa. **Ventana de Potencial. Los compuestos S2 y T1 no presentan comportamiento pseudocapacitivo a velocidades de barrido de 10 mV/s.

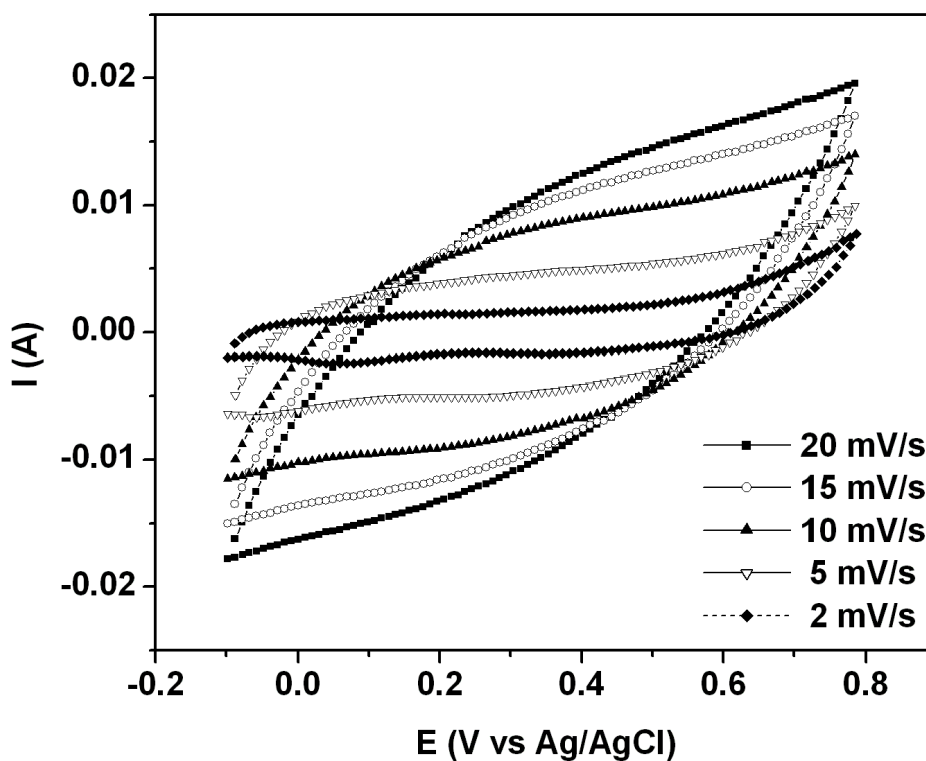


Figura 40. Voltamperograma del compuesto S2. Electrolito Na₂SO₄, 0.1M.

La capacitancia específica de los compuestos S1, S2, P1 y P3 disminuye

conforme aumenta la velocidad de barrido. Esto se debe a que la difusión de los iones del electrolito hacia los sitios activos del electrodo se ve limitada al aumentar la velocidad de barrido [69, 70], excepto para el compuesto con la nanoestructura lamelar, que mantiene el mismo valor de capacitancia para velocidades de barrido de 2 y 5 mV/s. No es claro la causa de dicho comportamiento, ya que incluso en la literatura no se ha reportado un fenómeno similar.

La tabla 10 muestra la capacitancia causada por la doble capa eléctrica para todos los compuestos analizados. Se puede observar que los valores de capacitancia por doble capa eléctrica son mucho menores a los medidos experimentalmente. Esto indica que la capacitancia específica de estos materiales proviene de un mecanismo pseudocapacitivo [71-74].

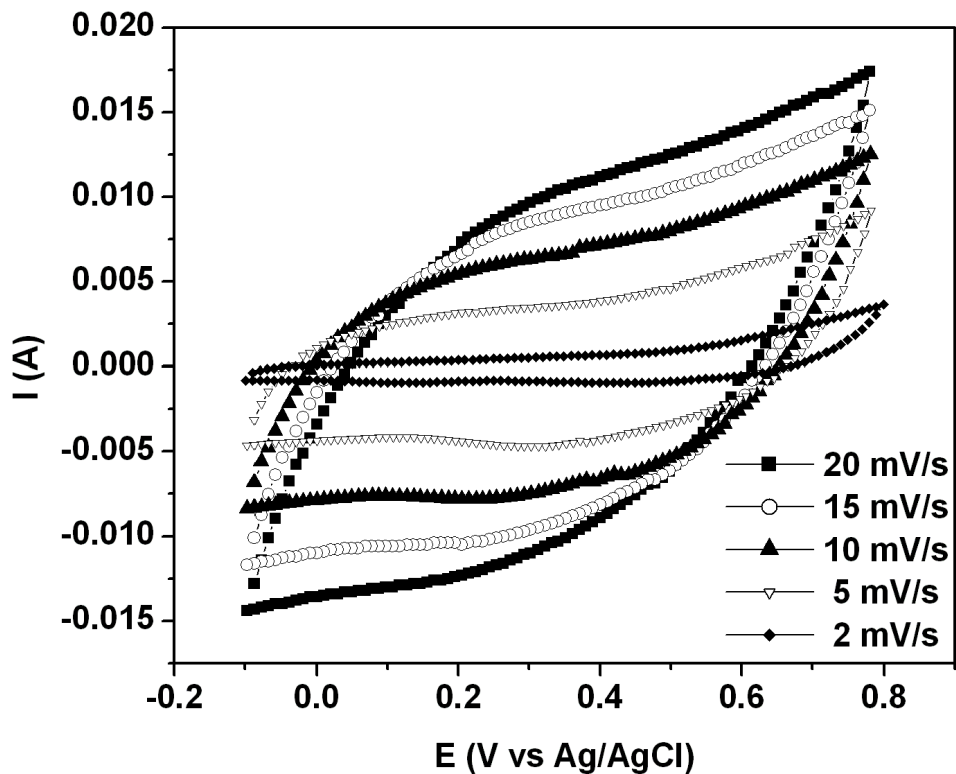


Figura 41. Voltamperograma del compuesto T1. Electrolito Na₂SO₄, 0.1M.

El efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto S1 con una nanoestructura de barras se muestra en la figura 42. al incrementarse el número de ciclos la curva comienza a deformarse para el ciclo 25, indicando que el comportamiento pseudocapacitivo se pierde.

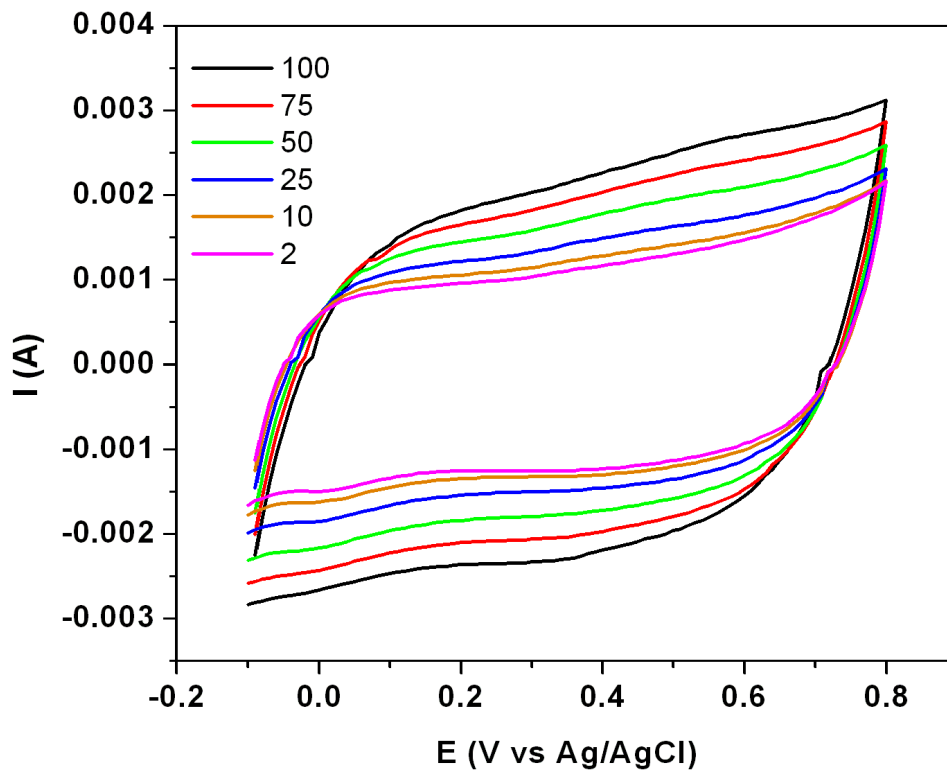


Figura 42. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto S1. Electrolito Na_2SO_4 0.1M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

Para el compuesto P1 el efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo se observa en la figura 43. El comportamiento capacitivo se mantiene por 200 ciclos (línea azul), al continuar incrementándose el número de ciclos las curvas del voltamperograma se deforman, lo que indica una pérdida del comportamiento pseudocapacitivo. El hecho de que el comportamiento se pierda durante el ciclado, sugiere que el material sufrió reacciones electroquímicas irreversibles causando que la forma rectangular y simétrica de las curvas se pierda.

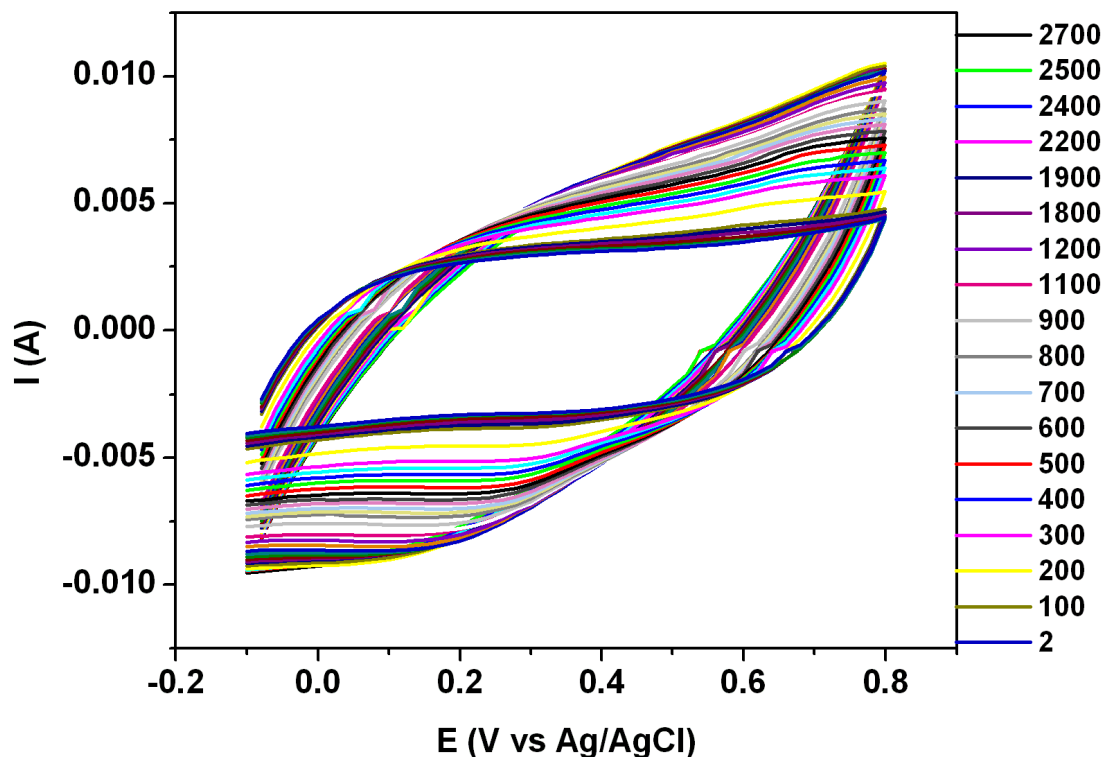


Figura 43. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto P1. Electrolito Na_2SO_4 0.1M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En la figura 44 se muestra el efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto P3. De la misma manera que en los casos anteriores, el comportamiento capacitivo se pierde después de 50 ciclos de carga-descarga, lo que se observa de la deformación de las curvas del voltamperograma. De igual forma, la pérdida del comportamiento pseudocapacitivo del material posiblemente se debe a reacciones electroquímicas irreversibles causando que la forma rectangular y simétrica de las curvas se pierdan.

El efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo para el compuesto con la nanoestructura de esferas (S2), se muestra en la figura 45. Después del ciclo número 25 se observa que la corriente generada por el sistema se incrementa. En principio, esto es señal de un aumento en la capacitancia específica. Esto nos sugiere que posiblemente el electrodo (material activo) cambió de fase durante el ciclado, activando al material remanente en el electrodo, la activación electroquímica de electrodos en CEs para la fase Mn_3O_4 ha sido reportada en la literatura [41,42]. Sin embargo, se observó un precipitado en la celda electroquímica, lo que indica una degradación parcial del electrodo.

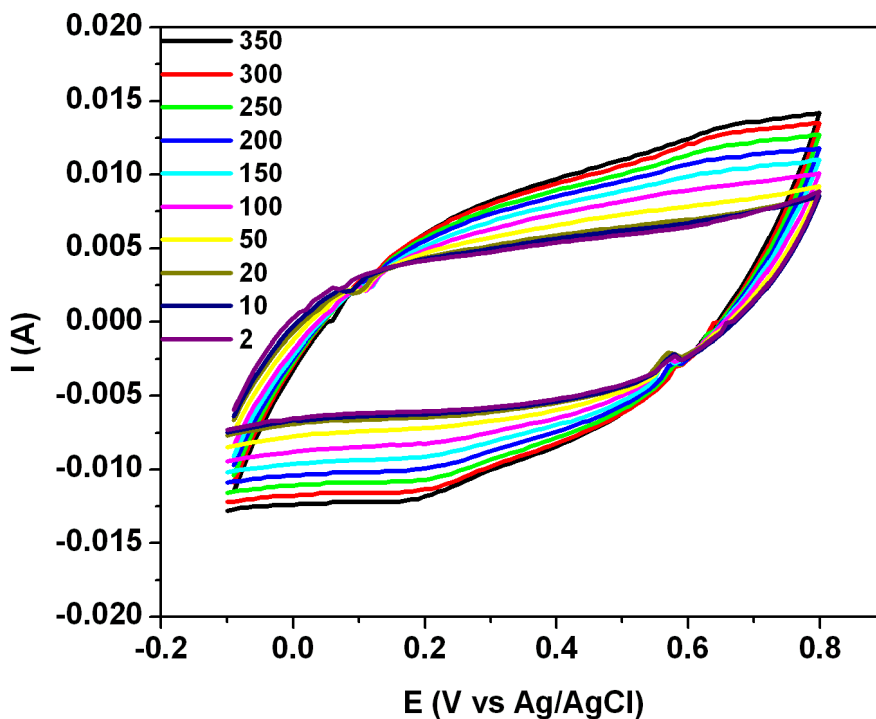


Figura 44. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto P3. Electrolito Na_2SO_4 0.1M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

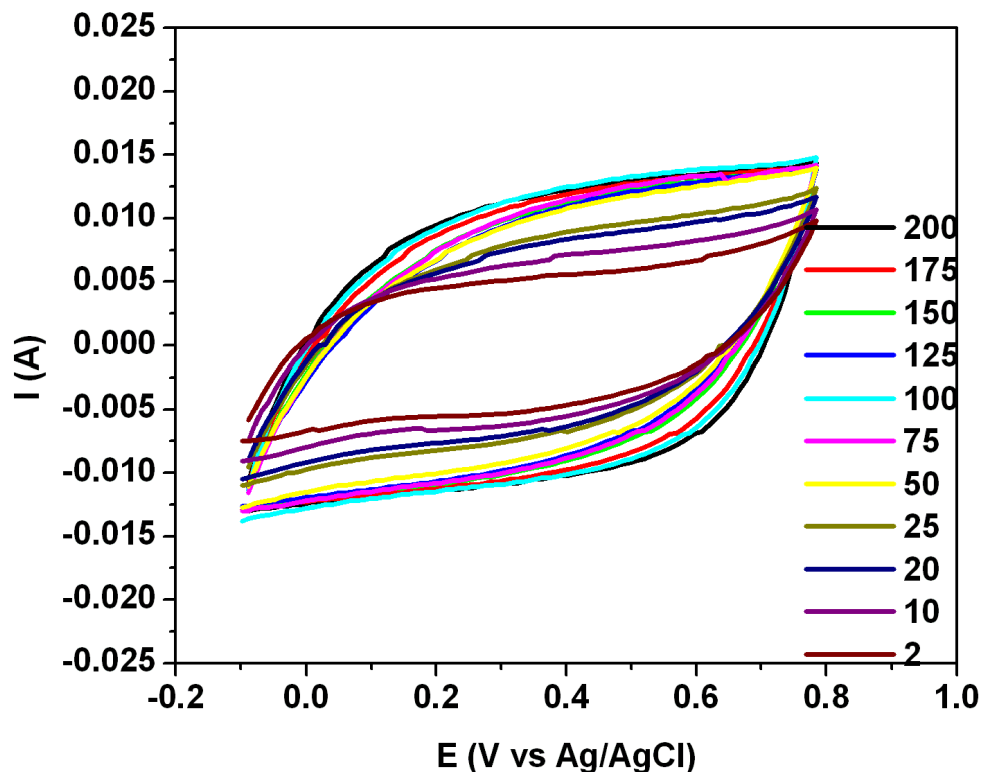


Figura 45. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto S2. Electrolito Na_2SO_4 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/s.

El comportamiento pseudocapacitivo del compuesto con una nanoestructura lamelar se presenta en la figura 46. Se observa que la curva del voltamperograma no se deforma al incrementarse el número de ciclos. Sin embargo, se observó que el electrodo se degradó parcialmente, encontrándose en la celda electroquímica un precipitado. Esto sugiere que posiblemente la fase del compuesto cambió, activando al material remanente en el electrodo durante el ciclado, como se ha mostrado recientemente en la literatura para la fase Mn_3O_4 [41,42] la cual es activada como electrodo en CEs durante los ciclos de carga-descarga.

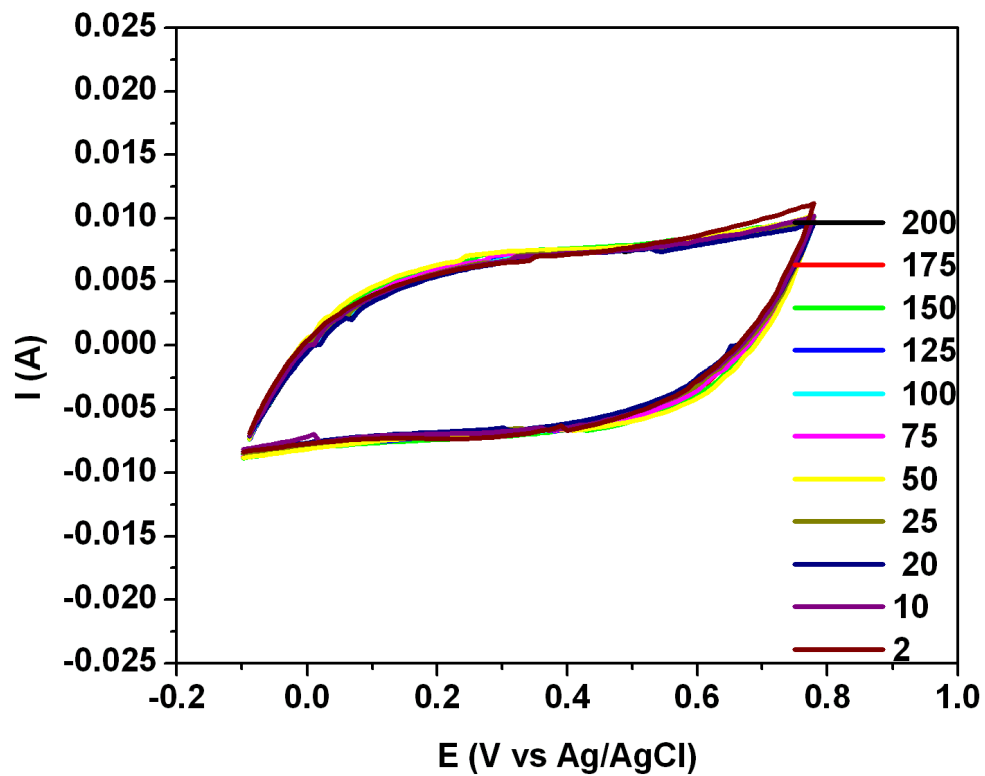


Figura 46. Efecto del ciclado en el comportamiento pseudocapacitivo del compuesto T1. Electrolito Na₂SO₄ 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/s.

CAPITULO 4

4 Discusión de Resultados

4.1 Síntesis Dirigida por Micelas

4.1.1 Efecto de la Concentración de Surfactante

La formación de las nanopartículas se llevó a cabo en etapas sucesivas. Primeramente, los iones Mn^{2+} disueltos en el sistema recubren la superficie de las micelas, las cuales, bajo las condiciones del experimento S1, tienen una morfología cilíndrica (tabla 5). Debido a que se utilizó un surfactante aniónico, la superficie de las micelas tiene una carga negativa, lo que permite una interacción electrostática entre los iones Mn^{2+} , con carga positiva y la superficie de la micela, formando una doble capa eléctrica. La segunda etapa inició cuando se agregaron los iones OH^- , provocando la formación de $Mn(OH)_2$, mediante una polimerización inorgánica en la superficie de las micelas. El O_2 disuelto en el sistema promueve la oxidación del hidróxido de manganeso (II), dando como resultado Mn_3O_4 como fase principal, como muestran los análisis

de DRX y FTIR (figura 31 y 34 respectivamente). De esta forma, el nanomaterial adoptó la morfología de la micela (ver figura 10). La micela actuó como un nanomolde. En el caso de los experimentos S2 y S3, la concentración utilizada de SDS permitió tener micelas esféricas en el sistema, por lo que éstas son recubiertas por el hidróxido de manganeso II que posteriormente se oxida a Mn_3O_4 , dando como resultado partículas con una nanoestructura esférica (ver figura 13 y 15 respectivamente). Al incrementarse la concentración de SDS, α_0 decrece debido a que disminuye el número de moléculas de agua disponibles para hidratar los grupos polares, por lo que el factor estructura F se incrementa favoreciendo las morfologías con valores altos de F (tabla 1). Las imágenes de MET muestran como las partículas adquieren la misma morfología que presentan las micelas, esto quiere decir que las partículas son réplicas de las micelas.

Se puede visualizar a la superficie de las micelas como sitios para la nucleación de partículas. Como la superficie de la micela es una región aislada del seno de la solución, los núcleos se forman alrededor de la micela, evitando el contacto con el resto de los núcleos presentes en el sistema, que de lo contrario llevarían a un crecimiento de partículas descontrolado.

Bajo estas condiciones de reacción, el electrolito (MnCl_2) parece no disminuir las repulsiones entre los grupos polares de la micela, o al menos no lo hace en forma significativa, por lo que no hay un cambio en la morfología de la micela

inducido por el electrolito y el nanomaterial resultante es una réplica de la micela.

En los experimentos S1, S2 y S3 la relación de SDS/Mn es igual a 1.7, es decir, hay un exceso de surfactante con respecto al precursor. Esto indica que mientras la relación se mantenga con esta magnitud, las partículas serán réplicas de las morfologías de las micelas.

La figura 47 muestra un esquema de una micela cilíndrica, donde se puede observar que las micelas cilíndricas tienen los extremos curvados, como los presentan las nanobarras del experimento S1. El gran parecido entre las micelas cilíndricas y las nanobarras del experimento S1, es evidencia de cómo las micelas afectan la morfología de los nanomateriales.

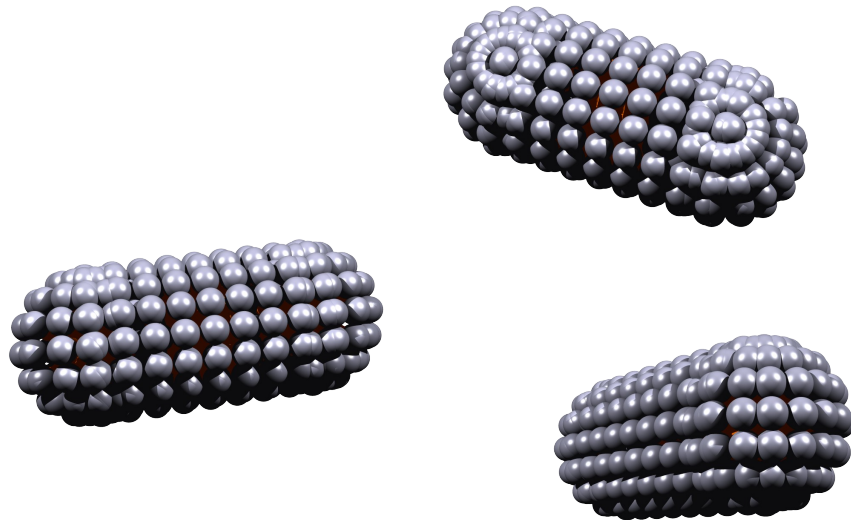


Figura 47. Representación gráfica de una micela cilíndrica.

A pesar de los muchos reportes en la literatura de síntesis de partículas en presencia de surfactantes [75-78], pocos se enfocan en utilizar micelas normales. La gran mayoría involucran síntesis solvotermal [57,58,79-81], donde prácticamente no existe información sobre la estructura de las micelas o involucran la síntesis por micelas inversas [82-85]. Otros reportes incluyen el uso de surfactante con otros aditivos (por ejemplo, agentes acomplejantes, polímeros) lo que hace difícil una comparación con los resultados obtenidos en el presente trabajo, ya que el efecto de dichos aditivos en la estructura de las micelas es desconocido [20,22,23]. De los pocos reportes que existen en la literatura sobre micelas normales, ninguno describe el efecto de la concentración del surfactante en la nanoestructura de los materiales.

Por ejemplo, Wang col. [24] sintetizaron óxidos de Zn, Ni y Sn utilizando CTAB como surfactante a una concentración adecuada para formar micelas esféricas y sales inorgánicas de los precursores. La relación molar CTAB/M (M= Zn, Ni y Sn) que utilizaron varió entre 0.2 y 0.32. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en medio alcalino. En su reporte muestran aglomerados de partículas para los tres tipos de óxidos y no se observan partículas con una nanoestructura de barras ni de esferas, lo que implica que bajo esas condiciones la nanoestructura de los productos no es una réplica de la morfología de las micelas. Esto se debe a que utilizaron un surfactante catiónico por lo cual los iones Zn^{2+} , Ni^{2+} y Sn^{2+} no pueden interactuar con la superficie de las micelas debido a que existen fuerzas de repulsión

electrostáticas. La elección de precursores y surfactante es esencial para que los materiales puedan reaccionar en la superficie de la micela y poder controlar su nanoestructura.

Con el método de micelas inversas, se puede controlar la nanoestructura de las partículas utilizando a las micelas inversas como nanoreactores, en donde las reacciones ocurren en el núcleo de las micelas. Al variar la concentración de surfactante se puede controlar la morfología de la micela [86-88]. En el presente trabajo se controló la nanoestructura de los materiales utilizando micelas normales, donde la reacción ocurre en la superficie de las micelas. Al variar la concentración de surfactante se controló la morfología de la micela y a una relación molar de SDS/Mn de 1.7 los materiales adoptaron la morfología de las micelas.

4.1.2 Efecto del Precursor

Cuando la concentración de SDS fue de 10%w se utilizaron dos relaciones molares de SDS/Mn 0.8 (P1) y 1 (P2). Cuando la relación molar SDS/Mn fue de 0.8 (P1) la imagen de MET muestra que la nanoestructura de las partículas es de nanobarras (figura 18). A una concentración de 10%w y 70°C el sistema presenta micelas esféricas. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, esperaríamos que los iones Mn^{2+} recubrieran la superficie de la micela y después de la reacción, la nanoestructura de los materiales fuera una réplica de la morfología de las micelas, es decir nanoesferas. Sin embargo, al utilizar una

relación molar de SDS/Mn menor de 1.7, específicamente 0.8, la nanoestructura del material no es similar a la morfología de las micelas. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera. Una vez disueltos los iones Mn^{2+} en el sistema, interactúan con la superficie de la micela a través de interacciones electrostáticas. Sin embargo, al estar los iones Mn^{2+} en exceso con respecto a la concentración de SDS, estos pueden reducir las repulsiones electrostáticas entre los grupos polares de las micelas. Esto induce un cambio en la morfología de la micela, de esférica a cilíndrica, como lo predice el factor estructura, $F=V_0/a_0l_c$. Al disminuir las repulsiones electrostáticas de los grupos polares, estos pueden estar más cerca unos de otros, por lo que el área efectiva del grupo polar (a_0) decrece y en consecuencia el factor estructura (F) se incrementa (tabla 1). Como la micela ha cambiado de morfología, los iones Mn^{2+} se encuentran en la superficie de micelas cilíndricas y al llevarse a cabo la formación de $Mn(OH)_2$ y su posterior oxidación a Mn_3O_4 , los materiales adoptan la morfología de las micelas cilíndricas, es decir nanobarras.

Cuando la relación molar SDS/Mn fue de 1 (P2) la imagen de MET mostró partículas con dos nanoestructuras, esferas y barras (figura 21). Si las micelas actúan como nanomoldes, dos tipos de micelas deben estar presentes en el sistema, esféricas y cilíndricas. Siguiendo en la misma línea del argumento anterior, la concentración de iones Mn^{2+} disminuye las repulsiones electrostáticas de las micelas, reduciendo el área efectiva de los grupos polares de las micelas, lo cual induce un cambio de micelas esféricas a cilíndricas,

como predice el factor estructura. Sin embargo, la concentración de iones Mn^{2+} es menor a la utilizada en el experimento P1, por lo que no todas las micelas cuentan con la cantidad suficiente de iones Mn^{2+} en su superficie y en consecuencia las repulsiones electrostáticas entre los grupos polares de la micela no decrecen, dando como resultado una mezcla de micelas esféricas y cilíndricas. Es decir, algunas micelas cambian de morfología mientras que otras por falta de iones Mn^{2+} no lo pueden hacer. Al existir dos tipos de micelas en el sistema, los iones Mn^{2+} se encuentran en la superficie de ambos tipos de micelas, al reaccionar con los iones OH^- y formar hidróxido de manganeso (II) lo hacen tanto en la superficie de las micelas esféricas como en las micelas cilíndricas. Una vez oxidado el $Mn(OH)_2$ a Mn_3O_4 , los materiales adoptan la morfología de las micelas esféricas y cilíndricas dando como resultado los dos tipos de nanoestructura observados en la imagen de MET (figura 21).

En el experimento P3 la relación molar SDS/Mn es de 0.4, y la concentración de SDS fue de 5%w, a esta concentración se forman micelas esféricas. En la figura 22 se observa que la nanoestructura de las partículas es de barras. De nuevo hay un exceso de iones Mn^{2+} , los cuales reducen las repulsiones entre los grupos polares, reduciendo así el área efectiva del grupo polar de las micelas, lo cual induce un cambio en la morfología de las micelas de esféricas a cilíndricas como predice el factor estructura. Por lo que la polimerización inorgánica ocurre en la superficie de las micelas cilíndricas, dando origen a partículas con una nanoestructura de barra. En contraste, el experimento S2

difiere del experimento P3 solamente por la relación molar SDS/Mn (1.7), donde las partículas tienen una nanoestructura de esferas (figura 13) dejando en claro que la concentración de precursor es importante para inducir un cambio en la morfología de las micelas y en consecuencia influir en la nanoestructura de los materiales.

El experimento P4 se realizó a una concentración de SDS de 1%w en la cual se forman micelas esféricas y se utilizó una relación molar de SDS/Mn igual a 0.08, la imagen de MET muestra una mezcla de dos tipos de nanoestructuras, barras y esferas (figura 25). De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se esperaría que la morfología de las micelas sufriera un cambio de esférica a cilíndrica, ya que hay un exceso de iones Mn^{2+} y por lo tanto observar partículas con una nanoestructura de barras. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que las partículas tienen una nanoestructura de esferas y de barras, por lo que micelas esféricas y cilíndricas deben estar presentes en el sistema bajo estas condiciones. Cuando las repulsiones electrostáticas entre los grupos polares de las micelas se reducen, las micelas cambian su morfología de esféricas a cilíndricas, sin embargo, un segundo fenómeno se presenta durante esta transición. Una micela esférica no puede transformarse en una micela cilíndrica sin antes aumentar de tamaño. Para lograr dicho aumento, moléculas de surfactante se incorporan en las micelas esféricas logrando incrementar la longitud de las micelas. Al aumentar el número de moléculas de surfactante que forman a la micela, las repulsiones entre los grupos polares también se

incrementan. Esto detiene el crecimiento de las micelas y su longitud es finita [89]. La figura 48 es una representación gráfica de este proceso.

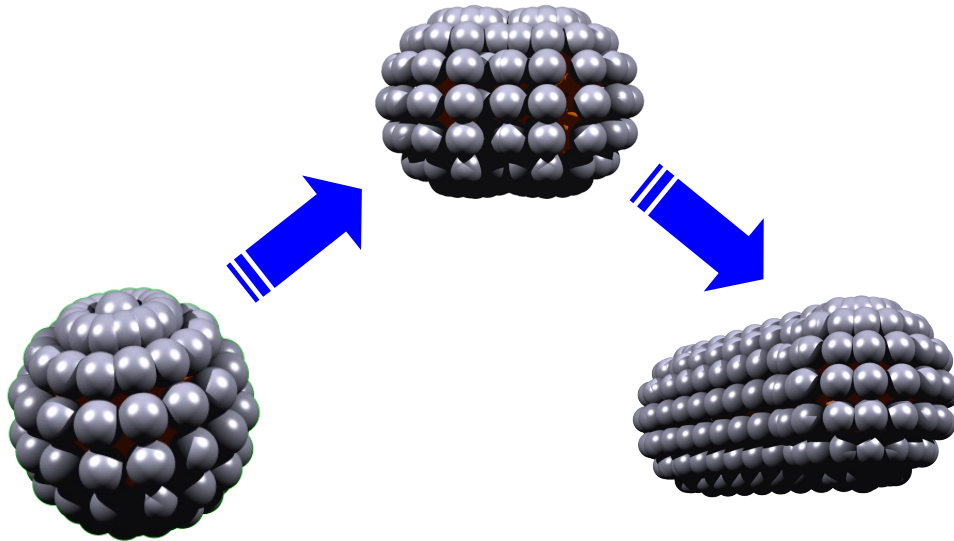


Figura 48. Representación gráfica de la transición de una micela esférica a cilíndrica.

En la literatura se encuentra reportado el aumento del número de moléculas de surfactante en la micela (número de agregación) en presencia de electrolitos (por ejemplo NaCl), debido a la reducción de las repulsiones electrostáticas entre los grupos polares de la micela [16,90-93].

A una baja concentración de SDS (1%w), las moléculas de surfactante parecen ser la limitante para evitar que todas las micelas esféricas presentes en el sistema cambien a una morfología cilíndrica. Esto provoca que en el sistema se encuentren dos tipos de micelas, esféricas y cilíndricas. Por lo tanto, la

reacción inorgánica se lleva a cabo en la superficie de ambos tipos de micelas, dando origen a partículas con dos tipos de nanoestructuras, esferas y barras.

Al comparar el experimento P4 con el experimento S3, donde la única diferencia es la relación molar SDS/Mn (0.08 y 1.7 respectivamente), observamos que a valores altos de esta relación, los materiales adoptan la morfología de las micelas, y a valores bajos se induce un cambio en la morfología de la micela y en el caso del experimento P4, no todas las micelas cambian su morfología debido a que el surfactante limita el crecimiento de las micelas esféricas. Una vez inducido el cambio de morfología originado por el precursor, los materiales adoptan la morfología de las micelas.

Gibot y Lafont [26] reportaron partículas de Mn_3O_4 con una nanoestructura lamelar. Utilizaron una concentración de CTAB para generar micelas cilíndricas y una relación molar CTAB/ $KMnO_4$ igual a 1 en medio alcalino. Aunque los autores no mencionan que las micelas dirigieron la nanoestructura de las partículas, ni utilizan el concepto del factor estructura, es evidente que bajo esas condiciones las micelas cilíndricas pierden toda curvatura debido a una disminución en el área efectiva del grupo polar debido a la reducción de las repulsiones entre los grupos polares de la micelas, como lo predice el factor estructura. Es importante señalar la relación molar CTAB/precursor utilizada por los autores, el hecho de que sea menor a 1.7 (utilizada en el presente trabajo), induce un cambio en la morfología de las micelas, como es el caso de los

experimentos P1, P2 y P3 todos con una relación molar SDS/Mn menor a 1.7. Esto confirma que a medida que se incrementa el precursor con carga opuesta a la carga superficial de las micelas, las repulsiones entre los grupos polares disminuyen, induciendo cambios estructurales en la morfología de las micelas como lo predice el factor estructura.

En la literatura no se encontraron otros reportes del efecto del precursor en la estructura de la micela y su efecto en la nanoestructura de los materiales. Sin embargo, el efecto de los electrolitos en la morfología de las micelas ha sido reportado [16,17]. En presencia de electrolitos la primera cmc (micelas esféricas) disminuye, lo que implica que las moléculas de surfactante se agregan a menores concentraciones provocado por una disminución en las repulsiones entre los grupos polares del surfactante. Otros reportes indican como la segunda cmc (la transición de micelas esféricas a cilíndricas) [92,93] también disminuye en presencia de electrolitos, esto indica que los electrolitos inducen una transición de micelas esféricas a cilíndricas. Yan y col. [94] controlando el pH de la solución lograron controlar la morfología de micelas compuestas de un surfactante con dos grupos carboxilo (grupos polares) en su estructura. Los grupos carboxilo pueden estar protonados a pH bajos o a pH altos estar libres de protones, esto cambia el área efectiva del grupo polar carboxilo. Las transiciones observadas fueron de micelas esféricas a vesículas al disminuir el pH, ya que el grupo carboxilo se protona y el área es menor a la que ocupa el grupo carboxilo totalmente disociado. Estos son ejemplos de como

las condiciones de la solución afectan la morfología de las micelas. En el presente trabajo, no sólo se modificó la morfología de las micelas cambiando la concentración de MnCl_2 , también se logró obtener materiales con nanoestructuras que son réplicas de las micelas.

4.1.3 Efecto de la Temperatura

En el experimento T1 la imagen de MET (figura 26) muestra partículas con una nanoestructura lamelar. La concentración de SDS utilizada fue de 10%w y la temperatura de reacción fue de 25°C. En estas condiciones se forman micelas esféricas de acuerdo a la tabla 5. Sin embargo, la relación molar de SDS/Mn fue de 0.8, por lo que se puede esperar que el exceso de iones Mn^{2+} (con respecto a SDS) reduzcan el área efectiva del grupo polar al disminuir las repulsiones entre los grupos polares de las micelas. La combinación de un valor bajo de la relación molar de SDS/Mn con la temperatura (25°C) provoca que el área efectiva del grupo polar disminuya a tal grado que a_0 es mínima y las micelas pierden la curvatura debido a que los grupos polares pueden estar más cerca unos de otros, generando así, la fase lamelar. La disminución de a_0 es mayor a la que ocurre en el experimento P1, donde las condiciones experimentales son iguales a las del experimento T1 excepto en la temperatura de reacción, por lo que las micelas cilíndricas no se forman en éstas condiciones. A una menor temperatura las moléculas de surfactante tienden a estar más ordenadas en la micela, debido a que las vibraciones térmicas disminuyen, lo que en promedio genera una menor área del grupo polar a_0 .

Cuando se agregaron los iones OH^- , la reacción inorgánica ocurre en la superficie de la fase lamelar, generando una nanoestructura de capas de óxido de manganeso intercaladas con bicapas de SDS como muestra la figura 26.

4.1.4 Tamaño de las Nanopartículas

El tamaño de las nanoartículas (nanoesferas y nanobarras), es más grande que el tamaño promedio de las micelas las cuales tienen un radio entre 3 y 6 nm [90-93]. Esto implica que se han formado varias capas de óxido de manganeso en la superficie de la micela. Por otra parte, la longitud de las nanobarras varia sin tener un tamaño preferencial. De acuerdo a estudios sobre la distribución de tamaños de las micelas de SDS, la longitud de las micelas presentan una polidispersión en presencia de electrolitos [93,95], por lo cual, al estar presente MnCl_2 , la longitud de las micelas no tiene un tamaño preferencial y por lo tanto las partículas con nanoestructura de barras tampoco presentan un tamaño preferencial.

Las micelas tienen una carga superficial, por lo que generan un potencial de superficie (Ψ_o) [86,87]. Dicho potencial genera una distribución de iones Mn^{2+} más allá de la superficie de la micela (capa de Stern), en la región conocida como capa difusa [87]. Estos iones Mn^{2+} , se encuentran distribuidos alrededor de las micelas. Una vez comenzada la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, los iones en la capa difusa, reaccionan formando más capas de óxido de manganeso sobre la superficie de la micela, incrementando de esta forma el tamaño de las partículas

con respecto al tamaño de las micelas presentes en el sistema. Las capas de óxido se incrementan debido al tiempo de reacción (el tiempo de reacción fue de 24h), que permite que más iones Mn^{2+} continúen agregándose a los núcleos existentes en la superficie de las micelas.

Cuando la morfología de las micelas es esférica, de igual forma existe una capa difusa, donde se encuentran iones Mn^{2+} , los cuales reaccionan e incrementan el espesor de las partículas, lo que permite obtener partículas con tamaños más grandes que el tamaño de las micelas.

Sin embargo, conforme disminuye la concentración de surfactante, el tamaño promedio de las partículas disminuye, incluso en los experimentos donde hay una mayor concentración de iones Mn^{2+} con respecto a SDS. Esto se debe probablemente a que a menores concentraciones de SDS, el número de moléculas de surfactante que forman a las micelas es menor, lo que se traduce en una superficie con menor densidad de carga, por lo que hay una menor concentración de iones Mn^{2+} en la capa difusa y menos capas de óxido de manganeso se forman en la superficie de las micelas, por lo que el tamaño de las partículas decrece.

4.1.5 Conceptos Generales de la Síntesis Dirigida por Micelas

De los resultados obtenidos podemos afirmar que mientras la relación SDS/Mn sea cerca del doble de la concentración del precursor de manganeso,

los iones del precursor recubrirán a las micelas sin alterar su morfología. Esto es un gran avance en la síntesis dirigida por micelas, ya que ahora será posible controlar la morfología de los materiales a través de un diagrama de fases de un sistema surfactante-agua, donde se puede establecer la morfología de la micela y utilizar una concentración apropiada de precursor para obtener un material con una réplica de la morfología de las micelas.

Otro punto importante es la modulación de la morfología de la micela a través de la concentración de precursor. Cuando la concentración de precursor se incrementa, los grupos polares de las micelas comienzan a reducir sus repulsiones electrostáticas lo que induce un cambio en la morfología de la micela. Si la relación molar SDS/Mn es igual a 1 entonces no todas las micelas podrán cambiar de morfología por que la cantidad de iones Mn^{2+} será insuficiente para reducir efectivamente las repulsiones entre los grupos polares. Si dicha relación molar es menor a 1, entonces la cantidad de iones Mn^{2+} será suficiente para inducir un cambio en la morfología de las micelas y que los iones de precursor las recubran para finalmente obtener un material con una nanoestructura de las micelas. Estas afirmaciones se respaldan en los resultados obtenidos en el presente trabajo y en el trabajo realizado (como se mencionó anteriormente) por Gibot y Laffont [26]. La modulación de las micelas a través de la concentración del precursor también es un avance muy importante en la síntesis dirigida por micelas ya que es posible obtener diferentes nanoestructuras utilizando una concentración constante de

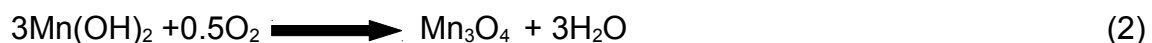
surfactante y variando la concentración de precursor, esto se traduce posiblemente en una ventaja tecnológica, ya que se pueden obtener varias nanoestructuras a concentraciones de surfactante bajas, las cuales sólo podrían ser obtenidas a concentraciones altas de surfactante, por ejemplo nanobarras, que necesitan micelas cilíndricas como moldes y en principio se hubiera requerido una concentración de 20%W cuando en el presente trabajo se demostró que es posible obtener nanobarras a concentraciones de surfactante en 5 y 10%w. Otra ventaja es que el tamaño de las partículas junto con la nanoestructura puede ser controlado, por ejemplo si se quieren nanobarras con una relación longitud/diámetro 4.6, la concentración de surfactante a utilizar es de 20%w, y una relación molar SDS/Mn igual a 1.7, pero si se desean nanobarras con una relación longitud/diámetro de 2.9 se requiere una concentración de surfactante de 5%w y una relación molar SDS/Mn igual a 0.4. Los mismo para nanoesferas si se quiere partículas con un diámetro de partícula de 28nm la concentración a utilizar es 1%w y una relación molar SDS/Mn igual a 1.7 y si el tamaño se requiere en 68nm, la concentración de surfactante debe ser de 5%w y una relación molar SDS/Mn igual a 1.7. Por lo tanto, variando la concentración de precursor se puede controlar la nanoestructura y tamaño de partículas así como variando la concentración de surfactante. Cabe señalar que un control sobre la morfología y tamaño de las partículas utilizando micelas normales no ha sido reportado.

Por último la temperatura de reacción influye en al morfología de la micela,

bajo las condiciones del experimento T1 la morfología de la micela es lamelar al igual que la nanoestructura del compuesto. Para preparar una fase lamelar en un sistema SDS-agua la concentración de SDS debe estar por arriba de 60%w [88], bajo estas condiciones la viscosidad del sistema es muy alta, lo que evitaría que el precursor se disuelva homogéneamente y que las micelas puedan servir como nanomoldes. Debido a esto, modular la morfología de la micela hacia la fase lamelar a bajas concentraciones de surfactante es muy importante, debido a que permite llevar a cabo reacciones inorgánicas a menores concentraciones de surfactante. Las transiciones que presentan las morfologías de las micelas obedecen a las transiciones predichas por el factor estructura.

4.2 Síntesis y Caracterización de Hausmanita (Mn₃O₄)

La formación de Hausmanita se llevó a cabo en dos pasos. El primer paso consistió en formar el hidróxido de manganeso (II) mediante la reacción entre los iones OH⁻ y los iones Mn²⁺ que se encuentran en la superficie de las micelas. Una vez formado el hidróxido de manganeso (II), fue oxidado por el O₂ disuelto en la solución para finalmente obtener Hausmanita [37, 42].



Los análisis de DRX y FTIR confirman la formación de Hausmanita como la

fase principal para todos los compuestos sintetizados. La presencia de picos estrechos en el difractograma así como las bandas de FTIR en 415, 500 y 614 cm^{-1} [26,57,58] confirman que las partículas son cristalinas. Sin embargo, también se detectó por DRX la presencia de un pico en 2θ igual a 26° que corresponde a la fase MnOOH en todos los compuestos preparados.

Aunque se realizó una variación en la concentración de surfactante en los experimentos S1, S2 y S3 la composición de las nanopartículas obtenidas no cambió, esto indica que el surfactante no tiene efecto en la composición química de los materiales como era de esperarse, ya que sólo hay interacciones electrostáticas entre la superficie de la micela y los iones Mn^{2+} . De igual forma la relación molar SDS/Mn no tiene efecto en la composición de las nanopartículas, ya que como se mencionó anteriormente el surfactante no influye en la reacción química. Incluso la temperatura de reacción no afectó la composición del material (experimento T1). Mientras la relación molar Mn/OH sea igual a 1.4 y la reacción se lleve a cabo en presencia de O_2 , la fase principal de las nanopartículas será Hausmanita.

Sin embargo, en la literatura existen reportes donde la concentración de iones OH^- varía en forma significativa a la utilizada en el presente trabajo [37, 39-46]. Posiblemente la presencia de oxígeno disuelto en la solución es uno de los factores principales para llevar a cabo la oxidación del hidróxido de manganeso (II) a Hausmanita.

En la literatura se ha señalado que nanopartículas de compuestos de manganeso se oxidan con mayor eficiencia (hasta 30 veces) que los materiales en bulto [96]. Esto posiblemente se debe a que nanopartículas de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ pueden reaccionar más rápido y de forma completa con el O_2 . Por esta razón, las nanopartículas de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ formadas en la superficie de las micelas, reaccionan completamente dando como resultado partículas con una buena cristalinidad.

4.3 Análisis Textural

Las áreas específicas superficiales de los compuestos S1, P1, P3, S3 y T1 presentan valores que van desde los 17 m^2/g hasta los 30 m^2/g , estos valores caen dentro del rango de valores reportados en la literatura [43,97] para nanopartículas con la composición de Hausmanita (Mn_3O_4).

Como las nanopartículas sintetizadas se forman en la superficie de las micelas recubriéndolas por completo, no se forman mesoporos en la estructura de las partículas como se puede confirmar de las isotermas de adsorción y de las imágenes de MET correspondientes. Sin embargo, las partículas al aglomerarse dejan huecos entre ellas, por lo que esto es un tipo de porosidad entre partículas. Esto se puede corroborar de las isotermas de adsorción, donde se observa un incremento pronunciado en la adsorción de N_2 a presiones relativas mayores a 0.8 y en la histéresis generada en la misma región [64].

4.4 Caracterización Electroquímica

4.4.1 Efecto del Tamaño de Partícula en el Comportamiento

Pseudocapacitivo

Los compuestos S1, P1 y P3 presentan la misma composición y la misma nanoestructura de barra, sólo difieren en la longitud de las barras ya que prácticamente presentan el mismo diámetro, incluso el área superficial es muy parecida para los tres compuestos (27, 22 y 17 m²/g respectivamente). Por lo tanto, la única diferencia entre estos compuestos se debe a la relación Longitud/diámetro de las partículas, el cual presenta valores de 4.6, 2.1 y 2.9 para los experimentos S1, P1 y P3 respectivamente.

Los voltamperogramas de los tres compuestos con nanoestructura de barras presentan un comportamiento pseudocapacitivo a velocidades de barrido de 2, 5 y 10 mV/s, y los valores de capacitancia específica son muy similares para los tres compuestos (tabla 10), incluso la disminución de la capacitancia específica al aumentar la velocidad de barrido es similar para los tres compuestos. A pesar de que la relación longitud/diámetro de partículas con nanoestructura de barras tiene un impacto en otras aplicaciones [98,99], en la respuesta pseudocapacitiva no parece tener efecto. Posiblemente se debe a que el área específica de los materiales es prácticamente la misma por lo que podemos esperar el mismo número de sitios activos en los materiales, lo que lleva a la

misma cantidad de carga almacenada. En una revisión realizada por Brousse et al. [112] encontraron para el caso de la birnesita, una respuesta lineal entre el área superficial específica y la capacitancia específica. Esto quiere decir que al mantener la estructura cristalina constante se puede esperar una mayor cantidad de carga almacenada al incrementar el área superficial específica, ya que se incrementan el número de sitios activos accesibles en el material. Esto soporta la observación encontrada en el presente trabajo y razón por la cual la relación longitud/diámetro no afecta al comportamiento pseudocapacitivo.

4.4.2 Efecto de la Nanoestructura en el comportamiento Pseudocapacitivo

Se utilizaron tres tipos de nanoestructuras diferentes: esferas, barras y lamelar, para determinar el efecto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo de los materiales. Todos estos compuestos tienen la misma composición. El área superficial específica de las esferas es de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y el área específica de la fase lamelar es de $24 \text{ m}^2/\text{g}$, muy similares al área que presentan las nanobarras.

Las partículas con una nanoestructura de esferas presentaron una capacitancia de 40 F/g . Sin embargo, sólo presentan comportamiento pseudocapacitivo a velocidades de barrido de 2 y 5 mV/s con una ventana de potencial de 0.7 V . La reducción de la ventana de potencial en comparación a la ventana de potencial encontrada en nanobarras, posiblemente se debe a la presencia de reacciones redox no reversibles. El origen de dichas reacciones no

esta claro, ya que las nanobarras no las presentan. Sin embargo, en la literatura se ha demostrado que las nanoesferas son más reactivas que las nanobarras para el caso de materiales a base de Cu y Au utilizados como catalizadores [100,101]. La razón de la mayor reactividad de las nanoesferas se atribuye a la presencia de una mayor presencia de esquinas y bordes (ver figura 49), los cuales son sitios que presentan una mayor actividad [101] y cuya presencia es necesaria para lograr cristales con una curvatura mayor a la que presentan los cristales perfectos [102]. La mayor actividad de estos sitios posiblemente tenga su origen en los grupos de átomos que se encuentran en dichas regiones con un diferente número de coordinación al que presentan los átomos en el resto de la partícula [102] por lo cual se vuelven más reactivos. Posiblemente, la presencia de estos sitios en las nanoesferas (S2) son los responsables de la reducción de la ventana electroquímica favoreciendo cambios estructurales irreversibles durante el barrido de potencial.

En el caso de la estructura lamelar se observó la menor capacitancia obtenida, la cual fue de 16 F/g y un área superficial de 24m²/g. Una de las posibles razones de la baja capacitancia de este material es que gran parte de su superficie esta ocupada por moléculas de surfactante, las cuales bloquean las capas de óxido que se encuentran “en medio de la estructura de la partícula” evitando el acceso de los iones del electrolito, por lo que el número de sitios activos del material disminuye. De igual forma podemos atribuir la reducción de la ventana de potencial (de 0.6V) a la presencia de esquinas y bordes, los

cuales son sitios que presentan una mayor actividad [101] lo que posiblemente favorece cambios estructurales irreversibles durante el barrido de potencial.

La figura 49 muestra la presencia de las esquinas y bordes de las nanoesferas y de la fase lamelar. El hecho de que las esquinas y bordes no se encuentren en las nanobarras o al menos no tan pronunciados como en el caso de las nanoesferas y la fase lamelar, permite que tengan una mayor ventana de potencial ya que son más estables desde el punto de vista electroquímico. Esto es evidencia del efecto de la nanoestructura en el comportamiento pseudocapacitivo. En el presente trabajo la nanoestructura de los materiales afectó la ventana de potencial, lo cual impacta la energía que puede ser almacenada, ya que a mayor ventana de potencial mayor la energía que almacena un capacitor electroquímico [28,30,37].

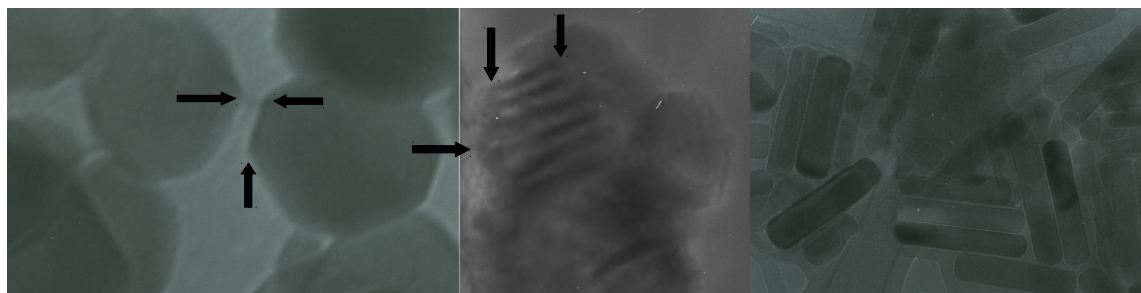


Figura 49. Estructura de las nanoesferas, fase lamelar y nanobarras.

La figura 50a muestra una partícula aproximadamente de 1 nm con una morfología esférica y con la fase cristalina de la Hausmania (Mn_3O_4) y la figura 50b muestra la celda unitaria de la fase Mn_3O_4 . En la figura 50a se señalan con flechas negras los átomos de Mn que tienen un ambiente diferente al resto de

los átomos en la partícula y los cuales posiblemente presentan una reactividad diferente al resto de los átomos en el cristal.

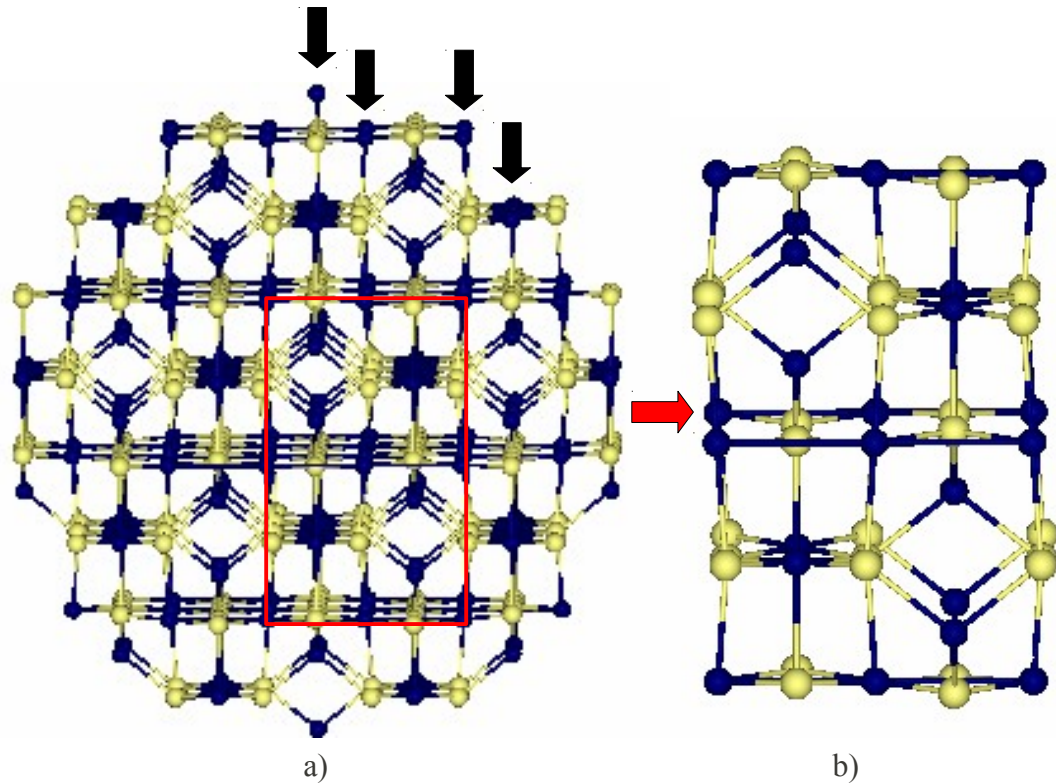


Figura 50. Estructura cristalina de Mn_3O_4 . a) Estructura cristalina para una partícula aproximadamente de 1 nm. b) Celda unitaria de Mn_3O_4 . Las flechas negras indican átomos de Mn con un número de coordinación diferente.

En realidad los átomos de manganeso señalados por las flechas negras tendrían grupos OH o átomos de oxígeno, sin embargo, seguirían siendo sitios con un ambiente muy diferente al resto de los grupos de átomos, los cuales les pueden brindar una diferente reactividad. La figura 50a tiene como propósito mostrar sitios que no son equivalentes en la estructura cristalina, lo que es análogo a los sitios que se encuentran en las nanoesferas y en la fase lamelar preparadas en el presente trabajo.

En uno de los reportes de un óxido de manganeso con la composición de Mn_3O_4 para electrodos en capacitores electroquímicos, el material cambia a Birnesita ($\delta\text{-MnO}_2$) durante los ciclos de carga y descarga, entregando un buen comportamiento pseudocapacitivo con una alta capacitancia específica [40]. En otro reporte el Mn_3O_4 se preparó en forma de películas delgadas presentando una capacitancia de 193 F/g. Sin embargo, los materiales preparados en forma de películas delgadas siempre han presentado mayores capacitancias que los materiales preparados como compositos [103-108], esto dificulta una comparación directa con los materiales aquí presentados. Sin embargo, con respecto al trabajo de Dai y col. [40], ellos reportaron una capacitancia específica de tan sólo 6.5 F/g para el segundo ciclo, capacitancia que se puede atribuir a la fase Mn_3O_4 . En el presente trabajo se encontraron valores que van desde los 16 a 40 F/g (tabla 9), los cuales son superiores a los previamente reportados.

No se encontró una diferencia significativa en la capacitancia específica entre las nanobarras y nanoesferas, con esta composición. Posiblemente porque las áreas superficiales de las partículas son muy similares y a composición constante, la capacitancia se incrementa al incrementarse el área superficial [112]. La fase lamelar no es una nanoestructura conveniente para un material como electrodo en CEs debido a que las bicapas de surfactante impiden el acceso de los electrolitos hacia la superficie activa del material.

Es importante señalar que en la literatura no se encuentra reportado el efecto de una nanoestructura de barras (con los extremos curvados) y de esferas [109-111] en el comportamiento pseudocapacitivo. Tampoco existen reportes del efecto de la nanoestructura para materiales con una composición de Mn_3O_4 en el comportamiento pseudocapacitivo.

4.4.3 Efecto de la Nanoestructura en el Comportamiento Pseudocapacitivo

Durante el Ciclado.

En general para las nanobarras utilizadas en el presente trabajo pierden el comportamiento pseudocapacitivo durante los ciclos de carga y descarga a una velocidad de barrido de 10mV/s (S1, P1 y P3). En todos los compuestos el electrodo se degrada durante el ciclado. Sin embargo, para los compuestos S2 y T1 a una velocidad de barrido de 5 mV/s para los compuestos S2 y T1 con una ventana de potencial de 0.9V (para fines de comparación), las curvas del voltamperograma no se deforman a pesar de la degradación del electrodo.

Esto sugiere que bajo estas condiciones los compuestos S2 y T1 se activan, es decir, mejora su comportamiento pseudocapacitivo. La activación de la Hausmanita como electrodo en capacitores electroquímicos ha sido reportada recientemente por Dai y col. donde su electrodo con una composición de Mn_3O_4 cambia de fase a Birnesita ($\delta-MnO_2$) durante el ciclado [40] y cuyo voltamperograma presenta curvas rectangulares, evidencia de un

comportamiento pseudocapacitivo. Las condiciones utilizadas fueron una velocidad de barrido de 50 mV/s con NaSO₄ 0.2M como electrolito y con una ventana de potencial de 0.9V (0 a 0.9 V vs SCE) y 500 ciclos de carga-descarga. De igual forma Hu y col. [42] reportaron que la fase Mn₃O₄ se activa durante el ciclado utilizando NaSO₄ 1M con una ventana de potencial de 1V (0 a 1 V vs Ag/AgCl) a una velocidad de barrido de 25 mV/s y 200 ciclos de carga y descarga. Estas condiciones de activación son similares a las utilizadas en el presente trabajo. De igual forma se ha reportado recientemente que en experimentos de voltamperometría cíclica con velocidades de barrido altas se han obtenido materiales nanoestructurados de óxidos metálicos [113,114].

Las nanoesferas y la fase lamelar se activaron tan sólo a una velocidad de barrido de 5 mV/s y dentro de los primeros 200 ciclos de carga-descarga (ver figuras 45 y 47 respectivamente). Esto demuestra que no sólo es posible activar el electrodo (la fase Mn₃O₄) a velocidades de barrido altas, también es posible activar el material a velocidades de barrido bajas como 5 mV/s.

El hecho de que las nanoesferas y la fase lamelar se activen a menores velocidades de barrido puede estar relacionado con su mayor reactividad pero sobre todo, por las condiciones en las que se llevaron a cabo los ciclos de carga-descarga, es decir con una ventana de potencial de 0.9 V siendo que sólo soportan una ventana de potencial de 0.7 y 0.6 V respectivamente. Esto ayuda a la activación de estos materiales ya que con ésta ventana de potencial se

favorecen reacciones electroquímicas en el material como muestran los voltamperogramas correspondientes (figura 40 y 41 respectivamente).

En el caso de las nanobarras (S1, P1 y P3) las curvas de los voltamperogramas se desvian del comportamiento ideal indicando una pérdida del comportamiento pseudocapacitivo. La presencia de un precipitado en la celda electroquímica, sugiere la degradación del electrodo y el hecho de la pérdida del comportamiento pseudocapacitivo durante el ciclado indica que el material remanente en el electrodo no se activó a pesar de que las condiciones de la voltamperometría cíclica en el presente trabajo son muy similares a las utilizadas por Hu y col [42].

Por otro lado, las nanobarras al ser más estables electroquímicamente que las nanoesferas y la fase lamelar probablemente requieran de otras condiciones para activar la fase Mn_3O_4 . Por ejemplo, una mayor velocidad de barrido, y/o una ventana de potencial más amplia. Es importante notar que los ciclos de carga-descarga a los que se sometieron a las nanobarras se llevaron a cabo a un potencial de 0.9V. Los reportes de la literatura sobre la activación de la fase Mn_3O_4 como electrodo en CEs utilizaron una ventana de potencial de 1 V [42]. La diferencia en la ventana de potencial utilizada en el presente trabajo y en los reportes de la literatura parece ser una de las claves para favorecer la activación electroquímica del material. Los voltamperogramas reportados de la fase Mn_3O_4 [40,42] antes de la activación electroquímica, muestran curvas con

un comportamiento no pseudocapacitivo y que son muy similares a las curvas presentadas por las nanoesferas y la fase lamelar (figura 40 y 41), es decir, que la ventana de potencial era más amplia de lo que el material soportaba, originando una pérdida del comportamiento pseudocapacitivo. Esto deja claro que además de requerir una velocidad de barrido adecuada, es necesario utilizar una ventana de potencial que permita la generación de reacciones electroquímicas que favorezcan la activación del material. En el caso de las nanoesferas y la fase lamelar esto se cumplió al utilizar una ventana de potencial más amplia de la que soportaban para tener un comportamiento pseudocapacitivo, al igual que en los reportes de la literatura.

Capítulo 5

5. Conclusiones

5.1 Síntesis Dirigida por Micelas.

Se logró controlar la nanoestructura de los materiales utilizando a las micelas como nanomoldes. Cuando la relación molar SDS/Mn presenta valores de por lo menos 1.7, las micelas actúan como nanomoldes. El electrolito (MnCl_2) no afecta las repulsiones electrostáticas de los grupos polares de surfactante, lo que permite controlar la morfología de los materiales a través del control de la morfología de las micelas utilizando diagramas de fase.

Cuando la relación molar SDS/Mn disminuye a 0.8 o menor, es posible reducir las repulsiones electrostáticas de los grupos polares de las micelas induciendo cambios morfológicos en la estructura de la micela, para que finalmente la nueva morfología de la micela sirva de nanomolde y los materiales sean réplicas de las micelas. Si la relación molar de SDS/Mn es igual a 1 es posible obtener mezclas de dos nanoestructuras, por ejemplo esferas y barras,

ya que la cantidad de iones Mn^{+2} no es suficiente para reducir las repulsiones de los grupos polares de todas las micelas presentes en el sistema, por lo que existen dos tipos de micelas en el sistema, es decir dos tipos de nanomoldes y como consecuencia dos tipos de nanoestructuras. Sin embargo, si la concentración de SDS es muy baja (1%) las micelas no podrán cambiar de esféricas a cilíndricas incluso con relaciones molares de SDS/Mn muy bajas (0.08), ya que es necesario que las micelas esféricas crezcan (aumentando el número de moléculas de surfactantes que la forman) y en consecuencia no todas las micelas lograrán cambiar a una morfología cilíndrica.

Al utilizar una temperatura de $25^{\circ}C$ y una relación molar de SDS/Mn igual a 0.8, se obtuvo la fase lamelar, esto implica que la combinación de temperatura y concentración de SDS y $MnCl_2$ permite modular la morfología de las micelas y por lo tanto la morfología de los materiales.

Es importante mencionar que el control de la nanoestructura de las micelas se lleva a cabo gracias a que las reacciones inorgánicas suceden en la superficie de la micela, es por esto que al controlar la morfología de la micela los materiales presentan nanoestructuras que son réplicas de las micelas. Otro punto a recalcar es que todas las transiciones que presentan las morfologías de las micelas obedecen a las transiciones predichas por el factor estructura.

La presente metodología se puede aplicar en la síntesis de otros óxidos de

metales, no metales, sulfuros etc, en principio de cualquier material inorgánico y orgánico.

5.2 Síntesis y Caracterización de Hausmanita (Mn_3O_4)

La preparación de Mn_3O_4 se logró por medio de una precipitación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ para su posterior oxidación a Mn_3O_4 debido a la presencia del O_2 . Sin embargo la presencia de MnOOH se encontró en todos los compuestos preparados. La buena cristalinidad que presentan todas las partículas se debió a que nanopartículas de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se oxidan eficientemente en la presencia de O_2 . El hecho de que todos los materiales preparados muestren la misma fase, nos indica que la concentración de SDS no influyen en la síntesis, esto es razonable, ya que solamente existen interacciones electrostáticas entre el surfactante y MnCl_2 .

Los valores del área superficial específica obtenida para los compuestos sintetizados, caen dentro del rango reportado en la literatura. La ausencia de poros en las partículas nos indica que el recubrimiento del material sobre las micelas es completo. Las isothermas de adsorción indican la presencia de una porosidad entre las partículas.

5.3 Caracterización Electroquímica.

Gracias a que la composición de los materiales sintetizados es prácticamente la misma y que el área superficial también lo es, se logró evaluar el comportamiento pseudocapacitivo en función del tamaño de partículas y de la nanoestructura del material. El comportamiento pseudocapacitivo no es afectado por la relación longitud/diámetro de las nanobarras. A pesar de que dicha relación afecta el comportamiento de los materiales en otras aplicaciones, en los estudios de CEs no se ha reportado cual es la influencia de ésta relación en el comportamiento capacitivo.

En el presente trabajo se demostró que la nanoestructura de los materiales afecta el comportamiento pseudocapacitivo. La ventana de potencial para las nanoesferas y la fase lamelar es menor a la presentada por las nanobarras debido a que presentan sitios con una mayor actividad, los cuales no están presentes en las nanobarras.

La capacitancia específica determinada es muy similar para los compuestos sintetizados. No hay una diferencia significativa en la capacitancia específica entre las nanobarras y nanoesferas con esta composición. La fase lamelar presentó la menor capacitancia específica debido a que las bicapas de surfactante impiden el acceso de los electrolitos hacia la superficie activa del material, por lo que ésta nanoestructura no es conveniente para un material como electrodo en CEs.

La respuesta capacitiva de los materiales frente al ciclado no mostró un buen comportamiento, ya que en todos los casos el material se disuelve conforme aumenta el número de ciclos, esto indica que la Hausmanita no es un buen material como electrodo en CEs. Sin embargo, los voltamperogramas en función del número de ciclos de las nanoesferas y la fase lamelar muestran que dichos materiales se activan durante el ciclado, es decir mejoran su comportamiento pseudocapacitivo. De acuerdo a reportes de la literatura y con los resultados obtenidos en el presente trabajo, para activar electroquímicamente a los materiales como electrodos en capacitores electroquímicos, es importante la ventana de potencial y la velocidad de barrido aplicadas.

6. Bibliografia

1. Hupp T.J., Schatz C.G., Bailey C. R., Hao E. Li S. Synthesis and Optical Properties of Branched Gold Nanocrystals. *Nano Letters*, 4 (2004) 327-330.
2. Murphy J. C, Gearheart L., Jana R. N. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *Journal of Physical. Chemistry. B*, 105 (2001) 4065-4067.
3. Rahul P. Bagwe and Kartic C. Khilar. Effects of the Intermicellar Exchange Rate and Cations on the Size of Silver Chloride Nanoparticles Formed in Reverse Micelles of AOT. *Langmuir*. 13 (1997) 6432-6438.
4. Qi L., Ma J., Cheng H., and Zhao Z. Reverse Micelle Based Formation of BaCO₃ Nanowires. *Journal of Physical Chemistry B*. 101 (1997) 3460-3463.
5. Mann S., Walsh D. Chemical Synthesis of Microskeletal Calcium Phosphate in Bicontinuous Microemulsions. *Chemistry Materials*. 8 (1996) 1944-1953.
6. Fendler H.J., Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry. *Chemical Reviews*. 78 (1987) 852-878.
7. M. Winter, R. J. Brod. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4245-4269.
8. Wang X., Yang Y., Zheng Z., Han Q., Zhu J., Sheng C., Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO₂ via facile Quick-Precipitation Procedure and its Electrochemical Properties. *Crystal Growth & Design*. 9 (2009) 4356-4361.
9. Lu W., Ni J., Zhang L., Yue B., Shang X., Lv Y. Low-Temperature Synthesis of Monodisperse 3D Manganese Oxide Nanoflowers and Their Pseudocapacitance Properties. *Journal of Physical Chemistry*. 113 (2009) 54-60.
10. Ma Y., Wang L., Wang D., Zhang X., Yu P. Shape-Controlled Synthesis of 3D Hierarchical MnO₂ Nanostructures for Electrochemical Supercapacitors. *Crystal Growth & Design*. 9 (2009) 528-533.

11. Maron SH, Lando JB. "Fisicoquímica Fundamental". Editorial Limusa. Primera Edición. 1978.
11. Lucio Porto R. Síntesis de Materiales Nanoestructurados Dirigida por Micelas para uso Potencial como Electrodo en Capacitores Electroquímicos. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2007.
12. Dennis M. Vriezema, Marta Comellas Aragone`s, Johannes A. A. W. Elemans, Jeroen J. L. M. Cornelissen, Alan E. Rowan, and Roeland J. M. Nolte. "Self-Assembled Nanoreactors." *Chemical Reviews*. 105 (2005) 1445-1489.
13. Wei-Qiang Han and Alex Zettl. "Functionalized Boron Nitride Nanotubes with a Stannic Oxide Coating: A Novel Chemical Route to Full Coverage." *Journal of American Chemical Society*. 125 (2003) 2062-2063.
14. R. Nagarajan. Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail. *Langmuir*. 18 (2002) 31-38.
15. Porter M.R. "Handbook of Surfactants" Editorial Blackie academic & Professional. Segunda Edición. 1994.
16. Missel P.J., Mazer N.A., Carey M.C., Benedeck G.B. Influence of Alkali-Metal Counterion Identity on the Sphere-to-Rod Transition in Alkyl Sulfate Micelles. *Journal of Physical Chemistry*. 83 (1989) 8354-8366.
17. Subramanian V., Ducker W. A., Counterion Effects on Adsorbed Micellar Shape: Experimental Study of the Role of Polarizability and Charge. *Langmuir*. 16 (2000) 4447-4454.
18. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C. T-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. *Journal of American Chemical Society*. 114 (1992) 10834-10843.
19. Stucky G.D., Margolese D.I., Huo Q. Surfactant Control of Phases in the Synthesis Mesoporous Silica-Based Material. *Chemistry of Materials*. 8 (1996) 1147-1160.
20. Du G., Wu C., Zhang R. Y., Xie Y., Xiong Y. *Journal of Materials Chemistry*. 12 (2002) 3712-3716
21. F. C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, M. Nath. *Applied Physics Letters*. 78 (2001) 1853.
22. Jing-Jong Shyue† and Mark R. De Guire. *Journal of American Chemistry Society*. 127 (2005) 12736-12742.
23. Tianyou Peng, Akira Hasegawa, Jianrong Qiu, and Kazuyuki Hirao. *Chemistry Materials*. 15 (2003) 2011-2016.
24. Ma C., Wang Y., Sun X., Li H. Preparation of Nanocrystalline Metal Oxide Powders with the Surfactant-Mediated Method. *Inorganic Chemistry Communications*. 5 (2002) 751-755.
25. Hyeon T., Lee S., Park J., Chung Y. Na H. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size Selection Process. *Journal of American Chemical Society*.

Society. 123 (2001) 12798-12801.

26. Gibot P., Laffont L. Hydrophilic and Hydrophobic Nano-sized Mn_3O_4 Particles. *Journal of Solid State Chemistry*. 180 (2007) 695-701.
27. Kalakodimi Rajendra Prasad, Kazumichi Koga,[†] and Norio Miura. "Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors." *Chem. Mater.* 16 (2004) 1845-1847.
28. A. Burke. "Ultracapacitors: Why, How, and Where is the Technology." *Journal of Power Sources* 91 (2000) 37–50.
29. Tsai W., Chang J.K. Material Characterization and Electrochemical Performance of Hydrous Manganese Oxide Electrodes for Use in Electrochemical Pseudocapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 150, (2003) A1333-A1338.
30. K. Shukla, S. Sampath and K. Vijayamohan. "Electrochemical Supercapacitors: Energy Storage Beyond Batteries." *Current Science*. 79 (2000) 1656-1661.
31. M. Winter, R. J. Brod. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4245-4269.
32. Ravinder N. Reddy, Ramana G. Reddy. "Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO_2 electrochemical capacitor electrode material." *Journal of Power Sources* 132 (2004) 315–320.
33. Lin Cao, Mei Lu, and Hu-Lin Liz.. "Preparation of Mesoporous Nanocrystalline Co_3O_4 and Its Applicability of Porosity to the Formation of Electrochemical Capacitance." *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) A871-A875.
34. V. Subramanian, Hongwei Zhu, Robert Vajtai, P. M. Ajayan,[‡] and Bingqing Wei. "Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO_2 Nanostructures" *Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 20207-20214.
35. Mathieu Toupin, Thierry Brousse, and Daniel Bélanger. "Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide." *Chemistry Materials*. 14 (2002) 3946-3952.
36. Wataru Sugimoto, Hideki Iwata, Katsunori Yokoshima, Yasushi Murakami, and Yoshio Takasu. "Proton and Electron Conductivity in Hydrous Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance." *Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 109, 7330-7338.
37. Vazquez-Olmos A., Redón R., Fernández-Osorio A.L., Sniger J.M. Room-Temperature Synthesis of Mn_3O_4 Nanorods. *Applied Physics*. A81 (2005) 1131-1134.
38. Pike J., Hanson J., Zhang L., Chan S.W. Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite (Mn_3O_4). *Chemistry Materials*. 19 (2007) 5609-5616.
39. Apte S.K., Naik S.D, Sonawane R.S., Kale B.B., Pavaskar N., Mandale A.B., das B.K. Nanosize Mn_3O_4 (Hausmannite) by Microwave Irradiation Method. *Materials Research Bulletin*. 41 (2006) 647-654.

40. Dai Y., Wang K., Xie J. From Spinel Mn_3O_4 to Layered Nanoarchitectures Using Electrochemical Cycling and the Distinctive Pseudocapacitor Behavior. *Applied Physics Letters*. 90 (2007) 104102-104102-3.
41. Dubal D.P., Dhawale D.S, Salunkhe R.R., Pawar S.M., Fulari V.J., Lokhande C.D. A Novel Chemical Synthesis of Interlocked Cubes of Hausmannite Mn_3O_4 thin Films for Supercapacitor Application. *J. Alloys and Compounds*. 484 (2009) 218-221.
42. Mu J., Gu Z., Sun H., Wei Q. Low Temperature Synthesis of Mn_3O_4 Nanoparticles Using Starch as Capping Agent. *Journal of Dispersion science and Technology*. 27 (2006) 307-309.
43. Bousquet-Berthelin C., Stuerger D. Flash Microwave Synthesis of Mn_3O_4 -Hausmannite Nanoparticles. *Journal of Materials Science*. 40 (2005) 253-255.
44. Kumar V.G., Aurbuch D., Gedanken A. A comparison Between Hot-Hydrolysis and Sonolysis of Various Mn(II) Salts. *Ultrasonics Sonochemistry*. 10 (2003) 17-23.
45. Gorbenko O. Y., Graboy I.E., Amelichev V.A., Bosak A.A., Kaul A.R., Güttler B., Svetchnikov V.L., Zandbergen H.W. The Structure and Properties of Mn_3O_4 Thin Films Grown by MOCVD. *Solid State Chemistry*. 124 (2002) 15-20.
46. Chen Z.W., Lai J.K.L., Shek C.H. Nucleation Site and Mechanism Leading to Growth of Bulk-Quantity Mn_3O_4 Nanorods. *Applied Physics Letters*. 86 (2005) 181911.
47. Luzzati V., Reiss-Husson F. The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques. *Journal of Physical Chemistry*. 68 (1964) 3504-3511.
48. Shackelford J.F. "Ciencia de Materiales para Ingenieros". Tercera Edición. Editorial Pearson Educación. 1995.
49. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. "Análisis Instrumental" Quinta Edición. Editorial Mc Graw Hill. 1992.
50. Luo J., Zhang Q., Suib S. L. Mechanistic and Kinetic Studies of Crystallization of Birnessite. *Inorganic Chemistry*. 39 (2000) 741-747.
51. Orr C. Webb P.A. "Analytical Methods in Fine Partile Technology" Micromeritics. 1197.
52. Teller E., Emmett P.H., Brunauer S. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of American Chemical Society*. 60 (1938) 309-319.
53. Halenda P.P., Joyner L.G., Barreto E.P. "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". *Journal of American Chemical Society*. 73 (1951) 373-380.
54. Mabbott G.A. "An Introduction to Cyclic Voltammetry". *Journal of Chemical education*. 60 (1983) 697-701.
55. Nelly M.J., Petersern R.A., O'Connell K.M., Evans D.H. "Cyclic Voltammetry". *Journal of Chemical Education*. 60 (1983) 290-292.
56. Heineman W.R., Kissinger P.T. "Cyclic Voltammetry" *Journal of Chemical Education*. 60

(1983) 702-706.

57. Zhang Y. C., Qiao T., Hu X. Y. Preparation of Mn_3O_4 Nanocrystallites by low-Temperature Solvothermal Treatment of γ - $MnOOH$ Nanowires. *Journal of Solid State Chemistry*. 177 (2004) 4093-4097.
58. Yang R., Wang Z., Dai L., Chen L. Synthesis and Characterization of Single-Crystalline Nanorods of α - MnO_2 and γ - $MnOOH$. *Materials Chemistry and Physics*. 93 (2005) 149-153.
59. V. Luca, J. N. Watson, M. Ruschena, R. B. Knott. Anionic Surfactant Templated Titanium Oxide Mesophase: Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation. *Chem. Mater*. 18 (2006) 1156-1168.
60. R.G Snyder, H.L Strauss. C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long Disordered Chains. *Journal of Physical Chemistry*. 86 (1982) 5145-5150.
61. Cai J., Liu J., Willis W., Suib S. Framework Doping of Iron in Tunnel Structure Cryptomelane. *Chemistry of Materials*. 13 (2001) 2413-2422.
62. Zong-huai Liu, Kenta Ooi. Preparation and Alkali-Metal ion Extraction/Insertion reactions with Nanofibrous Manganese Oxide Having 2X 4 Tunnel Structure. *Chemistry of Materials*. 15 (2003) 3696-3703.
63. Youcun Chen, Yuanguang Zhang, Qi-Zhi Yao, Gen-Tao Zhou, Shengquan Fu, Hai Fan. Formation of α - Mn_2O_3 Nanorods via Hydrothermal-assisted Cleavage- Decomposition Mechanism. *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 218-1223.
64. Montes M., Frías D., Nousir S., Barrio I., López T., Centeno M.A., Odriozola J.A. Synthesis and Characterization of Cryptomelane- and Birnessite-type Oxides: Precursor Effect. *Materials Characterization* 58 (2007) 776-781.
65. Machefaux E., Brousse T., Bélanger D., Guyomard D. Supercapacitor Behavior of New Substituted Manganese Dioxides. *Journal of Power sources* 165 (2007) 651-655.
66. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/ Plenum Publishers. New York. 1999.
67. Simon P., Gogotsi Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials*. 7 (2008) 845-854.
68. Jayalaskhmi M., Balasubramanian K. Simple Capacitors to Supercapacitors- An Overview. *International Journal of Electrochemical Science*. 3 (2008) 1196-1217.
69. Bélanger D., Brousse T., Toupin M. Influence of Microstructure on Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chemistry of Materials*. 14 (2002) 3946-3952.
70. Reddy R.G., Reddy R. Synthesis and Electrochemical Characterization of Amorphous MnO_2 Electrochemical Capacitor Electrode Material. *Journal of Power Sources*. 132 (2004) 315-320.
71. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chemical Materials*. 14, (2002) 3946-

3952.

72. Subramanian V., Zhu H., Vajtai R., Ajayan P. M., Wei B. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 20207-20214.

73. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. 16 (2004) 3184-3190.

74. Jiang J., Kucernak A. Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization. *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 2381-2386.

75. Hao E., Bailey R. C., Schatz G. C., Hupp J. T., Li S. Synthesis and Optical Properties of Branched Gold Nanoparticles. 4 (2004) 327-330.

76. Leontidis E., Orphanou M., Kyprianidou-Leodidou T., Krumeich F., Caseri W. Composite Nanotubes Formed by Self-Assembly of PbS Nanoparticles. 3 (2003) 569-572.

77. Jana N., Gearheart L., Murphy C. J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods.

78. Peng Z. A., Peng X. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. *Journal of American Chemistry Society*. 123 (2001) 1389-1395.

79. Sun X., Ma, C., Wang Y., Li H. Preparation and Characterization of MnOOH and β-MnO₂ Whiskers. 5 (2002) 747-750.

80. Sun X., Kong X., Wang Y., Ma C., Cui F., Li H. Formation of Manganite Fibers Under the Directing of Cationic surfactant. *Materials Science and Engineering C*. 26 (2006) 653-656.

81. Wu J., Zhang H., Ma X., Li J., Sun F., Du N., Yang D. Synthesis and Characterization of Single Crystalline MnOOH and MnO₂ Nanorods by Means of the Hydrothermal Process Assisted with CTAB. *Materials Letters*. 60 (2006) 3895-3898.

82. Qi L, Ma J., Cheng H., Zhao Z. Reverse Micelle Based Formation BaCO₃ Nanowires. *Journal of Physical Chemistry B*. 101 (1997) 3460-3463.

83. Yang X., Wu Q., Li L., Ding Y., Zhang G. Controlled Synthesis of the Semiconductor CdS Quasi-nanospheres, Nanowires and Nanotubes by the Reverse Micelle Systems with Different Surfactants. *Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 264 (2005) 172-178.

84. Zhang C., Shen E., Wang E., Kang Z., Gao L., Hu C., Xu L. One-Step Solvothermal Synthesis of high Ordered BaWO₄ and BaMoO₄ Nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*. 96 (2006) 240-243.

85. Charinpanitkul T., Chanagul A., Dutta J., Rungsardthong U., Tanthapanichakoon W. *Science and Technology of Advanced Materials*. 6 (2005) 266-271.

86. Israelachvili J. *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press. Second edition. New York, USA. 1991.

87. Evans D. F., Wennerström H. *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, biology, and Technology Meet*. Wiley-VCH. Second Edition. USA. 1999.

88. Laughlin R. G. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*. Academic Press. London 1996.
89. R. Nagarajan. Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail. *Langmuir*. 18 (2002) 31-38.
90. Lebedeva N. V., Shahine A., Bales B. L. Aggregation Number-Based Degrees of Counterion Dissociation in Sodium n-Alkyl Sulfate Micelles. *Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 19806-19816.
91. Surfactant- and Salt-Induced Growth of Normal Sodium Alkyl Sulfate Micelles Well Above Their Critical Micelle Concentrations. *Journal Physical Chemistry B*. 104 (2000) 2260-2264.
92. Growth of Cationic Micelles in the Presence of Organic Additives. *Langmuir*. 16 (2000) 7187-7191.
93. Missel P. J., Mazer N. A., Benedeck G. B., Young C. Y. Thermodynamic Analysis of the Growth of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles. *Journal of Physical Chemistry*. 84 (1980) 1044-1057.
94. Yan Y., Xiong W., Li X., Lu T., Huang J., Li Z., Fu H. *Journal of Physical Chemistry B*. 111 (2007) 2225-2230.
95. Han K. H., Lee E., Kim J. S., Cho B. K. An Extraordinary Cylinder-to-Cylinder Transition in the Aqueous Assemblies of Fluorescently Labeled Rod-Coil Amphiphiles. *Journal of American Chemical Society*.
96. Olmos A., Redón R., Zamora E. M., Leal F. M., Osorio A. L. F., Saniger J. M., Structural and Magnetic Study of Mn₃O₄ Nanoparticles. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10 (2005) 362-366.
97. Gillot B., Guendouzi M., Laarj M. Particle Size Effects on the Oxidation-Reduction Behavior of Mn₃O₄ Hausmannite. *Materials Chemistry and Physics*. 70 (2001) 54-60.
98. Qian X., Liu H., Guo Y., Song Y., Li Y. Effect of Aspect Ratio on Field Emission Properties of ZnO Nanorod Arrays. *Nanoscale Research Letters*. 3 (2008) 303-307.
99. Eustis S., El-Sayed M. A. The Aspect Ratio Dependence of the Fluorescence of Gold Nanorods: An Experimental and Theoretical Study. *Materials Research Society*.
100. Patra A.K., Dutta A., Bhaumik A. Cu Nanorods and Nanospheres and their Excellent Catalytic Activity in Chemoselective Reduction of Nitrobenzenes. *Catalysis Communications*. 11 (2010) 651-655.
101. Kundu S., Lau S., Liang H. Shape-Controlled Catalysis by Cetyltrimethylammonium Bromide Terminated Gold Nanospheres, Nanorods and Nanoprimers. *Journal of Physical Chemistry*. 113 (2009) 5150-5156.
102. Ozin G.A., Arsenault A.C. *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials*. Editorial RSC Publishing. Primera Edición. 2005.
103. Nakayama M., Tanaka A., Sato Y., Tonosaki T., Ogura K. Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties. *Langmuir*. 21 (2005) 5907-5913.

104. Hu C. C., Tsou T. W. Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition. *Electrochemistry Communications*. 4 (2002) 105-109.
105. Chang J. K., Tsai W. T. Microstructure and Pseudocapacitive Performance of Anodically Deposited Manganese Oxides with Various Heat-Treatments. *Journal of the Electrochemical Society*. 152 (2005) A2063-A2068.
106. Cao L., Lu M., Li H. L. Preparation of Mesoporous Nanocrystalline CO_3O_4 and Its applicability of Porosity to the Formation of Electrochemical Capacitance. *Journal of the Electrochemical Society*. 152 (2005) A871-A875.
107. Pang S., 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*. 147 (2000) 444-450.
108. Chang J. K., Tsai W. T. Material Characterization and Electrochemical Performance of Hydrous Manganese Oxide electrodes for the Use in Electrochemical Pseudocapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 150 (2003) A1333-A1338.
109. Wang X., Yang Y., Zheng Z., Han Q., Zhu J., Sheng C., Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO_2 via facile Quick-Precipitation Procedure and its electrochemical Properties. *Crystal Growth & Design*. 9 (2009) 4356-4361.
110. Lu W., Ni J., Zhang L., Yue B., Shang X., Lv Y. Low-Temperature Synthesis of Monodisperse 3D manganese Oxide Nanoflowers and Their Pseudocapacitance Properties. *Journal of Physical Chemistry*. 113 (2009) 54-60.
111. Ma Y., Wang L., Wang D., Zhang X., Yu P. Shape-Controlled Synthesis of 3D Hierarchical MnO_2 Nanostructures for Electrochemical Supercapacitors. *Crystal Growth & Design*. 9 (2009) 528-533.
112. Brousse T., Toupin M., Dugas R., Athoüel L., Crosnier O., Bélanger D. Crystalline MnO_2 as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 153 (2006) A2171-A2180.
113. Prasad K. R., Miura N. *Applied Physics Letters*. 85 (2004) 85.
114. Prasad K. R., Koga K., Miura N. Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode for Redox Supercapacitors. *Material Chemistry Materials*. 16 (2004) 1845-1847.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Raúl Lucio Porto

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis:

CONTROL DE LA SÍNTESIS DIRIGIDA POR MICELAS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOESCTRUCTURAS DE ÓXIDOS DE MANGANESO CON USO POTENCIAL EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

Campo de Estudio: Química de los Materiales

Biografía:

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

Educación

Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido: Maestro en Ciencias con orientación en química de los materiales en diciembre de 2007.

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

Experiencia Profesional

Maestro de la Universidad Autónoma de Nuevo León, desde 2007. Asistente de investigación en el laboratorio de materiales I y II de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL desde el 2005.