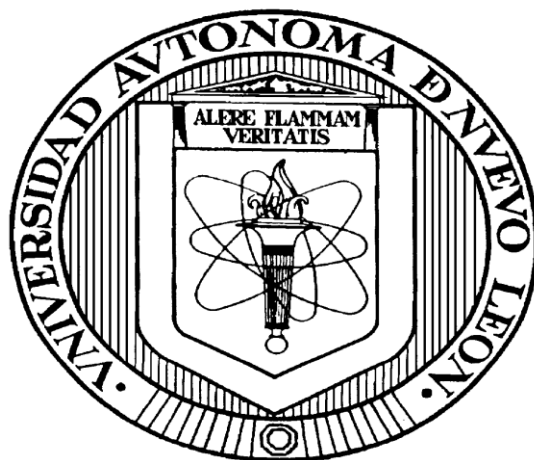


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE MANGANESO Y VANADIO, VÍA
PLANTILLAS DE POLÍMEROS NATURALES PARA ELECTRODOS EN
UN CAPACITOR ELECTROQUÍMICO**

Por

MIGUEL ÁNGEL VELASCO SOTO

**Como requisito para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

JUNIO, 2011

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios el haberme permitido concluir esta interesante investigación a lo largo de dos años.

A mis Padres y hermanas, que los quiero mucho, por siempre haber estado ahí, cuando los necesitaba y que me han ayudado a crecer.

Al Dr. Luis Carlos Torres González por haber supervisado, dado consejo para sacar el trabajo adelante y por otros temas de la vida.

Al Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes, por haberme dejado usar las instalaciones del laboratorio de Materiales II y por darme consejos experimentales

Al M.C. Salvador Ibarra Treviño por haber proveído de tantos consejos experimentales, por su paciencia, dedicación y porque no me dejó caer en los momentos de desesperación.

A mi comité tutorial conformado por el Dr. Tomás C. Hernández García, Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes y la Dra. Idalia Gómez de la Fuente, por haber sugerido muchas cosas que sirvieron para enriquecer este trabajo.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de materiales II: L.Q.I. Rubí Hernández, L.Q.I. Alí Huerta, M.C. Salvador Ibarra y M.C. Nora García, por todas las experiencias que vivimos y compartimos juntos.

A mis amigos del alma: L.Q.I. Netzahualpille Hernández y L.Q.I. Isaen Dzul, por haberme conocido mejor que ninguna otra persona y por dejarme compartir el tiempo con ustedes.

A CONACyT por haberme dado la facilidad de estudiar la maestría en ciencias de los materiales.

RESUMEN

Miguel Ángel Velasco Soto

Fecha de Graduación: Julio, 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE MANGANESO Y VANADIO, VÍA PLANTILLAS DE POLÍMEROS NATURALES PARA ELECTRODOS EN UN CAPACITOR ELECTROQUÍMICO

Número de páginas:

Candidato para el grado de

Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Materiales para almacenamiento y conversión de energía

Propósito y Método del Estudio: En el presente trabajo se estudió el efecto de polímeros naturales como el almidón y el alginato sobre la síntesis de óxidos de manganeso y vanadio, con la finalidad de modificar las propiedades texturales de los óxidos de manera favorable para su posible aplicación como electrodos en un capacitor electroquímico. Para la síntesis de óxido de manganeso se empleó un método sol-gel de reducción del permanganato de potasio (KMnO_4) con glucosa. En la síntesis del óxido de vanadio se empleó un método sol-gel de intercambio iónico del vanadato de sodio (NaVO_3) con una resina de intercambio. Los productos se caracterizaron mediante espectrofotometría de infrarrojo (IR) para mostrar la ausencia de restos de polímero en el óxido; difracción de rayos X de polvos (DRX) para la presencia de las fases de los óxidos; microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar cambios morfológicos y la adsorción de nitrógeno para evaluar las propiedades texturales. Finalmente, el desempeño como electrodo de capacitor electroquímico se evaluó mediante las técnicas de voltametría cíclica y de ciclado por carga-descarga a corriente constante.

Contribuciones y Conclusiones: Se preparó la birnesita de MnO_2 en presencia de almidón 2%, con área específica de ($33\text{m}^2/\text{g}$) obteniendo una capacitancia de 181 F/g ambos resultados superiores en comparación con el óxido sintetizado en ausencia de polímero natural que lo mantiene como un material con potencial como electrodo en un capacitor electroquímico. En el caso del óxido de vanadio se obtuvo un incremento de su área específica con polímeros. Sin embargo, no se presenta una relación directa entre el incremento de área y la capacitancia. El tipo de síntesis de la Schcherbainita de vanadio con polímero requirió una temperatura de calcinado que disminuyó su capacitancia. Finalmente, se preparó xerogel amorfo con aceptable capacitancia aunque con un comportamiento al ciclado por carga-descarga con mínimo potencial como candidato para un capacitor electroquímico.

FIRMA DEL ASESOR: Dr. Luis Carlos Torres González

ÍNDICE DE CONTENIDO

Tema	Página
1 Introducción	1
1.1 Introducción.....	1
1.1.1 MnO_2 como Material para Electrodo.....	7
1.1.2 V_2O_5 como Material para Electrodo.....	8
1.1.3 Bioplantillas.....	9
1.1.3.1 Monosacáridos.....	9
1.2 Antecedentes de Preparación de Óxidos de Manganeso, Vanadio y Plantillas	12
1.2.1 Síntesis de Óxidos de Manganeso.....	12
1.2.2 Síntesis de Óxido de Vanadio.....	17
1.2.3 Síntesis de Óxidos Auxiliados por Plantillas.....	19
1.3 Aportación Científica.....	20
1.4 Hipótesis.....	20
1.5 Objetivo General.....	20
1.5.1 Objetivos Específicos.....	20
2 Metodología	22
2.1 Metodología General.....	22
2.1.1 Síntesis de MnO_2 Birnesita sin Polímero.....	23
2.1.2 Síntesis de MnO_2 Birnesita con polímero.....	23
2.1.3 Síntesis de V_2O_5 sin Polímero.....	23

2.1.4	Síntesis de V_2O_5 con polímero.....	24
2.1.5.....	Preparación de electrodo.....	24
2.2	Caracterizaciones de los Óxidos Preparados.....	25
2.2.1	Caracterización Estructural.....	25
2.2.2	Análisis Textural.....	25
2.2.3	Análisis Térmicos.....	26
2.2.4	Espectroscopia de Infrarrojo.....	26
2.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido.....	27
2.2.6	Evaluación de Capacitancia Mediante Voltametría Cíclica.	27
2.2.7	Evaluación de Capacitancia Mediante el Estudio de la Carga- Descarga a Corriente Constante.....	28
3	Resultados y Discusión.....	29
3.1	Difracción de Rayos X.....	28
3.1.1	Difractograma de MnO_2	29
3.1.2	Difractogramas de V_2O_5	31
3.1.2.1	Difractogramas para el Híbrido V_2O_5 -polímero.....	34
3.2	Análisis Térmicos.....	34
3.2.1	Análisis Térmicos Birnesita.....	34
3.2.1.1	Análisis térmicos de xerogel Birnesita-Almidón.....	36
3.2.1.2	Análisis térmicos xerogel Birnesita-Alginato.....	37
3.2.2	Análisis térmicos V_2O_5	38
3.3	Espectroscopia Infrarroja.....	40
3.3.1	Espectro IR de Polímeros Naturales.....	40
3.3.2	Espectro IR de MnO_2	43

3.3.3	Espectro de V_2O_5 (extraído con agua).....	44
3.4	Análisis Textural.....	45
3.4.1	Análisis Textural de MnO_2	45
3.4.2	Análisis Textural de V_2O_5	52
3.5	Microscopia Electrónica de Barrido.....	53
3.5.1	Micrografías de MnO_2	53
4	Evaluación de las Capacitancias del MnO_2 y del V_2O_5 Mediante Voltametría Cíclica.....	57
4.1	Comportamiento de la Capacitancia del MnO_2 a Diferentes Velocidades de Barrido.....	57
4.2	Comportamiento a velocidad de barrido de V_2O_5	78
5	Comportamiento de la Capacitancia de los Electrodoes en Ciclos de Carga-Descarga a Corriente Constante.....	96
5.1	Estudio de la estabilidad de electrodoes mediante ciclado carga-descarga a corriente constante.....	96
5.2	Ciclado carga-descarga de V_2O_5	99
5.3	Comparación de las Capacitancias Estimadas por Voltametría Cíclica y la Obtenida por Ciclos de Carga-Descarga.....	102
5.3.1	MnO_2	102
5.3.2	V_2O_5	104
6	Conclusiones.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Tema	Página
Figura 1. Gráfico de Ragone.....	2
Figura 2. Estructura tipo birnesita.....	8
Figura 3. Estructura cristalina de V_2O_5	9
Figura 4. Estructura del Almidón.....	10
Figura 5. Estructura del Alginato.....	10
Figura 6. Procedimiento general para la síntesis de los óxidos.....	22
Figura 7. Difractograma de la birnesita sintetizada por sol-gel calcinada a 400 °C.....	29
Figura 8. Difractograma de birnesita a partir de plantillas de almidón o de alginato y calcinada a 400 °C.....	30
Figura 9. Difractograma para V_2O_5 calcinado a 500 °C en presencia de alginato o de almidón.....	31
Figura 10. Difractograma para xerogelgel en ausencia de plantilla.....	32
Figura 11. Difractograma para el xerogel de V_2O_5 con almidón extraído con agua.....	33
Figura 12. Difractograma para el xerogel de V_2O_5 con alginato extraído con agua.....	33
Figura 13. Comparación del desplazamiento de plano (001) para una muestra de V_2O_5 gel (izquierda) y V_2O_5 (derecha) híbrido.....	34
Figura 14. Termograma típico de los eventos para la birnesita calentada a 10 °C/min.....	36
Figura 15. Termograma de calentamiento del xerogel que contiene almidón a 5°C/min.....	37
Figura 16. Termograma de calentamiento del xerogel que contiene alginato a 5°C/min.....	38
Figura 17. Análisis térmico para xerogeles de V_2O_5 con alginato, almidón (extraído con agua) y el gel en ausencia de polímero natural.....	39

Figura 18. Análisis térmico para V_2O_5 calcinado a 500 °C.....	40
Figura 19. Espectro IR del almidón.....	41
Figura 20 Espectro IR del alginato.....	42
Figura 21 Espectro de IR para las birnesitas sol-gel, obtenidas tanto en presencia como en ausencia de polímeros naturales.....	43
Figura 22 Espectro IR de gel de óxido de vanadio, después de extracción con agua, tanto para ausencia como presencia de polímeros naturales..	44
Figura 23. Distribución de tamaño de poro para óxido de Manganeso calcinado a 400 °C.....	46
Figura 24. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso con almidón, calcinado a 400 °C.....	47
Figura 25. Distribución de tamaño de poro para óxido de Manganeso con almidón al 2% calcinado a 400 °C.....	48
Figura 26. Distribución de tamaño de poro para óxido de Manganeso con alginato calcinado a 400 °C.....	49
Figura 27. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso calcinado a 500 °C.....	50
Figura 28. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso en presencia de almidón al 1% calcinado a 500 °C.....	51
Figura 29. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso con alginato calcinado a 500 °C.....	52
Figura 30. Microscopía de MnO_2 birnesita calcinada a 400 °C por 2 horas..	53
Figura 31. Microscopía de MnO_2 calcinado a 400 °C en presencia de almidón 1%.....	54
Figura 32 Microscopía electrónica de MnO_2 con alginato 1% calcinado a 400 °C.....	55
Figura 33. Micrografía de birnesita sol-gel calcinada en ausencia de polímero a 500 °C por 2 horas.....	56
Figura 34. Capacitancia mediante voltametría cíclica de MnO_2 calcinado a 400 °C.....	58

Figura 35. a) Carga externa. b) Carga total para MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de polímero natural.....	60
Figura 36. Capacitancia mediante voltametría cíclica de MnO_2 en presencia de almidón 1% calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$	61
Figura 37. a) carga externa. b) carga total para MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de almidón 1%.....	62
Figura 38. Capacitancia mediante voltametría cíclica de MnO_2 en presencia de almidón 2% calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$	64
Figura 39 . a) Carga externa. b) Carga total para MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de almidón 2%.....	65
Figura 40 Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en presencia de alginato calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$	66
Figura 41. a) Carga externa. b) Carga total para MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de alginato 1%.....	67
Figura 42. Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en ausencia de plantilla calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$	69
Figura 43. a) Carga externa. b) Carga total para MnO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de polímero natural.....	70
Figura 44. Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en presencia de almidón 1% calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$	71
Figura 45. a) Carga externa. b) Carga total para MnO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de almidón 1%.....	72
Figura 46. Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en presencia de alginato calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$	73
Figura 47. a) Carga externa. b) Carga total para MnO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de alginato 1%.....	74
Figura 48. Voltametría cíclica de V_2O_5 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$	79
Figura 49. a) Carga externa. b) Carga total para V_2O_5 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de polímero natural.....	80
Figura 50. Voltametría cíclica de V_2O_5 con almidón calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$	81

Figura 51. a) Carga externa. b) Carga total para V_2O_5 calcinado a 500 °C en presencia de almidón 1%.....	82
Figura 52. Voltametría cíclica de V_2O_5 con alginato calcinado a 500 °C.....	83
Figura 53. a) Carga externa. b) Carga total para V_2O_5 calcinado a 500 °C en presencia de alginato 1%.....	84
Figura 54. Voltametría cíclica de V_2O_5 gel.....	86
Figura 55. a) Carga externa. b) Carga total para V_2O_5 gel en ausencia de polímero natural.....	87
Figura 56. Voltametría cíclica de V_2O_5 con almidón (extracción con agua)...	88
Figura 57 . a) Carga externa. b) Carga total para V_2O_5 gel con almidón 1% (extraído con agua).....	89
Figura 58 Voltametría cíclica de V_2O_5 con alginato (extracción con agua).....	90
Figura 59. a) Carga externa. b) Carga total para V_2O_5 gel con alginato 1% (extraído con agua).....	91
Figura 60. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material MnO_2 calcinado a 400 °C en ausencia de polímero natural.....	92
Figura 61. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material MnO_2 calcinado a 400 °C en presencia de almidón 2%.....	98
Figura 62 a) variación de la capacitancia vs número de ciclos para MnO_2 calcinado a 400 °C en presencia de almidón 2% b) variación de la capacitancia vs número de ciclos para MnO_2 calcinado a 400 °C en ausencia de polímero natural.....	99
Figura 63. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material V_2O_5 amorfo en ausencia de polímero natural.....	101
Figura 64. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material V_2O_5 amorfo con extracción de almidón por agua.....	101
Figura 65.) variación de la capacitancia vs número de ciclos para V_2O_5 con almidón 1% extraído con agua b) variación de la capacitancia vs ciclos....	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tema	Página
Tabla I. Comparación de características entre diferentes óxidos de manganeso	16
Tabla II. Metodologías de síntesis para óxidos de vanadio	18
Tabla III. Resultados de análisis textural para las muestras de Manganeso	45
Tabla IV. Áreas superficiales para óxidos de vanadio sintetizados mediante sol-gel	53
Tabla V . Capacitancias de los óxidos de manganeso preparados en este trabajo	76
Tabla VI . Análisis de análisis textural y datos de capacitancias para óxidos de Manganeso	78
Tabla VII. Resultados de capacitancia de los óxidos de vanadio	93
Tabla VIII. Comparación entre capacitancias y área específica para los óxidos de vanadio.....	95

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Introducción

En la actualidad existen grandes problemas de contaminación ambiental, debido al modo de vida que lleva el ser humano para poder subsistir, con esto se amenaza la salud del planeta y se pone en peligro la existencia de la vida tal y como la conocemos. A raíz de esta problemática, se están desarrollando tecnologías con el propósito de solucionar o aminorar, los daños provocados con la contaminación producida por el uso de los combustibles fósiles.¹ Parte de la solución a este problema radica en el uso de dispositivos de almacenamiento de energía.

Existen hoy en día tres tipos de dispositivos para el almacenamiento y la conversión de la energía: capacitores electrostáticos, baterías, y capacitores electroquímicos. Aunque los tres tipos principales de dispositivos entregan la energía en forma eléctrica, su forma de funcionamiento es diferente.

Al aplicar un potencial determinado, un capacitor electrostático mantiene separadas físicamente las cargas en el dispositivo, al abrir el circuito, las cargas se vuelven a distribuir en su configuración original, liberando la energía.

Una batería funciona mediante reacciones de oxidación-reducción en la interfase del electrodo-electrolito, donde ocurren fenómenos farádicos irreversibles con formación de nuevas fases. De la posición en el gráfico de Ragone (figura 1), se aprecia que la batería posee alta densidad de energía, pero no posee alta densidad de potencia, por lo que no es apta para aplicaciones en las cuales el factor respuesta-tiempo sean vitales.

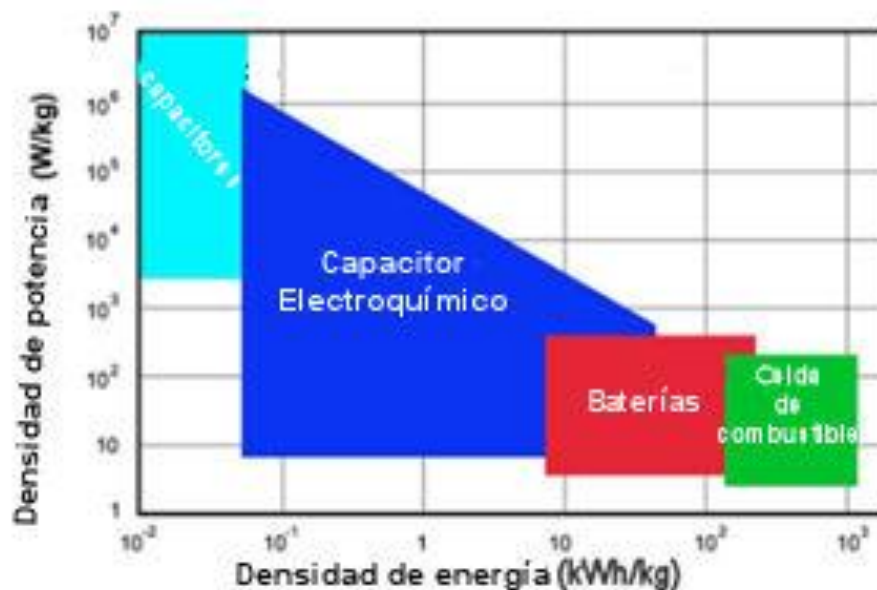


Figura 1. Gráfico de Ragone.

Los capacitores electroquímicos (CE) son dispositivos electroquímicos que se conforman de manera similar a una batería ya que requieren dos electrodos sumergidos en un electrolito y separados por una membrana. Los CE llenaron el

espacio que existía en el gráfico de Ragone entre las baterías y los capacitores electrostáticos, teniendo como característica una menor energía aunque una mayor potencia que las baterías. Por el mecanismo preferencial para almacenar energía los capacitores electroquímicos (CE) pueden ser clasificados en dos: doble capa eléctrica y pseudocapacitancia. El mecanismo de la doble capa eléctrica implica la atracción electrostática preferencial de las cargas entre electrodo y electrolito. En el mecanismo de pseudocapacitancia se presentan preferencialmente procesos farádicos altamente reversibles entre un electrolito y la superficie del electrodo con la característica de que estos procesos no conducen a la formación de nuevas fases. En comparación con el mecanismo de doble capa, el de pseudocapacitancia es capaz de almacenar mayor carga.³

Las áreas de oportunidad para el estudio de los capacitores electroquímicos radican en el incremento del número de ciclos de carga-descarga, así como en la estabilidad de la fase cristalina del material electroactivo.⁴ Las aplicaciones para los capacitores electroquímicos se pueden dar desde componentes de juguetes, telefonía celular, cámaras y computadoras, hasta componentes en mecanismos de locomoción de autobuses y submarinos.²

Los capacitores son dispositivos para almacenamiento de energía eléctrica, cuyo comportamiento está descrito por la ecuación 1:

$$C = \frac{q}{V} \quad (1)$$

En donde C es la capacitancia expresada en Faradios (F), q es la carga almacenada en el capacitor en Coulombios (C) y V es la diferencia de potencial aplicada al capacitor en Volts (V). La capacitancia también depende de factores relacionados con la conformación del capacitor, ya que es inversamente proporcional a la distancia entre los electrodos y directamente proporcional a su área, tal como se describe en la ecuación 2:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad (2)$$

En la cual C es la capacitancia en F, ϵ_0 es la permisividad en el vacío, equivalente a 8.85×10^{-12} F/m, ϵ es la permisividad del material en estudio, A es el área de los electrodos en metros cuadrados (m^2) y d es la distancia entre los electrodos, en metros (m).²

El material más conocido que presenta capacitancia de doble capa eléctrica es el carbón, pero tiene la desventaja de que no puede almacenar una alta densidad de energía.⁵ Por otro lado, se ha encontrado que los polímeros conductores presentan pseudocapacitancia, pero el número de ciclos de carga-descarga es aún bajo.⁶

De entre los óxidos metálicos que presentan pseudocapacitancia, el óxido que ha mostrado mayor potencial para ser utilizado como electrodo en un capacitor electroquímico, es el óxido de rutenio (RuO_2), mostrando capacitancias

específicas mayores a 600F/g.¹ Sin embargo, este material tiene un elevado costo, no es amigable con el medio ambiente y además requiere ácido sulfúrico concentrado como electrolito, que complica su manejo, por lo que solo ha quedado para aplicaciones en sistemas de uso militar.

Entre los materiales que se estudian para sustituir al óxido de rutenio y que presentan pseudocapacitancia se encuentran: MnO_2 , SnO_2 , NiO , Ni(OH)_2 , CoO ⁷⁻¹¹; ya sea como óxidos solos o mixtos, tanto amorfos como en forma cristalina. Sin embargo, a pesar del avance mostrado en el estudio de los capacitores, aún falta por definir y establecer las causas que originan los comportamientos capacitivos.³

En la actualidad existe un creciente interés en el efecto producido por la síntesis de materiales de diferentes tamaños de partícula, morfología y composición. Las técnicas de síntesis para estas sustancias están basadas en métodos de química suave como: sol-gel, coprecipitación, microemulsión, electrodeposición, hidrotermal, vía plantillas etc.,¹²⁻¹⁸ que usan condiciones de temperatura y presiones bajas. La mayoría de estas técnicas tienden a la aglomeración de partículas en las etapas de la síntesis. Sin embargo, uno de los métodos propuesto para evitar dicha aglomeración, conlleva el uso de plantillas de polímero. Una plantilla, es una sustancia cuya afinidad por un precursor, confiere propiedades de arreglo estructural distintas a la del material original en su morfología, porosidad o formación del cristal. De acuerdo con la morfología de las plantillas, éstas se pueden clasificar como duras y suaves. Las plantillas duras, en

su mayoría inorgánicas, son aquellas que no presentan flexibilidad al formar un cristal, las plantillas suaves son flexibles y permiten tomar diversas formas al nuevo material. Las plantillas poliméricas tipo tribloque copolimérico han sido excelentes para estructurar cadenas inorgánicas muy grandes y para controlar la distribución y tamaño de poro del material.¹⁹ En la misma línea de pensamiento, se ha comenzado a estudiar el posible uso de polímeros naturales como: el almidón y el quitosano entre otros para sintetizar materiales de electrodos de CE.²⁰

El interés de las plantillas de polímeros naturales, radica en que son fáciles de conseguir, son ecológicas, son económicamente accesibles y no requieren del uso de la petroquímica para conseguirlas. Se ha propuesto que estas plantillas proveen sitios de unión para los iones metálicos con los que se forman complejos de coordinación. Las plantillas quedan unidas con los iones metálicos que a su vez forman la matriz inorgánica: la materia orgánica se calcina, formando CO_2 y H_2O , con lo que se propicia la formación de poros en el material.²⁰

En este trabajo, se abordará la síntesis y caracterización de los óxidos de manganeso y de vanadio, debido a que presentan una gran capacitancia específica basada en un mecanismo de pseudocapacitancia²¹⁻²⁷ y que pueden utilizarse con electrolitos neutros.²⁸⁻³³ Se propone utilizar un método de síntesis de óxidos vía plantillas con polímeros naturales pertenecientes a los polisacáridos para su estudio como electrodo en CE, se busca obtener un material poroso con área superficial accesible para los iones del electrolito

1.1.1 MnO₂ como Material para Electrodo

La familia del MnO₂ cuenta con varias estructuras cristalinas. Se ha utilizado como electrodo en baterías de Zn/MnO₂. El MnO₂ es bajo en costo, fácil de obtener y de bajo impacto ambiental. Además, el óxido de manganeso puede ser utilizado en diferentes electrolitos.

Lee y Goodenough³² fueron los primeros en proponer al MnO₂ amorfo como electrodo para un capacitor electroquímico, estudiaron el comportamiento en un electrolito en medio acuoso, obteniendo una capacitancia de 200 F/g.

De las diferentes formas de MnO₂ que se reportan, una de las formas de óxido de manganeso con interesante potencial, es la estructura tipo birnesita (figura 2), la cual consiste en octaedros de MnO₆ compartiendo aristas con sus octaedros vecinos, formando capas entre las que pueden existir metales alcalinos y/o agua de hidratación.³³

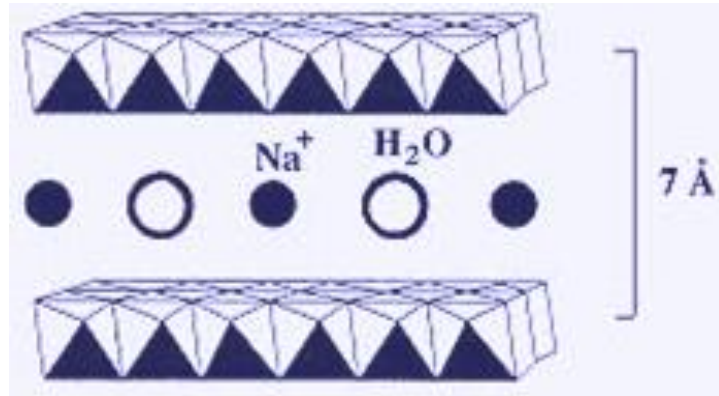


Figura 2 . Estructura idealizada tipo birnesita.

1.1.2 V_2O_5 como Material para Electroodos

Zhang y Passarini fueron los primeros en proponer al V_2O_5 como material para electrodos para capacitores electroquímicos,³⁴ extrapolando el desempeño electroquímico mostrado como material catalizador en la descomposición de fenoles.

Una característica del óxido de vanadio que influye en las pruebas de desempeño electroquímico, es la presencia del agua de cristalización dentro de la red cristalina, ya que modifica la separación entre capa y capa de la estructura del V_2O_5 , una distancia favorable a la intercalación de iones. La estructura cristalina del V_2O_5 aparece en la figura 3.

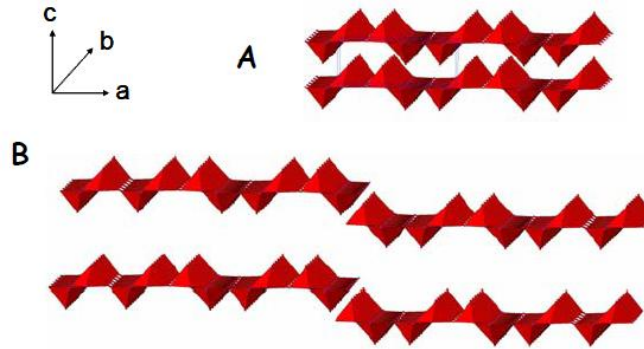


Figura 3. Estructura cristalina de V_2O_5 .

1.1.3 Biopiantillas

En la naturaleza, existen sustancias orgánicas, producidas o localizadas en organismos vivos que tienen la capacidad de interactuar con diferentes especies de iones o moléculas cargadas, debido a la presencia en su estructura de grupos hidroxilo, carboxilo, amino, sulfihidrido, entre otros, que han permitido a algunas especies enteras dar un paso en la evolución, por ejemplo: las algas cafés se rodearon de una capa de carbonato de calcio, que hace difícil su ingestión por depredadores y además les propicia una resistencia mecánica ante los fuertes oleajes. Muchas de estas biopiantillas, son azúcares tanto mono como polisacáridos.

1.1.3.1 Monosacáridos

Los monosacáridos son la unidad más simple de los carbohidratos, con fórmula general $(CH_2O)_{n+m}$. Generalmente son sólidos incoloros y cristalinos, entre los monosacáridos más simples, se encuentran la glucosa, fructosa y galactosa.

1.1.3.2 Polisacáridos

Los polisacáridos están compuestos por unidades múltiples de monosacáridos, entre ellos el almidón y el alginato. El almidón (figura 4) está compuesto por unidades complejas de amilosa y amilopectina, las cuales contienen grupos hidroxilo altamente susceptibles a reaccionar con iones metálicos. El alginato (figura 5) es un polisacárido aniónico no ramificado, compuesto por unidades de gluronato y manuronato, este biopolímero, contiene grupos hidroxilo, así como carboxilatos, siendo estos los más susceptibles a interactuar con los iones metálicos.³⁵

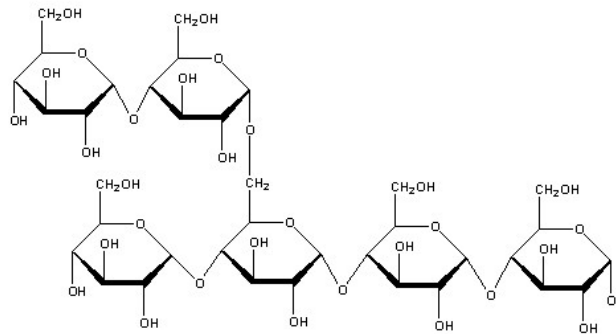


Figura 4. Estructura del Almidón.

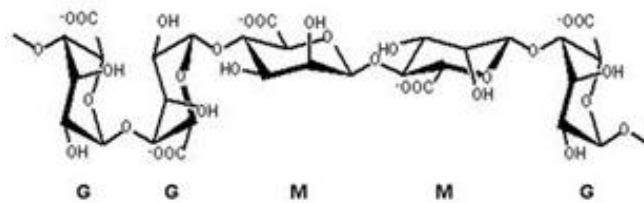


Figura 5. Estructura del Alginato.

Una evidencia fuerte en cuanto a la factibilidad de la unión de los iones metálicos a los grupos funcionales presentes en los polímeros naturales la proveen Ciesielski y Tomasik,³⁶ que investigaron la afinidad de acomplejamiento a temperatura ambiente entre la goma de xantano y ciertos metales de transición incluido el Mn^{2+} . Encontraron que el manganeso presenta alta estabilidad con el xantano. Concluyeron que la coordinación se hacía más efectiva, cuando el metal estaba en presencia de un anión pequeño como el cloruro. Igualmente se dedicaron a estudiar la afinidad existente entre metales de transición y almidón,^{37,38} llegando a la conclusión de que son estables y de que se unen al ligando por medio de los grupos OH. Tischer *et al.*³⁹ estudiaron el mecanismo de acomplejamiento entre el oxoanión de vanadio (+5) y los diferentes tipos de ligandos; con el grupo piranosil, encontraron que se forman complejos estables que pueden unirse a grupos OH, siendo que el ión vanadio normalmente tiene mayor preferencia por los grupos NH, en condiciones de pH neutro.

Fuks *et al.*⁴⁰, estudiaron las interacciones entre el alginato y diferentes iones metálicos con carga +2 (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2}), haciendo un intercambio iónico entre el alginato de calcio y los iones. Se encontró que los iones metálicos, tienen preferencia para unirse con el carboxilo en lugar de los hidroxilos y en el caso de la coordinación con Mn^{2+} ésta no se ve afectada por el pH.

1.2 Antecedentes de Preparación de Óxidos de Manganeso, Vanadio y Plantillas

Conforme se han presentado más requisitos para el funcionamiento de un capacitor electroquímico, muchos investigadores e instituciones están desarrollando otras técnicas para la síntesis de nuevos materiales para los CE.

1.2.1 Óxidos de Manganeso

Una de las técnicas más usadas para la síntesis de óxidos de metales de transición es la de sol-gel; Long *et al.*⁴¹ sintetizaron MnO₂ con estructura tipo birnesita utilizando una reacción de oxidación reducción entre KMnO₄ con ácido fumárico y con tres clases de secado del gel: aerogel, xerogel y ambigel, encontrando que las condiciones más favorables para la capacitancia específica la presentó el ambigel, debido a que el intercambio y el secado de los solventes, una característica del proceso, se obtenía mayor volumen de poro lo que se traduce como más área de contacto. Sin embargo, al emplear el ácido fumárico, encontraron que la concentración inicial de los reactivos afecta la formación de la birnesita, formándose además criptomelano y α -MnO₂. Reddy y Reddy⁴² prepararon MnO₂ mediante una reacción con fumarato de sodio y una sal de Mn⁷⁺ y secado tipo ambigel, obtuvieron el óxido con estructura tipo birnesita, al igual que Long, concluyeron que el tamaño de poro y su densidad afectan la capacitancia específica del material. Tang⁴³ sintetizó MnO₂ birnesita mediante un método de plantilla dura con una zeolita con SiO₂, observando que no obtuvieron nanowhiskers como se esperaba, sino esferas huecas, que favorecieron el

incremento de la ciclabilidad y la capacitancia del electrodo. Komaba *et al.*⁴⁴ prepararon MnO₂ como birnesita. La sintetizaron a partir de la oxidación de Mn₃O₄ con voltametría cíclica, encontrando capacitancias de 190 F/g en Na₂SO₄ 1M y al adicionar pequeñas cantidades de Na₂HPO₄ o de NaHCO₃ aumentaron hasta 200-230 F/g, por 1800 ciclos, debido a que estas sales no permiten que la sustancia activa del electrodo se solubilice.

Yuan *et al.*⁴⁵ sintetizaron birnesita mediante un método interfacial de Mn (II) en CCl₄ y MnO₂, como resultado obtuvieron partículas de MnO₂ (mezcla de α y γ) con 232 m²/g y una capacitancia de 220 F/g a una velocidad de 100 mV/s, en Na₂SO₄ 1M, la ventana de potencial utilizada fue de -0.2V a 0.8V.

Tang *et al.*⁴⁶ sintetizaron nanocintas de MnO₂ mediante un método hidrotermal poniendo en contacto al precursor de la birnesita en un medio alcalino (NaOH 6M), se obtuvieron polvos con área superficial de 132 m²/g de la cual el 88% del área la aportan los poros con diámetro de 15.4 nm. En pruebas electroquímicas como electrodo de CE en Na₂SO₄ 1M y una ventana de potencial de -0.2 a 0.8V, se estudió a 1000 ciclos deduciendo que la concentración del electrolito no influyó en la estabilidad de las nanocintas de MnO₂.

Yu *et al.*⁴⁷ sintetizaron nanoesferas huecas de MnO₂ tipo birnesita, a partir de un método de plantillas sacrificables, que se prepararon a partir de MnCO₃ y KMnO₄. Posteriormente se disolvieron los carbonatos con HCl 0.01 M y se

obtuvieron polvos con área específica de 169 m²/g, observaron que al utilizar MnCO₃/KMnO₄ con relación 50:1 se obtuvieron capacitancias de 169 F/g en Na₂SO₄ 1M.

Frías et al.⁴⁸ estudiaron el efecto de los precursores en la síntesis de criptomelano y la birnesita mediante la técnica sol-gel KMnO₄-glucosa o alcohol polivinílico, encontrando que la glucosa fue un mejor agente reductor que el alcohol. Las partículas de la birnesita, sin forma definida, se utilizaron como catalizador.

Zhu et al.⁴⁹ sintetizaron δ-MnO₂ mediante un método hidrotermal a partir de KMnO₄ y urea a condiciones de temperatura baja (90°C), con una capacitancia de 264 F/g, 1000 ciclos en Na₂SO₄ 1M, siendo el área específica de 230 m²/g.

He et al.⁵⁰ encontraron una manera rápida para sintetizar microesferas huecas de MnO₂ mediante un método de síntesis hidrotermal. Se utilizó KMnO₄, MnSO₄·H₂O, FeCl₃·6H₂O y H₂SO₄ concentrado. Se dieron cuenta que al aumentar la concentración de Fe³⁺ en el sistema, la morfología del material creció en una sola dirección, con diámetros de 10-20nm. Al emplear el óxido como electrodo en Na₂SO₄ 1M, encontraron una capacitancia de 90 F/g a los 100 ciclos, siendo 84 F/g. a 500 ciclos. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s y el área específica de 75 m²/g.

Yu et al.⁵¹ sintetizaron MnO₂ tipo birnesita, mediante un método de emulsión asistido por microondas entre una solución de KMnO₄ y ácido oléico, con una capacitancia de 277 F/g a 0.2 mA/g.

Xue⁵² et al. prepararon MnO₂ mesoporoso partiendo de una plantilla de copolímero plurónico P-123, encontrando un incremento en la capacitancia específica del material al compararlo con otro preparado solo por sol-gel. En la tabla I se muestran otras técnicas con sus respectivos resultados como un punto de comparación entre los resultados de este trabajo y los reportados por otros investigadores.

Tabla I. Comparación de características entre diferentes óxidos de manganeso.

Autor	Año	Fase	BET (m ² /g)	V. de Barrido (mV/s)	Electrolito	C (F/g)
Jones et al. ⁵³	2004	Birnesita	ND	5	Na ₂ SO ₄ 0.1M	96
Brousse et al. ⁵⁴	2006	Birnesita	17	5	K ₂ SO ₄ 0.1M	110
Brousse et al. ⁵⁴	2006	Birnesita	89	5	K ₂ SO ₄ 0.1M	105
Brousse et al. ⁵⁴	2006	Birnesita	3	5	K ₂ SO ₄ 0.1M	80
Athouël et al. ⁵⁵	2008	Birnesita dopada con Mg	32	2	Na ₂ SO ₄ 0.5M	145, ventana -0.05 a 0.85V vs Ag/AgCl
Wang et al. ⁵⁶	2004	α-MnO ₂	ND	10	(NH ₄) ₂ SO ₄ 2M	165, ventana, 0-1V vs calomel
Nagarajan et al. ⁵⁷	2007	Mn ₂ O ₃ y Mn ₃ O ₄	ND	5	Na ₂ SO ₄ 0.1M	400, ventana 0-0.9V contra calomel, película
Hu et al. ⁵⁸	2003	α-MnO _x .nH ₂ O	ND	-	Na ₂ SO ₄ 0.1M	220, electrodo electrodepositado en C, densidad de corriente 3.7 mA
Machefaux et al. ⁵⁹	2007	γ-MnO ₂ o g-Mn _{1-y} A _y O _{2-d} (A=Co, Al)	184	2	K ₂ SO ₄ 0.1M	68, para A=0.11 Ventana -0.05V a 0.85
Hu et al. ⁶⁰	2001	α-MnO _x .nH ₂ O	ND	5-50	Na ₂ SO ₄ 0.1M	265-320, ventana 0-1V
Reddy et al. ⁴²	2003	Na _{0.35} MnO ₂ .0.75H ₂ O Amorfo	72	5	NaCl 2M	138, ventana 0-1V
Ghodbane et al. ⁶¹	2009	Birnesita	45	5	K ₂ SO ₄ 0.5M	225, ventana - 0.1 a 0.9V
Komaba et al. ⁴⁴	2008	Birnesita	ND	2-50	Na ₂ SO ₄ 1M	190, aumenta a 230 al adicionar NaHCO ₃ o Na ₂ HPO ₄ 0.03M, ventana -0.1 a 0.9V, si se usaba Na ₂ SO ₄ 0.1M C=140
Yuan et al. ⁴⁵	2008	γ-MnO ₂	232	100	Na ₂ SO ₄ 1M	220, ventana -0.2 a 0.8 V
Tang et al. ⁴⁶	2011	Birnesita	160	5	Na ₂ SO ₄ 1M	268, ventana -0.2 a 0.8V
Yu et al. ⁴⁷	2010	Birnesita	169	5-20	Na ₂ SO ₄ 1M	169, ventana -0.1 a 0.8V
Zhu et al. ⁴⁹	2010	β-MnO ₂	230	5	Na ₂ SO ₄ 1M	264, ventana -0.2 a 0.8V
He et al. ⁵⁰	2010	Birnesita	75	10	Na ₂ SO ₄ 1M	90, ventana -0.2 a 0.8 V
Yu et al. ⁵¹	2009	Birnesita	ND	5	Na ₂ SO ₄ 1M	277, ventana 0-1V vs SCE

1.2.2 Síntesis de Óxido de Vanadio

Qu *et al.*⁶² sintetizaron nanovarvas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ por vía hidrotérmal, haciendo uso de NH_4VO_3 y HCl, al utilizarlo como electrodo de capacitor electroquímico encontrando una capacitancia de alrededor de 100 F/g, a 100 ciclos en K_2SO_4 de diferentes concentraciones.

Lao *et al.*⁶³ sintetizaron V_2O_5 mediante un método de coprecipitación entre VCl_3 y NH_4OH , seguido por un secado a 300 °C, la forma obtenida fue la Schcherbainita hidratada, con área superficial de 41 m^2/g , se encontró que el mejor electrolito fue el KCl 2M obteniendo 262 F/g a 5mV/s, la forma de preparación de la pasta del electrodo fue la siguiente: 67% de V_2O_5 , 25% de carbón conductor y 8% teflón empleando dimetil ftalato para la elaboración de la pasta.

Dong⁶⁴ *et al.* prepararon V_2O_5 secando el gel como aerogel y como ambigel. Encontraron que la estructura mesoporosa del material sintetizado era importante para el buen rendimiento del electrodo. Sin embargo, esta técnica requiere como precursor un alcóxido de vanadio, con un costo más elevado que la sal de $NaVO_3$.

Cao⁶⁵ *et al.* sintetizaron V_2O_5 usando como precursor al acetilacetonato de vanadio y como plantilla suave poli(vinil-pirrolidona) en etilenglicol. Lograron que la configuración de nanowhiskers de V_2O_5 se convirtiera en esferas huecas por

aglomeración de nanowhiskers, efecto favorecido por la plantilla que orientó esa configuración y mejoró la ciclabilidad del electrodo.

Lee⁶⁶ *et al.* reportaron la síntesis de V_2O_5 en presencia de una plantilla de hexadeciltrimetilamonio, encontrando que el tipo de morfología porosa que obtenía, permitía incrementar la respuesta electroquímicas del material en comparación a cuando no se usaba la plantilla. En la tabla II, se muestra un resumen de las metodologías reportadas de las síntesis de óxido de vanadio.

Tabla II Metodologías de síntesis para óxidos de vanadio.

Autor	Año	Fase	BET (m^2/g)	V. de Barrido (mV/s)	Electrolito	C (F/g)
Chung-Jung et al. ⁶⁸	2010	$V_2O_5 \cdot xH_2O$	ND	50	neutro	240
Hong et al. ⁶⁹	2010	V_2O_5 dopado con Sn^{4+}	121	1	MeEt3NBF4 1M	35
Fang et al. ⁷⁰	2008	V_2O_5 en nanotubo de carbón	ND	600mV/s	KCl 2M	La gráfica sugiere que 30 mF/cm ²
Qu. et al. ⁷¹	2009	$V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$	ND	5mV/s	KCl 2M	100 por 100 ciclos
Lao et al. ⁶³	2006	V_2O_5 Schcherbainita	41	5mV/s	KCl 2M	262
Qu et al. ⁶²	2009	$V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$	ND	3	K_2SO_4 0.5M	180.7 a 50.2 mAh/g

La síntesis de V_2O_5 amorfo partiendo de vanadatos alcalinos se puede apoyar en el intercambio iónico para generar ácido vanádico, especie precursora del proceso sol-gel donde las etapas de hidrólisis y condensación del precursor generan la formación del gel. El ion vanadato (VO_4^{3-}), es un oxoanión tetraédrico a pH alcalino, cualquier incremento en la acidez provoca reacciones de condensación para formar especies de decavanadatos ($V_{10}O_{28}$)⁻⁶ y ácido vanádico

$(H_nV_{10}O_{28})^{(6-n)}$, al aumentar la acidez a valores de pH entre 0-3 tiene lugar la formación del gel de V_2O_5 .⁶⁷

1.2.3 Síntesis de Óxidos Auxiliados por Plantillas

Brezesinsky¹⁹ *et al.* prepararon TiO_2 como anatasa, empleando una síntesis vía plantilla de copolímeros en bloque, pertenecientes a la familia del poli(etilen-co-butadieno)-block-poli(óxido de etileno) KLE, encontrando como ventajas de emplear esta técnica de *auto-ensamblaje* que la cristalinidad aumentó, mientras que el tamaño de cristal y de poro disminuyeron en comparación con la técnica de solo sol-gel, lo que hace a esta técnica conveniente para diseño y síntesis de materiales de electrodos para CE.

Kalarical²⁰ *et al.* sintetizaron partículas finas de óxido de hierro, empleando polímeros naturales como plantilla. El quitosano es un polisacárido contenido en muchos alimentos. Sintetizaron al óxido en diferentes temperaturas, encontrando que sin importar la temperatura, las partículas finas no tenían tendencia a aglomerarse, debido al impedimento estérico presentado por las cadenas de polímeros. Ellos sugirieron que los polímeros naturales proveen sitios de atracción, con un arreglo definido, para los iones metálicos del medio de síntesis.

En este proyecto se propone por primera vez la preparación de óxidos de manganeso y vanadio mediante sol-gel con asistencia de plantilla de polímeros naturales pertenecientes a la familia de los polisacáridos, esperando que los óxidos obtenidos tengan potencial para ser aplicados como electrodos de CE.

1.3 Aportación Científica

Por primera vez, llevar a cabo la preparación de óxidos de manganeso y de vanadio mediante síntesis sol-gel con el apoyo de plantillas de polímeros naturales para inducir una porosidad y área específica apropiada para electrodos en capacitores electroquímicos.

1.4 Hipótesis

El método de síntesis vía plantillas de polímeros naturales, producirá óxidos de manganeso y vanadio, con características texturales y electroquímicas deseables para su potencial uso en electrodos de capacitores electroquímicos.

1.5 Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y aplicar como electrodos en un capacitor electroquímico a los óxidos de manganeso y vanadio resultantes de la síntesis vía plantillas de polímeros naturales.

1.5.1 Objetivos Específicos

Sintetizar los óxidos de manganeso y de vanadio vía plantilla de polímeros naturales: alginato y almidón.

Caracterizar las fases cristalinas y la cristalinidad de los óxidos mediante Difracción de Rayos X (DRX).

Aplicar métodos térmicos de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimetría (TG) para la determinación de los eventos térmicos que suceden en el material.

Determinar el área superficial de los cristales y la porosidad mediante adsorción de nitrógeno por el método de BET y BJH.

Evaluar el tamaño de cristal y la morfología del material mediante Microscopía Electrónica.

Estudiar los materiales preparados, como electrodos en capacitores electroquímicos con técnicas de voltametría cíclica y su comportamiento mediante ciclos de carga-descarga a corriente constante.

CAPÍTULO 2

Metodología

2.1 Metodología General

El procedimiento general de la síntesis de los óxidos, consiste en preparar una solución de polímero natural, a la cual se le añade el precursor del óxido tal como se muestra en la figura 6. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

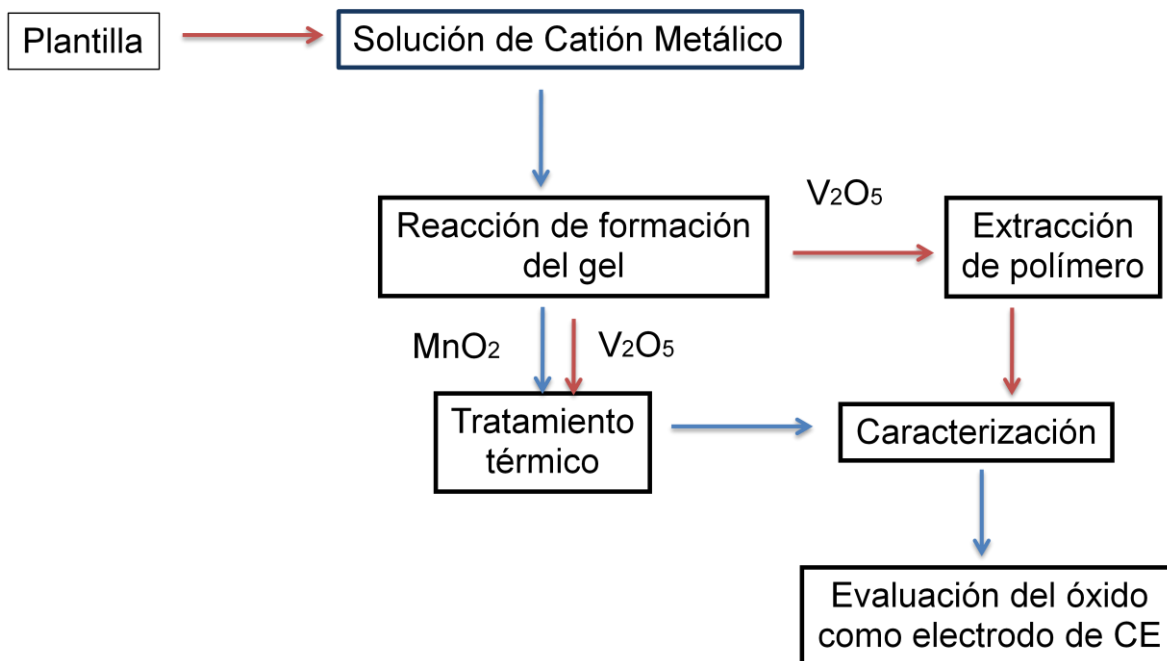


Figura 6 Procedimiento general para la síntesis de los óxidos.

2.1.1 Síntesis de Birnesita sin Polímero

A 50 mL de una solución de KMnO_4 0.38 M, se le adicionaron 20 mL de una solución de glucosa 1.4 M, con agitación vigorosa. Al formarse el gel a los 30 segundos, se comenzó a decantar el agua formada por sinéresis a intervalos de 5 minutos, durante media hora. El gel se secó en una estufa a 110 °C. El sólido se trituró y se traspasó a un crisol de cerámica, donde se calcinó a una temperatura de 400 o 500 °C según el caso.

2.1.2 Síntesis de Birnesita con Polímero

A 50 mL de KMnO_4 0.38 M con cantidad suficiente de polímero (alginato o almidón) para completar una solución al 1 %p/v, se agregaron 20 mL de una solución de glucosa 1.4 M, con agitación vigorosa. Al formarse el gel, se comenzó a decantar el agua generada por sinéresis en intervalos de 5 minutos, durante media hora. El gel se secó en una estufa a 110 °C toda la noche. El sólido se molió y se transfirió a un crisol de cerámica, donde se calcinó a una temperatura de 400 o 500 °C según el caso. Finalmente, se lavó con agua destilada y se dejó secar en estufa a 110 °C.

2.1.3 Síntesis de V_2O_5 sin Polímero

Una solución de NaVO_3 (1.5 g en 90 mL de agua destilada) se hizo pasar a través de 23 g de resina de intercambio iónico de ácido fuerte. El HVO_3 formado en el intercambio iónico, se recibió en un vaso de precipitado y donde se dejó

gelar a temperatura ambiente durante 5 días. Se secó a 110 °C por 24 horas. Se obtuvo un sólido de color rojo brillante, que se molió y se transfirió a un crisol de cerámica. Para la extracción del polímero, se emplearon dos rutas diferentes, una por calcinación del sólido a 500 °C, y la otra por extracción con H₂O en ebullición.

2.1.4 Síntesis de V₂O₅ con Polímero

Una solución de NaVO₃ (1.5 g en 45 mL de agua destilada) se hizo pasar a través de 23 g de resina de intercambio iónico de ácido fuerte. El HVO₃ de intercambio se recibió en un vaso de precipitado que contenía 45 mL de una solución del polímero (almidón o alginato) al 1% p/v. La mezcla se dejó gelar a temperatura ambiente durante 5 días, y se secó en una estufa a 110 °C por 24 horas. Se obtuvo un sólido de color verde-rojizo, que se molió y se transfirió a un crisol de cerámica. Para la extracción del polímero natural, se emplearon dos rutas diferentes, una por calcinación del sólido a 500 °C y la otra por extracción con H₂O en ebullición.

2.1.5 Preparación de Electrodo de Trabajo

Para la construcción del electrodo de trabajo se mezclaron en un mortero de ágata, proporciones de 75:20:5 del material activo (MnO₂ o V₂O₅), del carbón conductor y del teflón (obtenido mediante secado a vacío de una dispersión al 60% p/v de teflón). Para formar la pasta, a la mezcla del mortero se añadió etanol y una vez formada la pasta, por rolado se obtuvo una película entre 90–100 μm de espesor que se cortó en cuadros (1 cm²) los cuales se secaron a 60 °C por 2

horas. Finalmente, para formar el electrodo, la película fue prensada entre mallas de acero inoxidable a 9 ton/cm^2 en una prensa hidráulica marca Karver.

2.2 Caracterizaciones de los Óxidos Preparados

2.2.1 Caracterización Estructural

Esta caracterización se llevó a cabo mediante difracción de Rayos X (DRX) de polvos, la técnica se fundamenta en la difracción de un haz de rayos X que se da en los planos estructurales de un cristal, la cual es característica de cada material y se puede comparar con patrones existentes. El equipo que se utilizó fue un Difractómetro de Rayos X marca Siemens Modelo D5000 con radiación $K_{\alpha 1} \text{ Cu}$ con una $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

2.2.2 Análisis Textural

Mediante esta técnica, se obtuvieron el área superficial y la distribución del tamaño de poro de cada material sintetizado. El fundamento consiste en la adsorción de un gas como el N_2 en la superficie de un material, para formar una capa en la superficie del material, que a su vez estará relacionado a un volumen adsorbido en ella, de esta manera se consigue determinar cuánto es el volumen de gas adsorbido en los poros de la muestra, y por lo tanto el área superficial. Las muestras utilizadas, se desgasificaron previamente a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, las mediciones se hicieron a presiones relativas (P/P_0) entre 0.1 a 1. El equipo utilizado para las mediciones fue un Quantachrome Autosorb 1. El área superficial se calcula

mediante el método de BET y la distribución de tamaño de poro se calcula mediante el método BJH.

2.2.3 Análisis Térmicos

Los análisis térmicos brindan datos importantes de los materiales, tales como alteraciones físicas o químicas que ocurren con el cambio de temperatura. Estos eventos se clasifican en endotérmicos (absorción de calor) y exotérmicos (liberación de calor). Otros eventos se pueden presentar como la pérdida de peso, debida a la liberación de agua en forma de vapor. El equipo que se empleó para las mediciones fue un Analizador Térmico-Gravimétrico Diferencial TA Instruments SDT Q600, ubicado dentro de las instalaciones de CIMAV Monterrey.

2.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo

Esta técnica es utilizada para caracterizar los compuestos mediante sus tipos de vibraciones que poseen los enlaces de una sustancia, ampliamente utilizado para compuestos orgánicos. El fundamento se basa en la propiedad de los compuestos para distorsionar las distancias o ángulos de enlace, al interaccionar con la radiación perteneciente al espectro electromagnético del infrarrojo (700nm – 3.5 μ m). En esta investigación la técnica se usó para detectar la presencia o ausencia de los polímeros naturales dentro de la matriz inorgánica del material una vez calcinado. Para esto se usó el equipo IR-FT Nicolet 550 Modelo Magna-IR Spectrometer.

2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido

Esta herramienta sirve de soporte al análisis textural, ya que a partir de la microscopía, se pueden obtener datos valiosos acerca de la distribución de tamaño de partícula, el tipo de morfología presente y algunos defectos de partícula. El equipo que se utilizó para realizar las observaciones fue un Microscopio Electrónico de Barrido, Nova nanoSEM 200 FEI con alta resolución.

2.2.6 Evaluación de Capacitancia Mediante Voltametría Cíclica

Es una técnica potenciodinámica, en la que se trabaja con una celda de tres electrodos: electrodo de trabajo, con el material de interés, electrodo de referencia para regular los potenciales y un contraelectrodo que sirve para controlar la corriente generada en la celda de tres electrodos. La voltametría cíclica consiste en la variación del potencial con respecto al tiempo y la medición de la corriente que se genera dentro de la ventana electroquímica. La carga del electrodo de trabajo se puede determinar mediante la integración mostrada en la ecuación 3:

$$Q = \int \frac{idE}{v} \quad 3)$$

En donde Q es la carga almacenada en Culombios, i es la corriente en Amperios, dE es el intervalo de voltaje en Voltios (ventana electroquímica)

comenzando desde la intersección con el eje x, hasta el último valor de potencial, v es la velocidad de barrido en V/s. La forma idealizada de la curva de corriente vs potencial para un capacitor, debería ser simétrica y rectangular. Las mediciones se hicieron en un potenciostato de marca Bio-Logic modelo FMP3.

2.2.7 Evaluación de Capacitancia Mediante el Estudio de la Carga-Descarga a Corriente Constante

En esta técnica se aplica una corriente constante y se analiza la variación del potencial con el tiempo cuando se carga y descarga. Al integrar la corriente con intervalos de tiempo, se obtiene la carga almacenada por el material. Las curvas de carga-descarga permiten estimar la caída óhmica que sufre el electrodo.

La ecuación 4, se utilizó para obtener la capacitancia, a partir de la curva de descarga:

$$C = \frac{i\Delta t_{des}}{m\Delta V} \quad 4)$$

En la cual i es la corriente en amperios impuesta durante el ciclado, Δt_{des} es el tiempo de descarga que le toma al sistema en segundos, m es la masa en gramos del material electroactivo y ΔV es la diferencia efectiva de potencial a la que se carga y descarga el material en voltios. Las mediciones se hicieron en un potenciostato de la marca Bio-Logic modelo FMP3.

CAPÍTULO 3

Resultados y Discusión

3.1 Difracción de Rayos X

3.1.1 Difractogramas de MnO_2

En la figura 7 se muestra el difractograma de Rayos X para la birnesita obtenida en ausencia del polímero natural. En éste, se pueden localizar los picos más importantes que tiene asignados una estructura tipo birnesita en $2\theta = 12.4^\circ$, 25° , 37.5° y 43° , y que coincide con el JCPDS 18-0802.

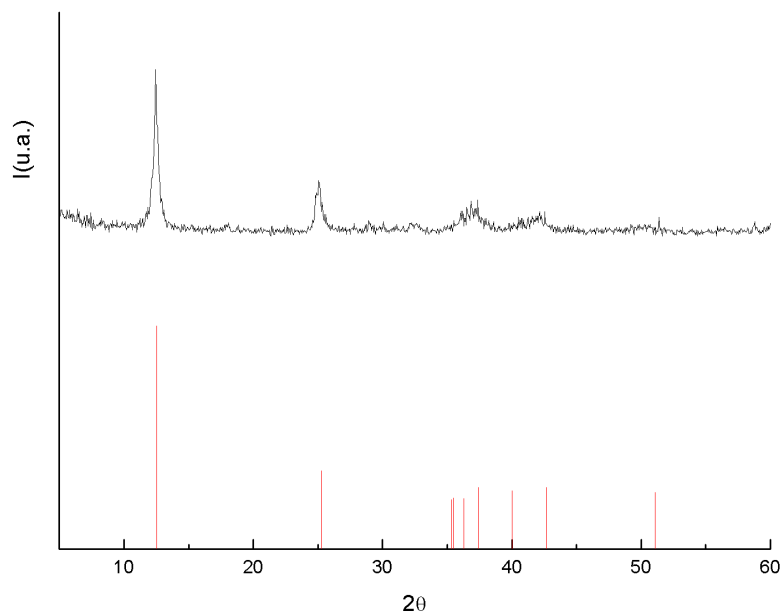


Figura 7. Difractograma de la birnesita sintetizada por sol-gel calcinada a 400°C .

En la figura 8, se muestra el difractograma para las birnesitas obtenidas mediante sol-gel y calcinadas a 400 °C tanto en presencia de almidón como de alginato. En el difractograma, se pueden localizar los picos más importantes que tiene asignados una estructura tipo birnesita en $2\theta = 12.4^\circ$, 25° , 37.5° y 43° , y que coincide con el JCPDS 18-0802. El pico de difracción ubicado a 12.4° , corresponde al plano (001) que está directamente relacionado con la presencia de agua de hidratación.⁷²

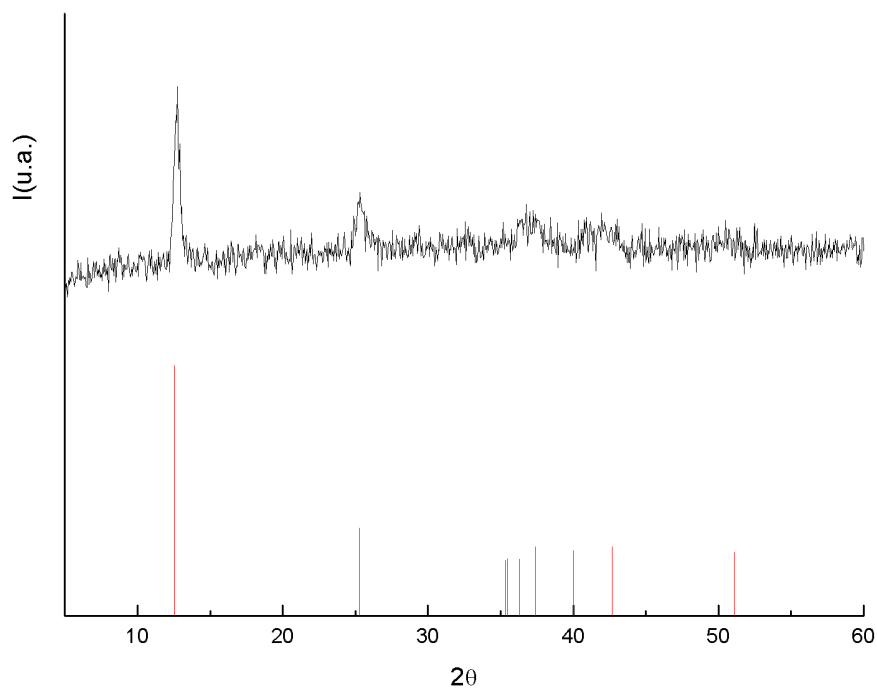


Figura 8. Difractograma de Birnesita a partir de plantillas de almidón o de alginato y calcinada a 400 °C.

Los óxidos sol-gel sintetizados en presencia tanto de almidón como de alginato, presentaron a 400 y 500 °C el mismo patrón de difracción que coincide con el JCPDS 18-0802, lo cual confirma la fase esperada de óxido de manganeso.

Se obtuvo a las 2 temperaturas de calcinado aunque solo se muestra el difractograma a 400 °C debido a que a esta temperatura ya se obtenía la fase birnesita.

3.1.2. Difractogramas para V_2O_5

Los difractogramas de V_2O_5 a partir de alginato o de almidón y que fueron calcinados a 500 °C, presentan los picos pertenecientes a la estructura tipo Schcherbainita (V_2O_5). El difractograma coincide con el patrón de difracción JCPDS 41-1426. (figura 9). El V_2O_5 calcinado en presencia o en ausencia del polímero natural presentan la fase schcherbainita.

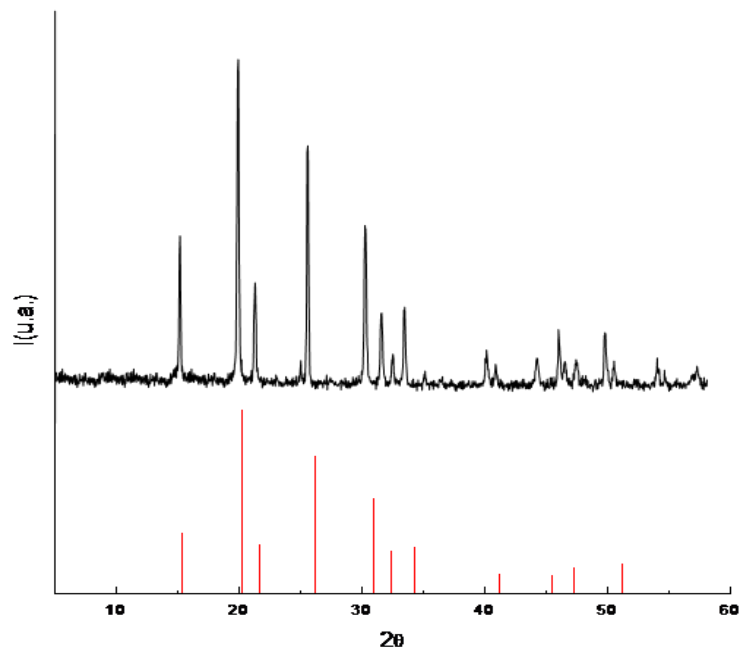


Figura. 9. Difractograma para V_2O_5 calcinado a 500 °C en presencia de alginato o de almidón.

Para el caso de los geles amorfos de V_2O_5 , mostrados sus espectros de difracción en las figuras 10, 11 y 12, cuyo polímero natural fue separado con agua a ebullición que no fueron calcinadas, presentan un pico de difracción entre 5° - 10° asociado al plano (001) y cuya posición relativa se puede relacionar con la distancia existente entre capa y capa⁵⁹, debido a que el agua de hidratación puede salir por completo de la estructura cristalina. Este difractograma, corresponde con el patrón de difracción del óxido de vanadio amorfo e hidratado, JCPDF No. 40-1296..

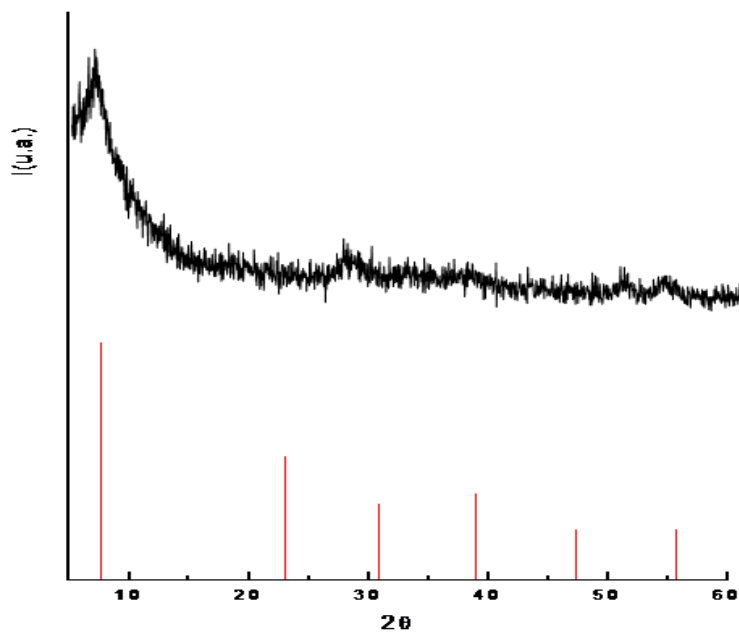


Figura 10 Difractograma para xerogel en ausencia de plantilla.

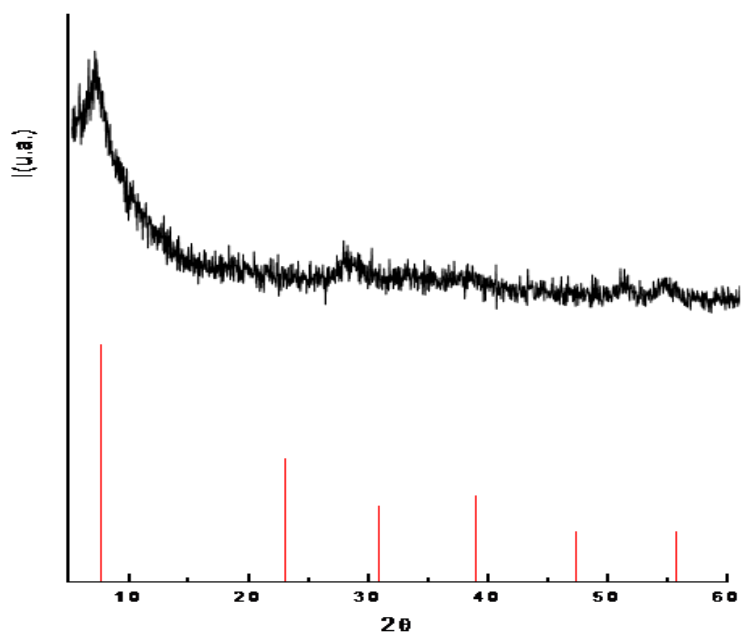


Figura 11. Difractograma para el xerogel de V_2O_5 con almidón extraído con agua.

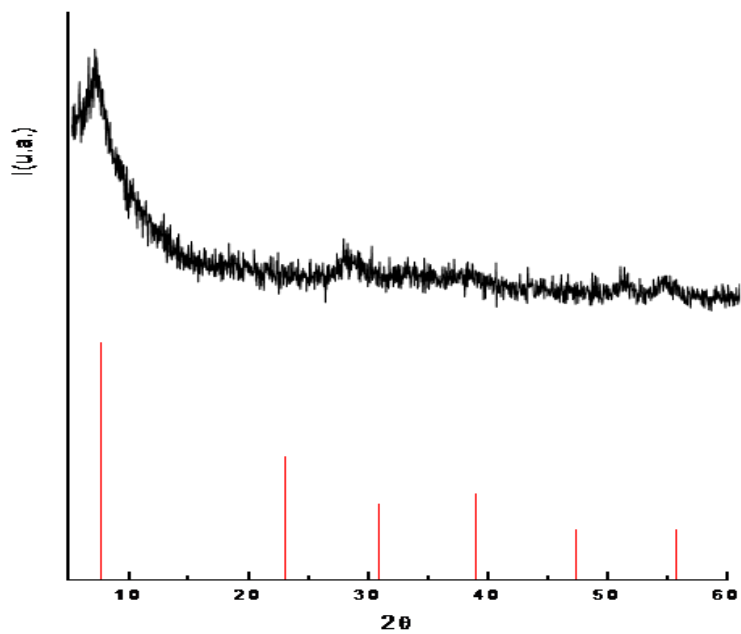


Figura 12. Difractograma para el xerogel de V_2O_5 con alginato extraído con agua.

3.1.2.1 Difractograma para el híbrido de V_2O_5 -polímero

En los experimentos en los que no se eliminó la presencia de los polímeros naturales, se pueden observar en la figura 13, los desplazamientos del pico correspondiente al plano (001) hacia grados menores de 2θ . Este desplazamiento es un indicio de que la distancia interplanar de 11.4 \AA asociada solamente al agua de hidratación, sufre una expansión que pudiera ser debida a la presencia de polímeros entre capas, ya que la distancia interplanar aumenta hasta 14 \AA .⁵⁹

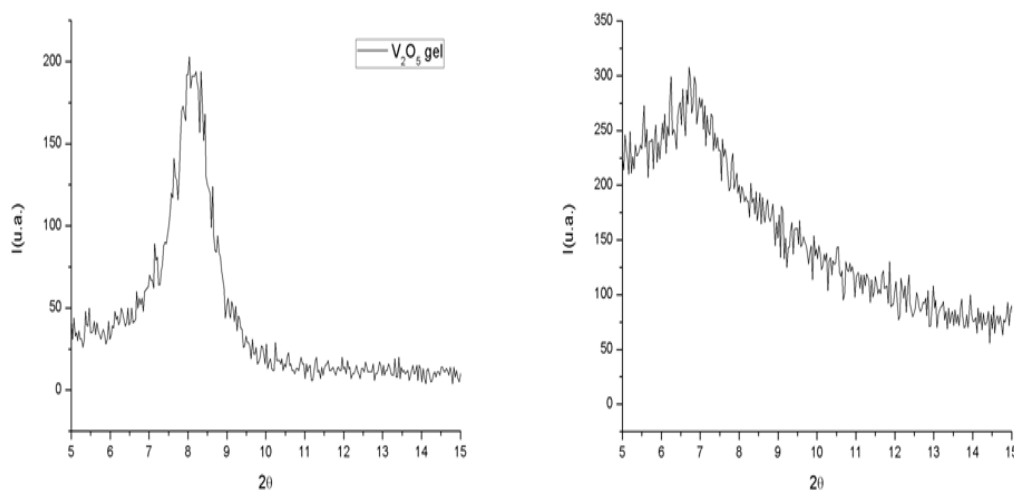


Figura 13. Comparación de desplazamiento de plano (001) para una muestra de V_2O_5 gel (izquierda) y V_2O_5 (derecha) híbrido.

3.2 Análisis Térmicos

3.2.1 Análisis térmicos Birnesita

Se llevaron a cabo análisis térmicos para cada una de las muestras de birnesita a fin de evaluar su estabilidad térmica. En general, a las temperaturas

entre 190-200 °C, se presentó un evento endotérmico asignado a la evaporación del agua de hidratación. Todas las muestras calcinadas, mostraron la misma tendencia. Se aplicaron las mismas condiciones tanto a las birnesitas calcinadas como a los xerogeles que contenían las plantillas de almidón y alginato. Se hizo además una prueba de estabilidad térmica para los compuestos sintetizados y calcinados hasta 500 °C y manteniendo esta temperatura constante por 2 horas.

En la figura 14 se muestra el termograma (ATG) junto con la técnica calorimétrica de Barrido diferencial (DSC), en la cual se muestran los eventos que mostraron todos los materiales, al calcinarlos hasta 400 °C. El ATG muestra 2 eventos diferentes: pérdida de peso entre 80-100 °C y 190 y 200 °C debidos a evaporación de agua superficial y a la pérdida de agua de hidratación en la estructura de la birnesita. El DSC muestra los eventos endotérmicos correspondientes para las pérdidas de peso debidas a la evaporación de agua Las birnesitas calcinadas hasta 400 °C y hasta 500 °C mostraron la misma estabilidad térmica en el intervalo de las temperaturas de trabajo al mantener la temperatura constante de 500 °C por 2 horas.

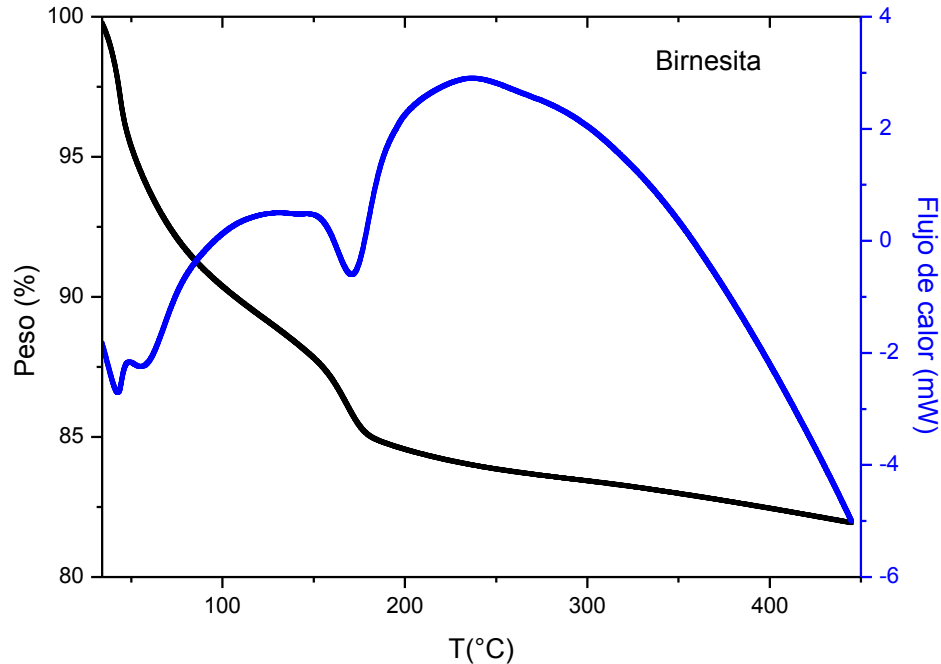


Figura 14. Termograma típico de los eventos para la birnesita calentada a 10 °C/min.

3.2.1.1 Análisis térmicos xerogel Birnesita-Almidón

En la figura 15, se muestran los termogramas tanto de pérdida de peso como por DSC, de una muestra que aún contiene almidón, después de la reacción de sol-gel, a diferencia del primer termograma mostrado (figura 14), presenta un evento de pérdida de peso entre 350 y 400 °C coincidiendo con un evento exotérmico que libera altas cantidades de energía, por lo que este evento se puede asociar a la combustión del almidón presente en la muestra, información requerida para confirmar las temperaturas de calcinado de las muestras. Se muestran además los eventos asociados a la evaporación de agua superficial y de hidratación que se presentan entre 50-100 °C y entre 150-200 °C.

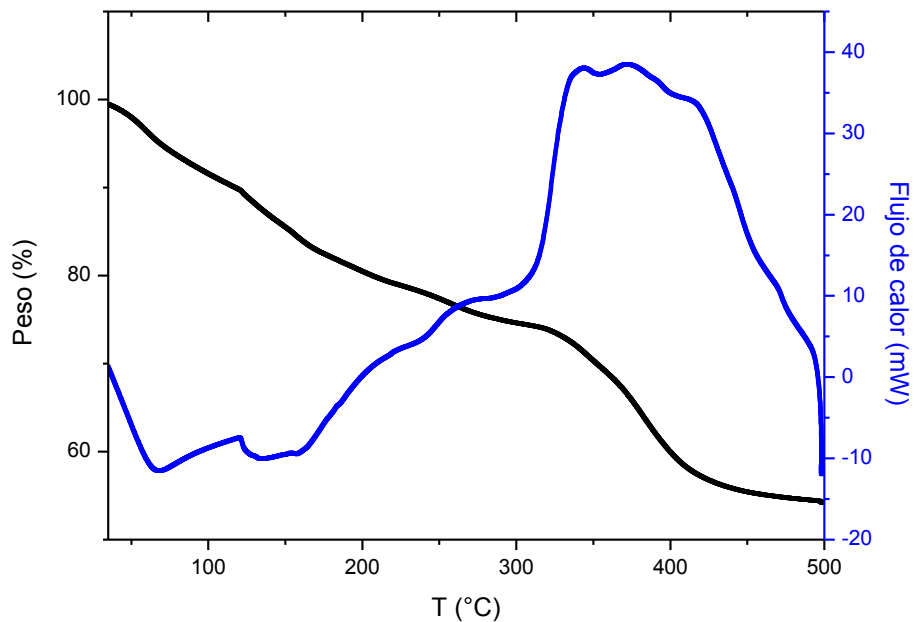


Figura 15. Termograma de calentamiento del xerogel que contiene almidón a 5°C/min.

3.2.1.2 Análisis térmicos xerogel Birnesita-Alginato

En la figura 16 se muestran los termogramas tanto de pérdida de peso como por DSC para el gel que contiene alginato dentro de la matriz. Se puede apreciar entre 280 °C y 300 °C un evento de pérdida de peso, junto a un evento exotérmico de alta energía, lo cual se asocia con el evento de combustión de este polímero. La información de los termogramas corrobora las temperaturas que se utilizaron para el calcinado de la birnesita en presencia de alginato.

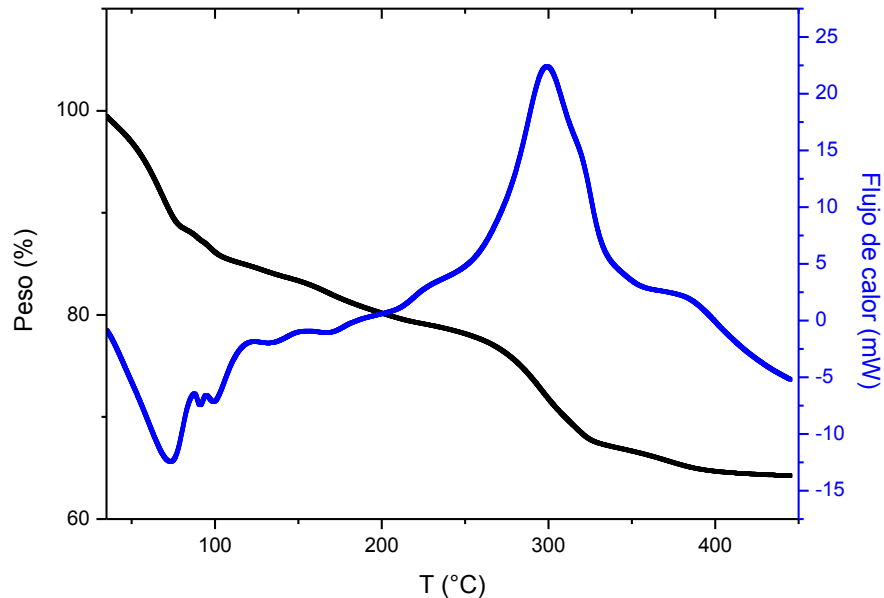


Figura 16. Termograma de calentamiento del xerogel que contiene alginato a 5°C/min

3.2.2 Análisis térmicos V_2O_5

Se llevaron a cabo estudios de termogravimetría y calorimetría para los óxidos de vanadio, para la forma de gel amorfo y la fase Schcherbainita.

En la figura 17 se presentan los termogramas tanto de pérdida de peso como por DSC para el xerogel de los óxidos de vanadio, tanto para el que se realizó sin plantilla, como para los que se les extrajo el polímero con agua, los eventos principales pertenecen a pérdidas de peso entre 100 y 150 °C, acompañados por un evento endotérmico debido a la pérdida de agua de hidratación en la estructura amorfa del V_2O_5 . A 300°C se observa otra pérdida de peso, debida a la salida de más agua de cristalización, ya que esta salida de agua de cristalización se da en

pasos. A 360 °C se observa un evento exotérmico debido a la cristalización del V_2O_5 amorfo a la fase Schcherbainita.

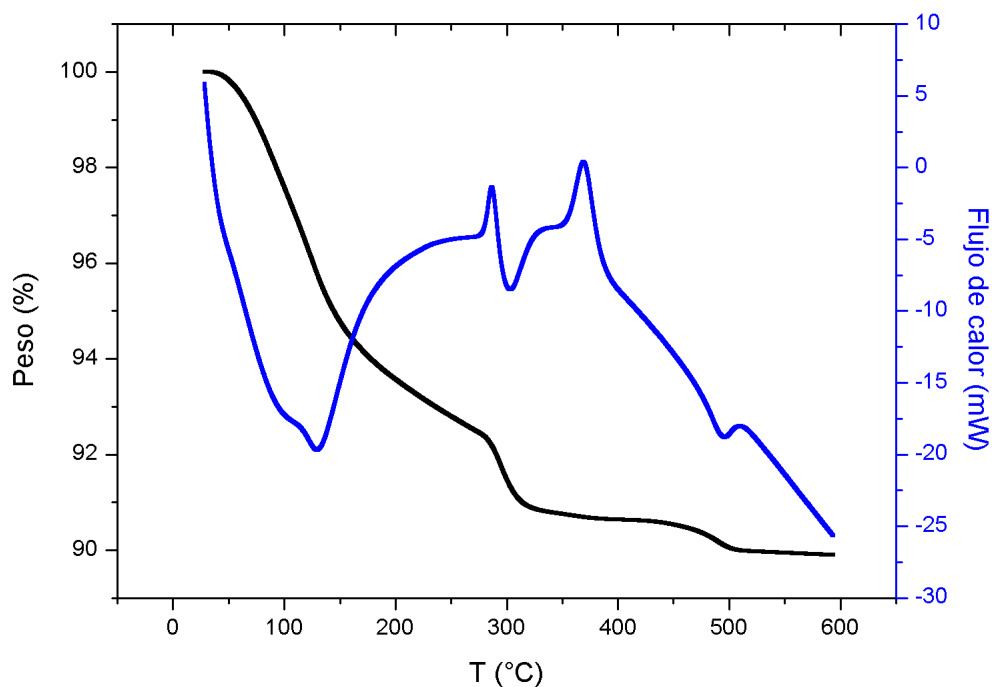


Figura 17. Análisis térmico para xerogeles de V_2O_5 con alginato, almidón (extraído con agua) y el gel en ausencia de polímero natural

Los óxidos de vanadio calcinados a 500 °C para obtener la fase Schcherbainita, mostraron el comportamiento de la figura 18, en el cual se puede apreciar que el cambio en peso es insignificante (0.30%) desde temperatura ambiente hasta los 600 °C. Lo cual indica que el óxido obtenido ya no presenta más cambios fisicoquímicos.

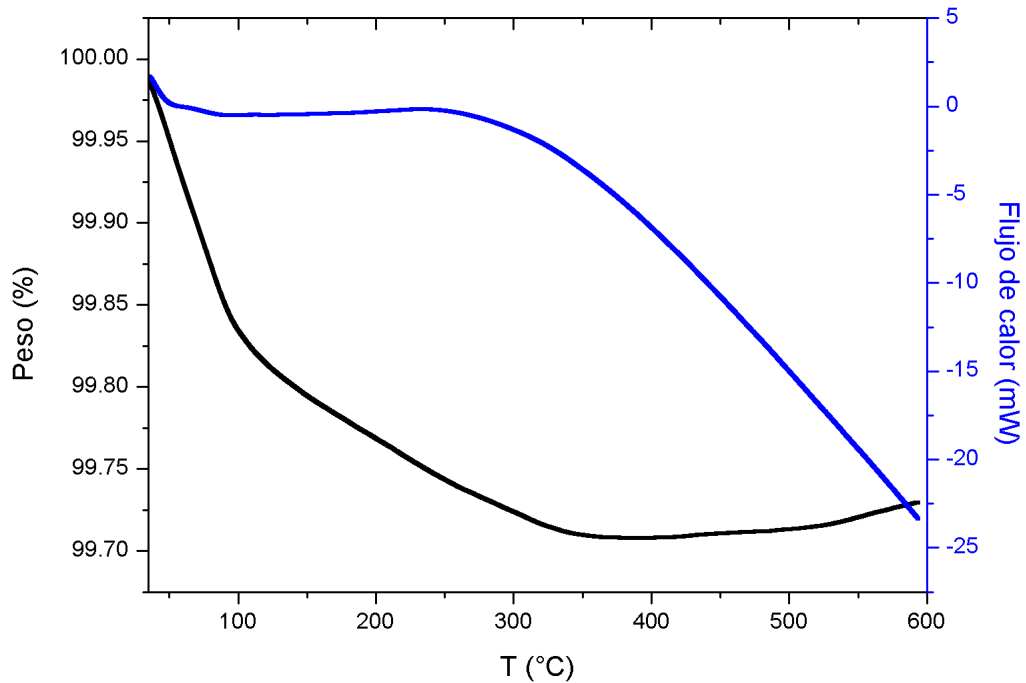


Figura 18. Análisis térmico para V_2O_5 calcinado a 500 °C.

3.3- Espectroscopia Infrarroja

3.3.1 Espectro IR de Polímeros Naturales

Los espectros de las figuras 19 y 20 muestran los espectros de los polisacáridos de almidón y alginato respectivamente, con el fin de hacer comparaciones y asignar las bandas a los polisacáridos.

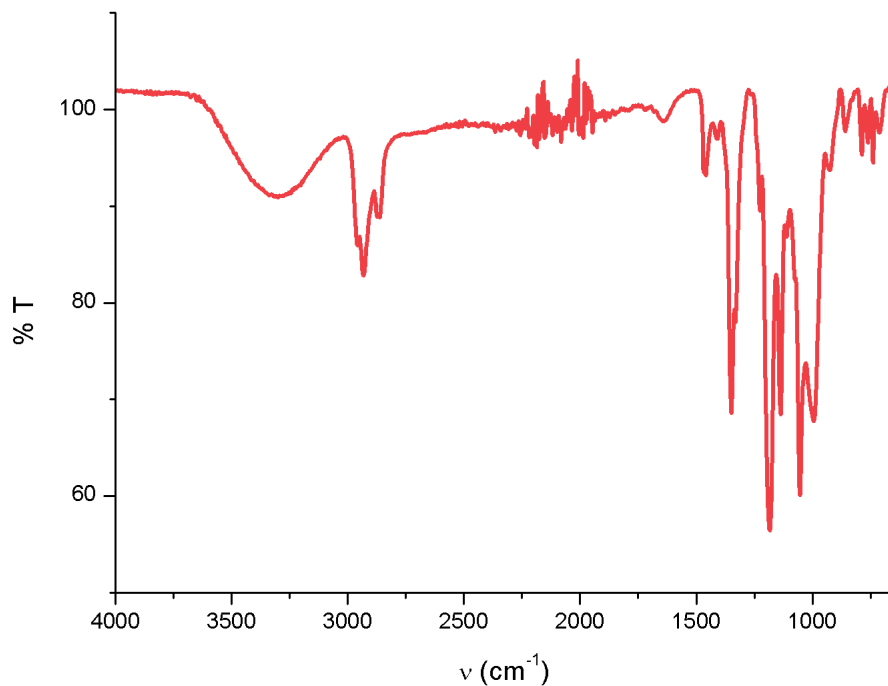


Figura 19 Espectro IR del almidón

En el espectro IR del almidón (figura 19) se puede apreciar una banda a 3500 cm^{-1} que indica los estiramientos de hidrógeno-oxígeno debida a los grupos hidroxilo. Las deformaciones de torsión para los grupos OH, se encuentran presentes entre $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Las bandas presentes entre 2964 y 2893 cm^{-1} son características de las vibraciones de los átomos de hidrógeno en los grupos CH_2 presentes en el almidón. El mismo grupo, también presenta una banda de absorción a 1385 cm^{-1} , debido al modo de deformación simétrica de los hidrógenos.

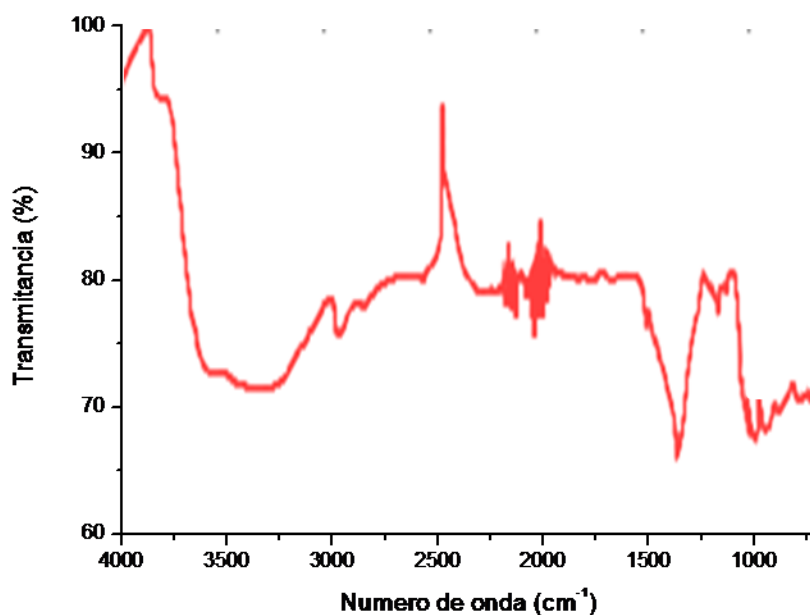


Figura 20 Espectro IR del alginato

El espectro IR del alginato, figura 20, presenta una amplia banda entre 3600 y 3400 cm^{-1} característica de los estiramientos de O-H debidos a los grupos hidroxilos presentes en el alginato. Entre 3000 y 2900 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de enlaces de hidrógeno-carbono debido a la presencia de grupos CH_2 presentes y cerca de 1400 cm^{-1} se tiene una banda de estiramiento carbón-oxígeno presentes en el grupo carboxilato del alginato.

3.3.2 Espectro IR de MnO₂

Para todas las birnesitas se obtuvo el mismo espectro de IR mostrado en la figura 21. Entre 3500 y 2500 cm⁻¹ se encuentra una banda de estiramiento oxígeno-hidrógeno, es amplia debido a que el agua presente en las intercapas no está distribuida uniformemente. Se puede apreciar en comparación con los polímeros, que la banda ubicada a 2964 cm⁻¹ debida a la presencia de CH₂ desapareció, indicando que el polímero fue totalmente calcinado tanto para el almidón como el alginato.

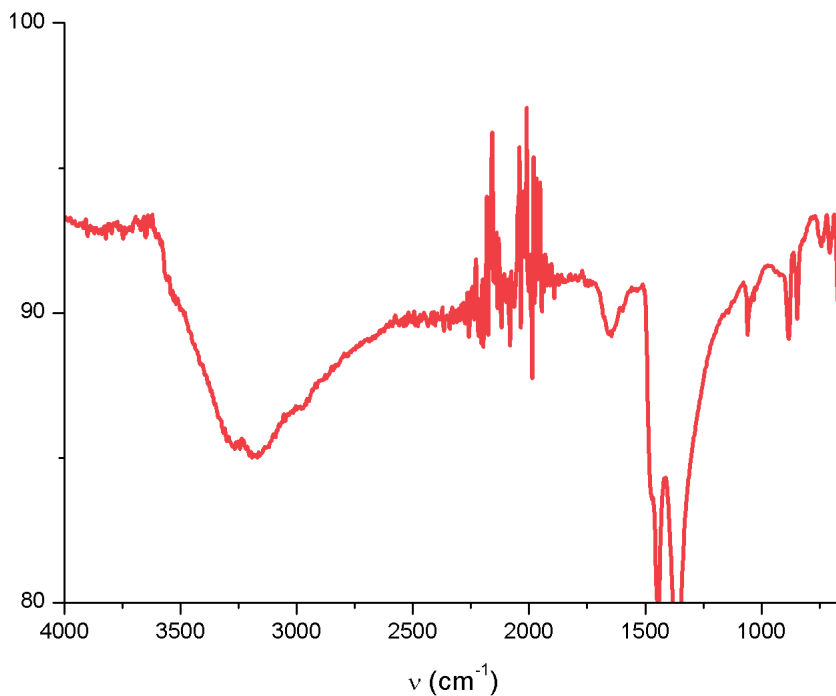


Figura 21 Espectro de IR para las birnesitas sol-gel, obtenidas tanto en presencia como en ausencia de polímeros naturales.

3.3.3 Espectro IR de V_2O_5 (extraído con agua)

En la figura 22 se presenta el espectro de IR para los geles de óxidos de vanadio obtenidos mediante la extracción de agua, la banda alrededor de 3500 cm^{-1} indica los estiramientos hidrógeno-oxígeno debido a la presencia del agua entre las capas del óxido de vanadio, la banda alrededor de $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, se debe a los movimientos de torsión de las moléculas de agua. Alrededor de 1020 cm^{-1} se tienen los movimientos de tensión correspondientes al enlace $V=O$, además de que la banda a 2960 cm^{-1} asociada a los enlaces C-H de los polímeros orgánicos no aparece, indicando así que los polímeros se extrajeron de la matriz.

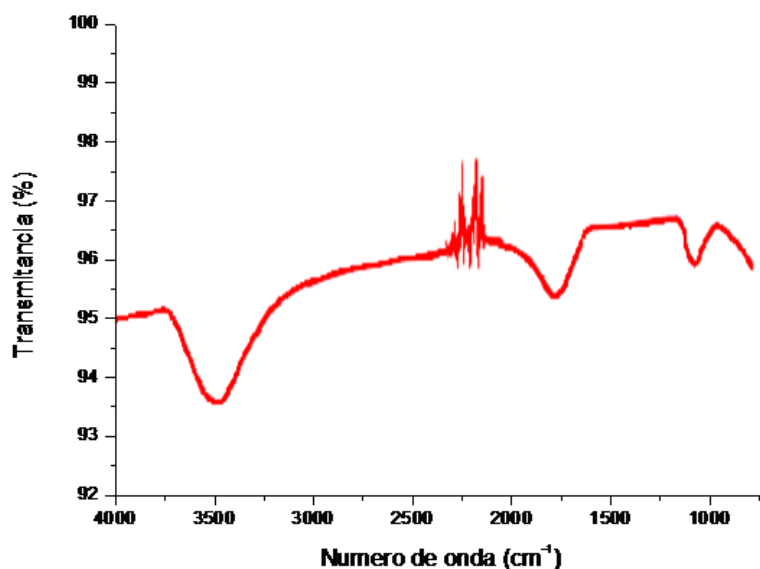


Figura 22. Espectro IR de gel de óxido de vanadio, después de extracción con agua, tanto para ausencia como presencia de polímeros naturales

3.4 Análisis Textural

3.4.1 Análisis Textural de MnO₂

En la distribución de tamaño de poro (figura 23), se puede observar que el óxido de manganeso sintetizado a 400 °C sin polímero natural, tiene una región orientada hacia menos de 2 nm de diámetro y otra superior de 2 nm. Según la IUPAC, los poros ubicados a menos de 2 nm son llamados microporos y los poros entre 2 y 50 nm son llamados mesoporos los cuales son favorables para fenómenos de capacitancia. En la tabla III, se muestran los resultados de análisis textural obtenidos para cada una de las muestras de MnO₂. La muestra MnO₂-400 tiene la menor área específica para los experimentos calcinados a 400 °C. Tiene un volumen de poro de 0.143 cm³/g. Siendo el tamaño promedio de poros de 31.45 nm.

Tabla III. Resultados de análisis textural para las muestras de Manganeso

Muestra	Área específica (m²/g)	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen de poro (cm³/g)
MnO ₂ -400	18.18	31.45	0.143
MnO ₂ -Alm 1%-400	18.57	28.3	0.131
MnO ₂ -Alm 2%-400	33.75	26.4	0.223
MnO ₂ -Alg 1%-400	22.41	25.6	0.143
MnO ₂ -500	14.07	19.2	0.072
MnO ₂ -Alm 1%-500	14.83	24	0.089
MnO ₂ -Alg 1%-500	14.07	19	0.068

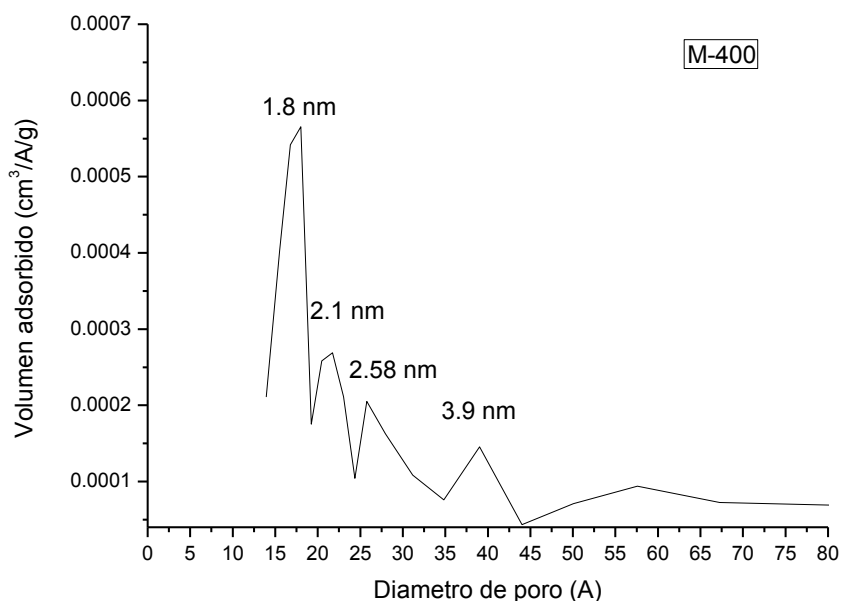


Figura 23. Distribución de tamaño de poro para óxido de Manganeso calcinado a 400 °C.

Para la muestra que se realizó en presencia de almidón 1% y calcinada a 400 °C por 2 horas, se tiene una distribución de tamaño de poro (figura 24) similar a la que se obtuvo en ausencia de polímero, y posee un área específica de 18.6 m²/g, ligeramente superior a la muestra control (MnO₂-400). Además, posee un volumen menor de poro que la muestra control (0.131 g/cm³). El promedio de tamaño de poro es de 28.3 nm, ligeramente menor que el tamaño de poro promedio obtenido sin plantilla.

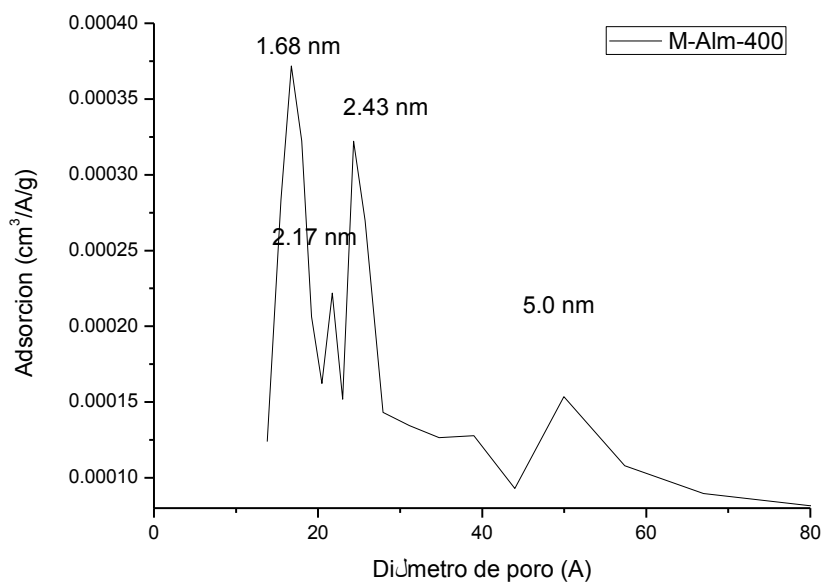


Figura 24. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso con almidón, calcinado a 400 °C.

Para la muestra obtenida por calcinación a 400 °C en presencia de almidón 2%, se obtuvo una distribución de tamaño de poro similar (figura 25) a la muestra con almidón al 1%. Sin embargo, aún cuando la distribución de tamaño de poro es similar, las diferencias de sus áreas, es de casi el doble, el área específica del MnO₂-Alm2-400, es de 33.6 m²/g. Y tiene un volumen de poro de 0.223 cm³/g que es el mayor de todos los óxidos. El promedio de tamaño de poro fue de 26.4 nm, lo cual es menor que los experimentos realizados sin plantilla y con almidón al 1%.

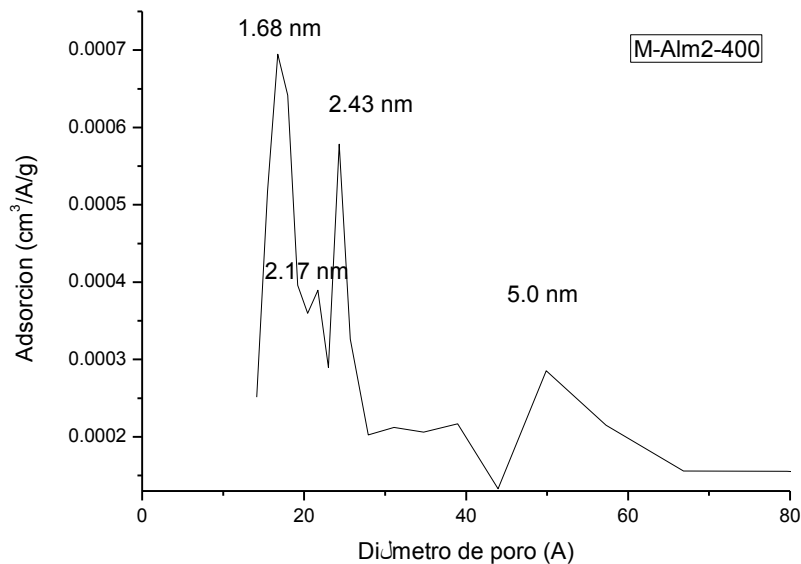


Figura 25. Distribución de tamaño de poro para óxido de Manganeso con almidón al 2% calcinado a 400 °C.

El comportamiento de la distribución de tamaño de poro (figura 26) para la muestra que fue calcinada en presencia de alginato 1% a 400 °C, difiere de las muestras que contenían almidón en cuanto a que otros tamaños de poro se ven favorecidos. Este óxido presenta la segunda área específica más alta para los experimentos de manganeso con un área de 22.4 m²/g, el tamaño promedio de poro es de 25.6 nm, en comparación con todos los calcinados a 400 °C, es el que tiene menor tamaño de diámetro de poro.

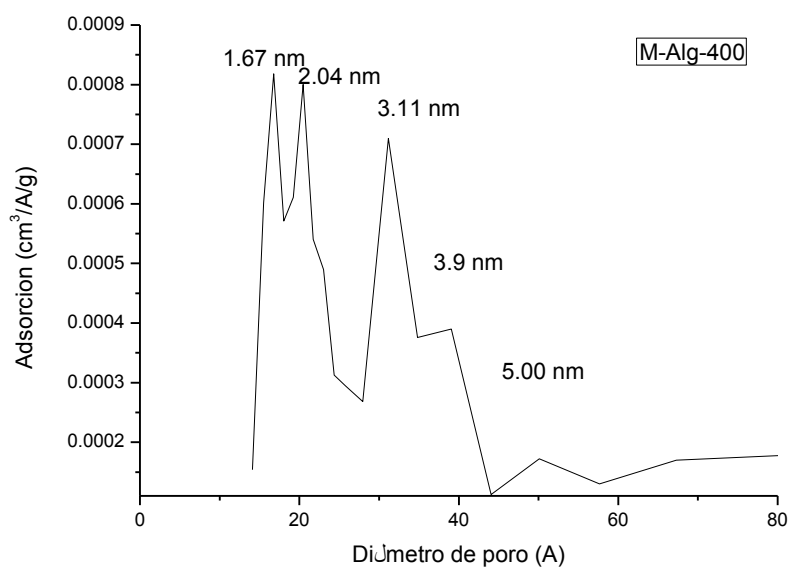


Figura 26. Distribución de tamaño de poro para óxido de Manganeso con alginato calcinado a 400 °C.

La distribución de tamaño de poro (figura 27) para el óxido de manganeso obtenido en ausencia de plantillas y calcinado a 500 °C se ve más desplazada hacia tamaños menores a 2 nm de diámetro, con un pico muy angosto hacia 5 nm, por lo que a diferencia de las que fueron calcinadas a 400 °C, se puede observar que los poros se fueron cerrando hasta quedar en esa distribución o con ese tamaño, el área específica de la muestra fue de 14.07 m²/g, con un volumen de poro de 0.072 cm³/g. El diámetro promedio de poro fue de 19.1 nm.

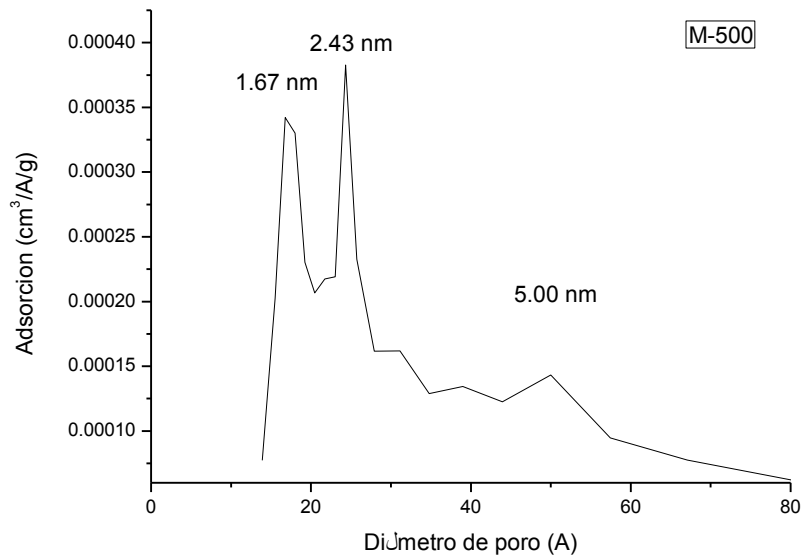


Figura 27. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso calcinado a 500 °C.

La muestra de MnO_2 que se sintetizó en presencia de Almidón 1% y se calcinó a 500 °C, muestra que la distribución de tamaño de poro (figura 28) más orientada hacia diámetros de 2 nm, con menor presencia de poros mayores a este tamaño, el área específica obtenida para esta muestra, fue de $14.83 \text{ m}^2/\text{g}$, de las muestras calcinadas a 500 °C, fue la que presentó mayor área específica. El volumen de poro obtenido fue de $0.089 \text{ cm}^3/\text{g}$. El diámetro promedio de poro fue de 24 nm.

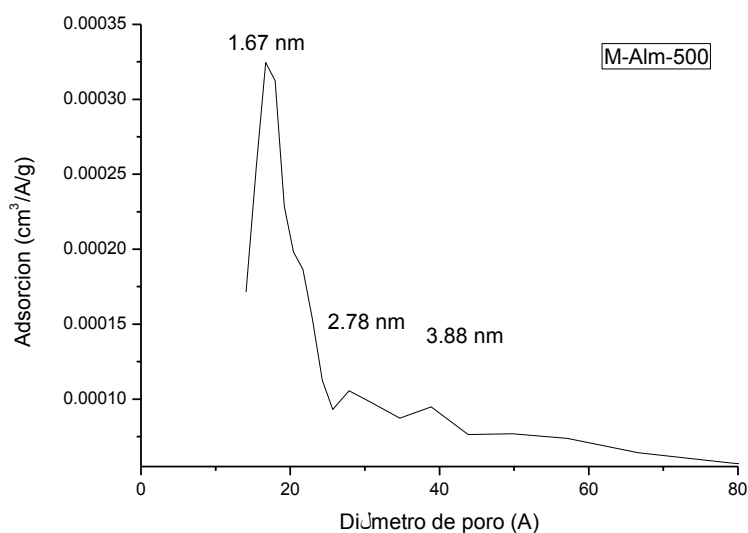


Figura 28. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso en presencia de almidón al 1% calcinado a 500 °C

La muestra que se sintetizó en presencia de alginato al 1% y calcinada a 500 °C, presenta una distribución de tamaño de poro (figura 29) similar a la que fue calcinada sin usar polímero natural, la distribución está más orientada hacia 2 nm de diámetro, en comparación con la que no se calcinó en presencia de polímero. El área específica obtenida para esta muestra fue similar a la que no contiene polímero a la hora de su calcinación, y fue de 14.07 m²/g, el volumen de poro obtenido para esta muestra fue de 0.068 cm³/g. El diámetro promedio de poro fue de 19 nm.

Por lo que se puede atribuir que la temperatura que proporciona la porosidad y el área específica más alta, es de 400 °C por 2 horas.

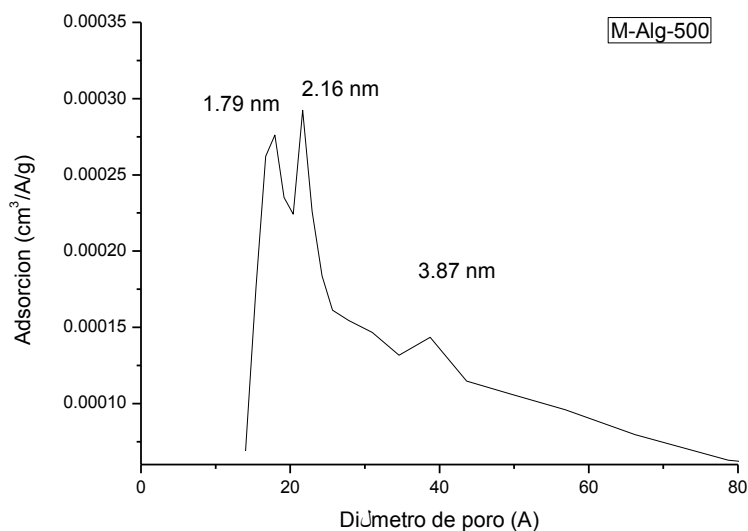


Figura 29. Distribución de tamaño de poro para óxido de manganeso con alginato calcinado a 500 °C.

3.4.2 Análisis textural de V₂O₅

En la tabla IV se aprecian las áreas superficiales obtenidas para los óxidos de vanadios sintetizados tanto en ausencia como en presencia de polímeros naturales. La síntesis con mayor efecto en el área específica fue la llevada a cabo en presencia de alginato y con extracción con agua; en las muestras calcinadas la muestra que mostró mayor área específica, fue la calcinada en presencia de almidón. Lo cual muestra que la presencia de polímeros naturales en los óxidos de vanadio promovió el incremento del área específica.

Tabla IV. Áreas superficiales para óxidos de vanadio sintetizados mediante sol-gel

Muestra	Área específica (m ² /g)	Tratamiento
V ₂ O ₅ -500	1.98	Calcinación
V ₂ O ₅ -Alm-500	3.77	Calcinación
V ₂ O ₅ -Alg-500	0.41	Calcinación
V ₂ O ₅ -gel	0.33	Extracción con agua
V ₂ O ₅ -Alm-gel	0.41	Extracción con agua
V ₂ O ₅ -Alg-gel	6.92	Extracción con agua

3.5 Microscopia Electrónica de Barrido

3.5.1 Micrografías de MnO₂

Las imágenes obtenidas, muestran que para el MnO₂ obtenido al calcinarlo a 400 °C en ausencia de bioplantilla (figura 30), se obtiene un aglomerado de nanopartículas que tienen una forma amorfa cuando se calcina a 400 °C por 2 horas. Con la ayuda del programa analizador de imágenes, se puede estimar que el promedio de tamaño de partícula está en un intervalo de 80-90nm.

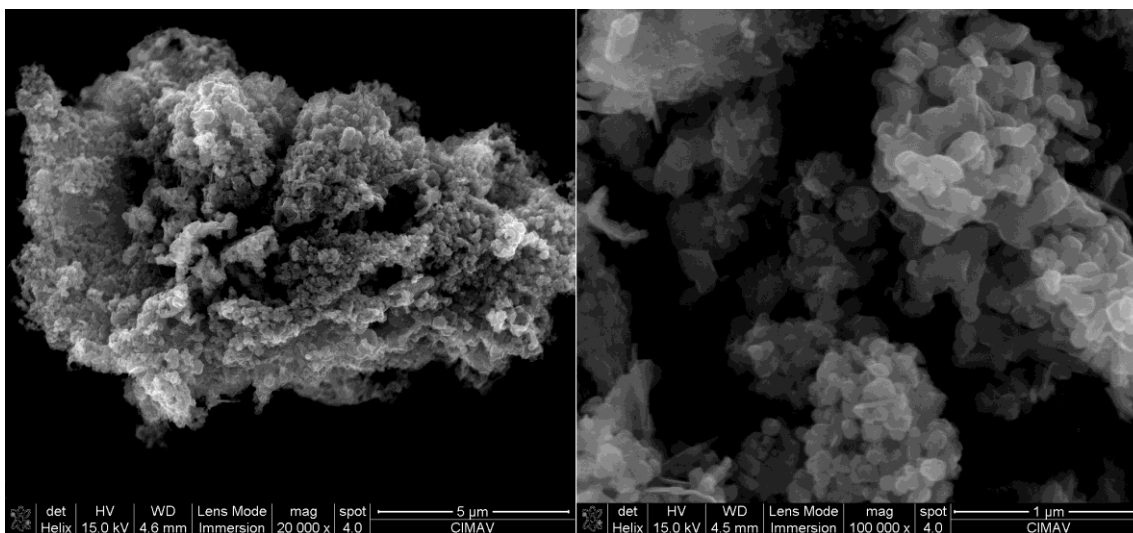


Figura 30. Microscopía de MnO₂ birnesita calcinada a 400 °C por 2 horas

Para la birnesita calcinada en presencia de almidón, se puede observar la misma morfología de los granos (figura 31). Con el analizador de imágenes (ImageJ), se puede observar que el promedio del tamaño de partícula está dentro del intervalo de 70-80 nm aunque se advierten partículas de menor tamaño que no se observaron en la síntesis sin polímero natural.

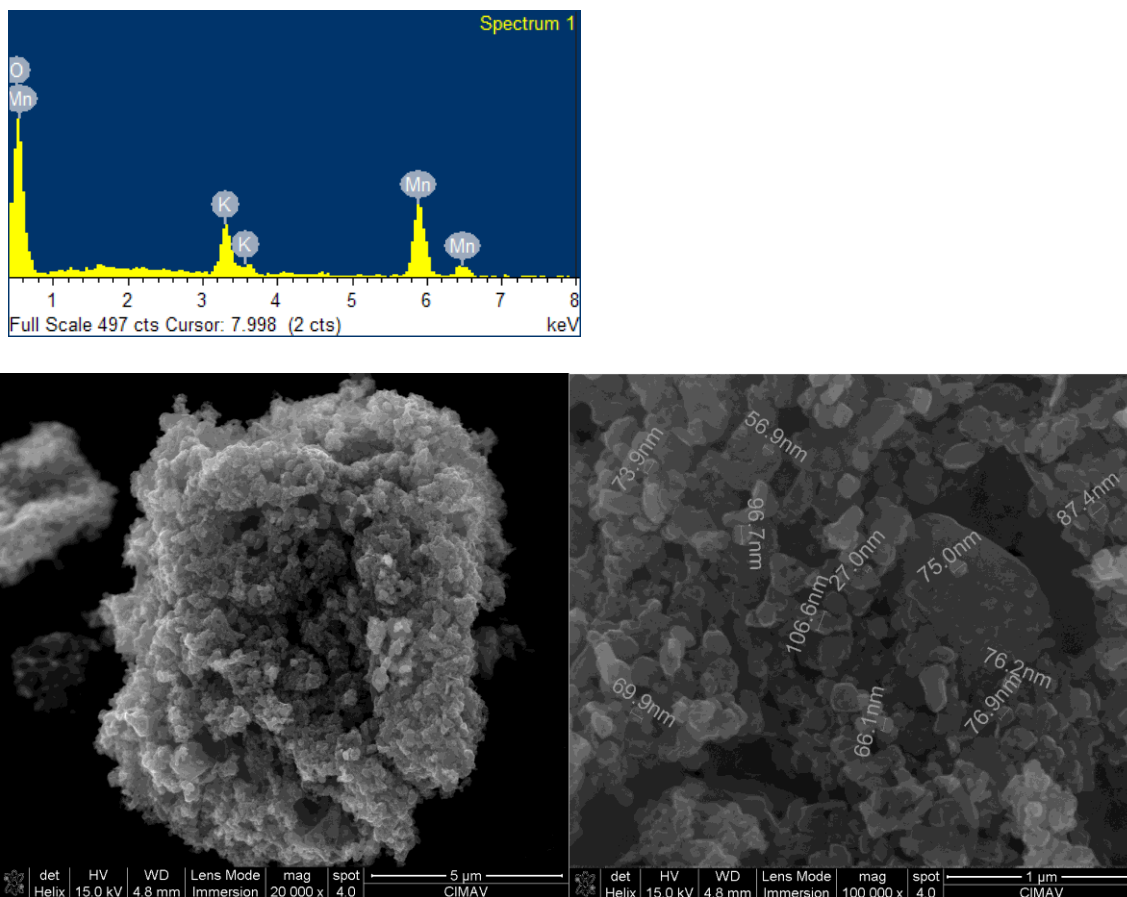


Figura 31 Microscopía de MnO₂ calcinado a 400 °C en presencia de almidón 1%

Para el experimento manganeso-alginato (figura 32), se obtuvieron micrografías con soporte de la técnica de EDAX, que confirman, la ausencia de carbón proveniente de la calcinación del alginato, la forma de las partículas es de

tipo alargada, siendo sus dimensiones entre 70-80nm, pudiéndose observar, tamaños superiores a 100 nm.

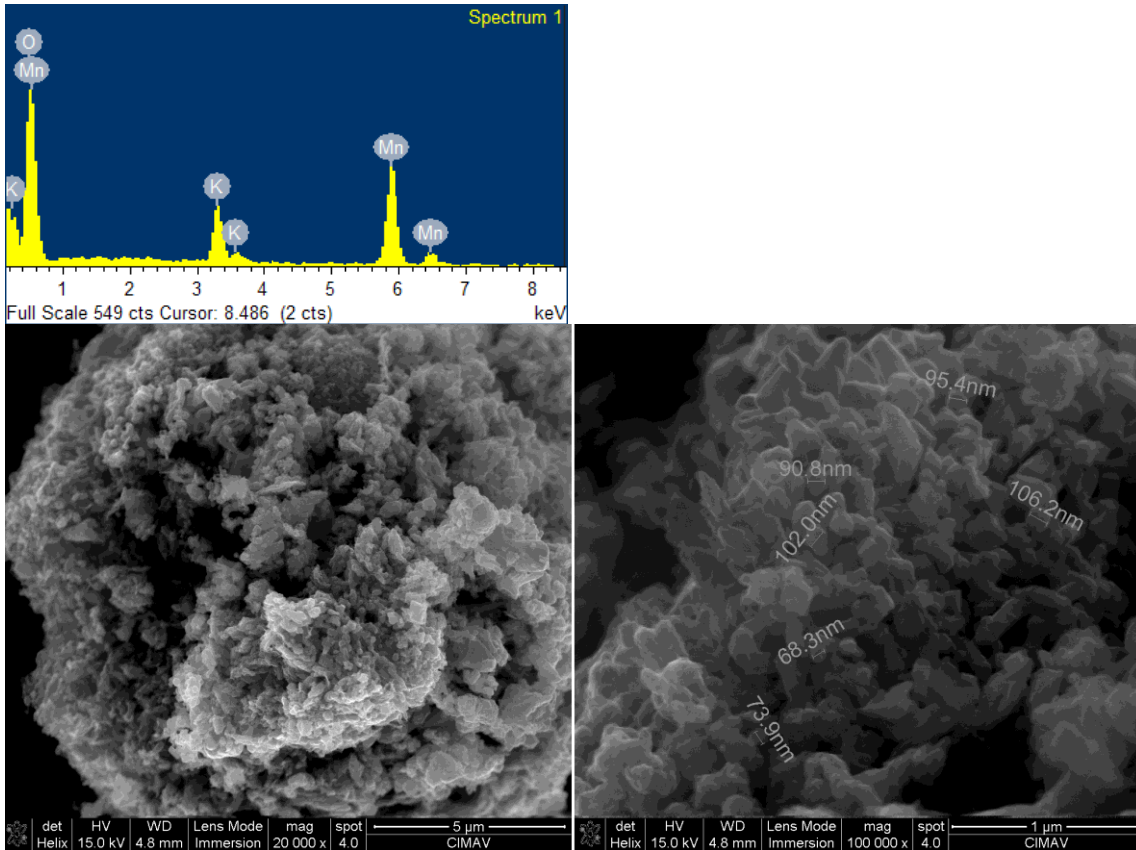


Figura 32. Microscopía electrónica de MnO₂ con alginato 1% calcinado a 400 °C

En la figura 33 se puede apreciar la microscopía para la birnesita en ausencia de polímero y calcinada a 500 °C por 2 horas. A primera vista, la morfología tiende a ser laminar a diferencia de las calcinadas a 400 °C, y las muestras se ven más sinterizadas. Estos resultados coinciden con los resultados de Ching et al.²² donde se obtuvieron formas globulares y laminares para la

birnesita a temperaturas similares a las de este trabajo. Sin embargo, ellos obtienen mayor área específica para las formas laminares debido al tratamiento de secado tipo aerogel, este tratamiento implica la extracción del solvente original con un fluido supercrítico, por lo que no existe una deformación significativa de los poros. Las birnesitas laminares de nuestro trabajo no mostraron un incremento de área específica, debido a que los poros tienden a cerrarse en las condiciones utilizadas.

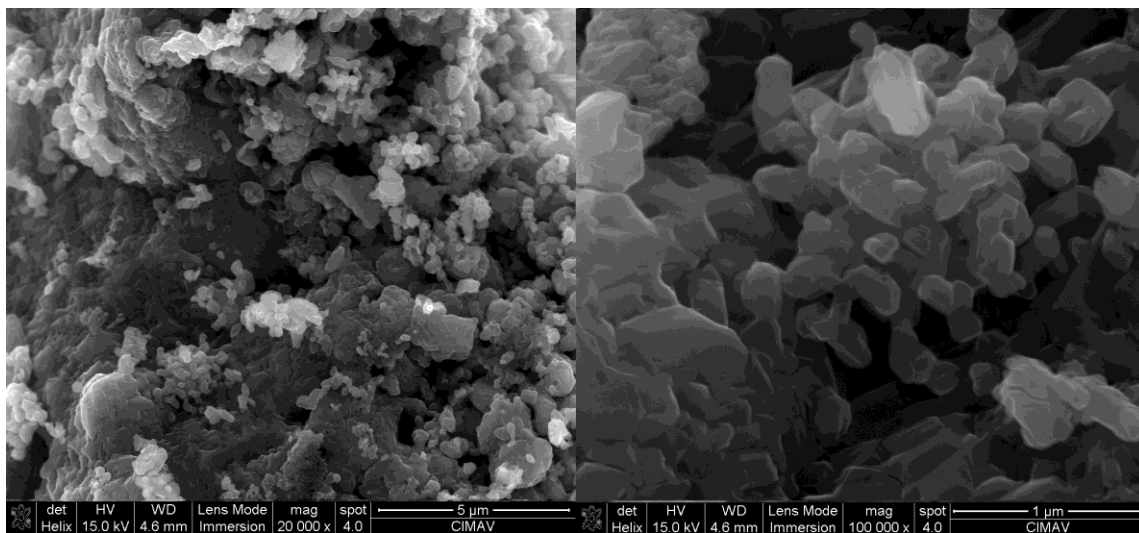


Figura 33. Micrografía de birnesita sol-gel calcinada en ausencia de polímero a 500 °C por 2 horas.

CAPÍTULO 4

Evaluación de las Capacitancias del MnO_2 y del V_2O_5 Mediante Voltametría Cíclica

4.1 Comportamiento de la Capacitancia del MnO_2 a Diferentes Velocidades de Barrido

Para el estudio con los electrodos de birnesita como material electroactivo, se utilizó electrolito Na_2SO_4 1M. Se probaron velocidades de barrido de: 2, 5, 10 y 20 mV/s en una ventana de potencial de -0.1V a 0.9V.

En la figura 34, se presenta el comportamiento frente a las velocidades de ciclado para el MnO_2 calcinado a 400 °C, en el cual se puede apreciar que a la velocidad de 2 mV/s se tienen dos picos bien definidos a los potenciales de 0.3V y 0.65V, los cuales indican fenómenos de oxidación-reducción¹⁷ además se puede apreciar que mantiene una forma aproximadamente simétrica, característica de un capacitor electroquímico, a esta velocidad se obtuvo una capacitancia de 144 F/g. A velocidades superiores a 5 mV/s, los picos debidos de los procesos redox comienzan a desaparecer junto con la forma simétrica de la curva, la forma aproximadamente simétrica característica de un capacitor electroquímico se

desvanece. La razón para las deformaciones de la curva conforme se aumenta la velocidad se puede deber a fenómenos de polarización del electrodo debida a procesos difusionales, ya que a velocidades más altas, no se cuenta con tiempo suficiente para que los iones del electrolito accedan hasta la superficie de los poros presentes.

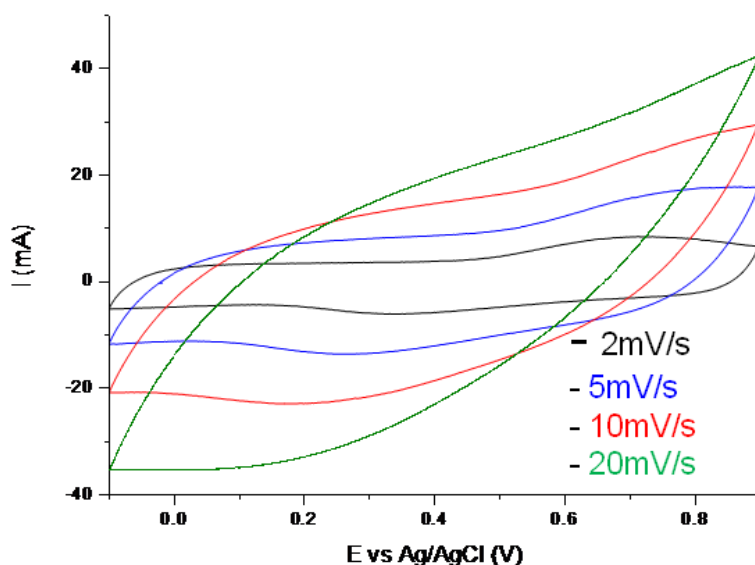


Figura 34. Capacitancia mediante voltametría cíclica de MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

En conjunto con las voltametrías y como estudio complementario de los fenómenos implicados en el proceso, se empleó un método gráfico para el estudio de las velocidades de barrido, el cual consiste en graficar la carga contra el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad y extrapolar una línea hacia velocidad infinita para obtener la carga debida a las interacciones con la superficie disponible (q^*_E), y graficar los inversos de las cargas contra la raíz de las velocidades de barrido que sirve para estimar la capacitancia total (q^*_T). La carga interna (q^*_i) que

no está disponible a altas velocidades de barrido, es la diferencia de la total y la externa y se calcula con la ecuación 5, las cargas se dan en C/g⁷³⁻⁷⁵

$$q^*_i = q^*_T - q^*_E \quad 5$$

En la figura 35 se puede apreciar la carga vs el inverso de la raíz cuadrada y el inverso de la carga vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el MnO₂ calcinado a 400 °C en ausencia de polímero natural. La carga total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área superficial de 18.18 m²/g está totalmente disponible sería de 625 F/g. El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 33.76 F/g lo que hace pensar que solo el 5 % del área es fácilmente accesible para los iones a muy altas velocidades, lo cual significa que experimenta problemas difusionales, con esto se confirma que en efecto la deformación de las curvas voltamétricas incluidas las de las figuras: 36, 38, 40, 42, 44 y 46, se debe a procesos difusionales, ya que al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 33.76 F/g de los 625 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 76 %.

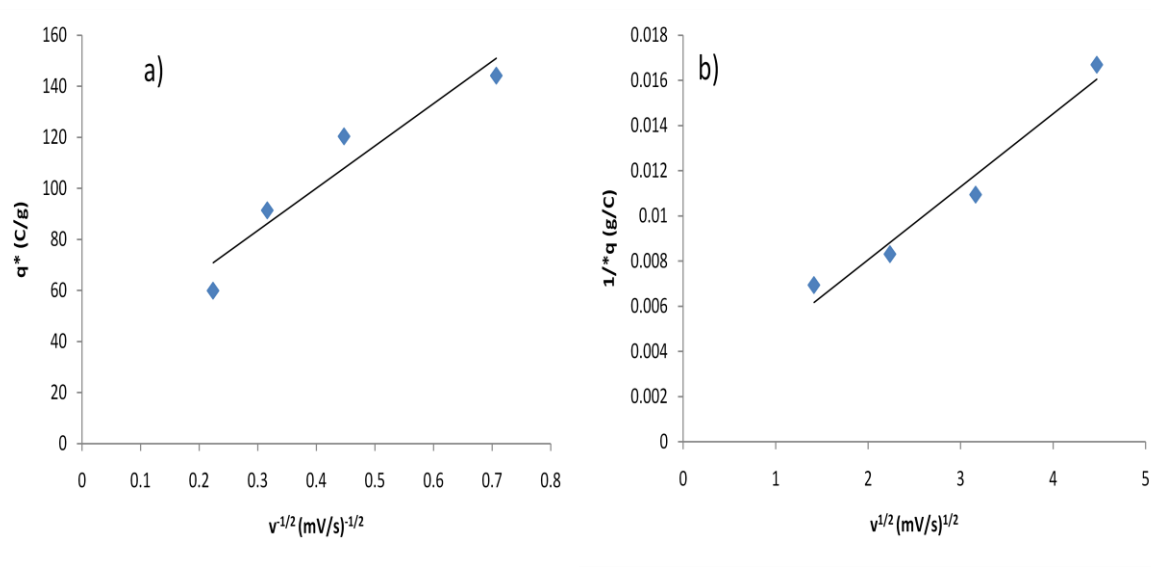


Figura 35. a) Carga externa. b) Carga total para MnO₂ calcinado a 400 °C en ausencia de polímero natural.

Según Conway et al. la capacitancia debida a procesos de doble capa se puede tomar como 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, al utilizar este valor obtenemos que la contribución de doble capa en este óxido es de 3.63 F/g, que comparando contra el valor de capacitancia obtenido a 2 mV/s, 136.37 pertenecen a pseudocapacitancia.

En la figura 36, se presenta el comportamiento frente a las velocidades de ciclado para el MnO₂ calcinado a 400 °C en presencia de almidón 1%, en el cual se puede apreciar que a la velocidad de 2 mV/s se presentan dos picos bien definidos a los potenciales de 0.3V y 0.65V, los cuales indican fenómenos de oxidación-reducción, además se puede apreciar que mantiene la forma ideal aproximadamente simétrica característica de un capacitor electroquímico, a esta velocidad se obtuvo una capacitancia de 150 F/g.

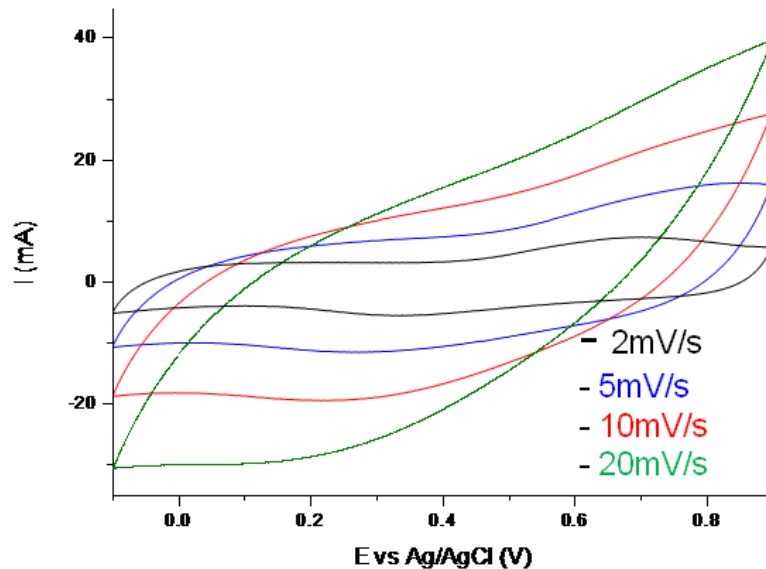


Figura 36. Capacitancia mediante voltametría cíclica de MnO_2 en presencia de almidón 1% calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

Comparando contra el óxido calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de polímero natural, el calcinado con polímero tiene una capacitancia ligeramente mayor, y también el área específica externa es mayor ($18.6\text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con el estándar ($18.2\text{ m}^2/\text{g}$). A velocidades superiores a 5 mV/s , los picos debidos a fenómenos redox comienzan a desaparecer junto con la forma simétrica de la curva, la forma aproximadamente simétrica característica de un capacitor electroquímico

A partir de las gráficas de la figura 37 se puede calcular que la capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de $18.6\text{ m}^2/\text{g}$ estaría totalmente disponible sería de 714 F/g . El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (obtenido con

la carga externa) fue de 31.4 F/g lo que hace pensar que solo el 4 % del área es fácilmente accesible para los iones, esto, previamente explicado, se debe a dificultades en los procesos difusionales, ya que al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, solo se disponen de 31.4 F/g de los 714 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 20.3 %. El valor de capacitancia asociado a la doble capa sería de 3.71 F/g, lo que deja los otros 141.29 F/g a fenómenos de pseudocapacitancia.

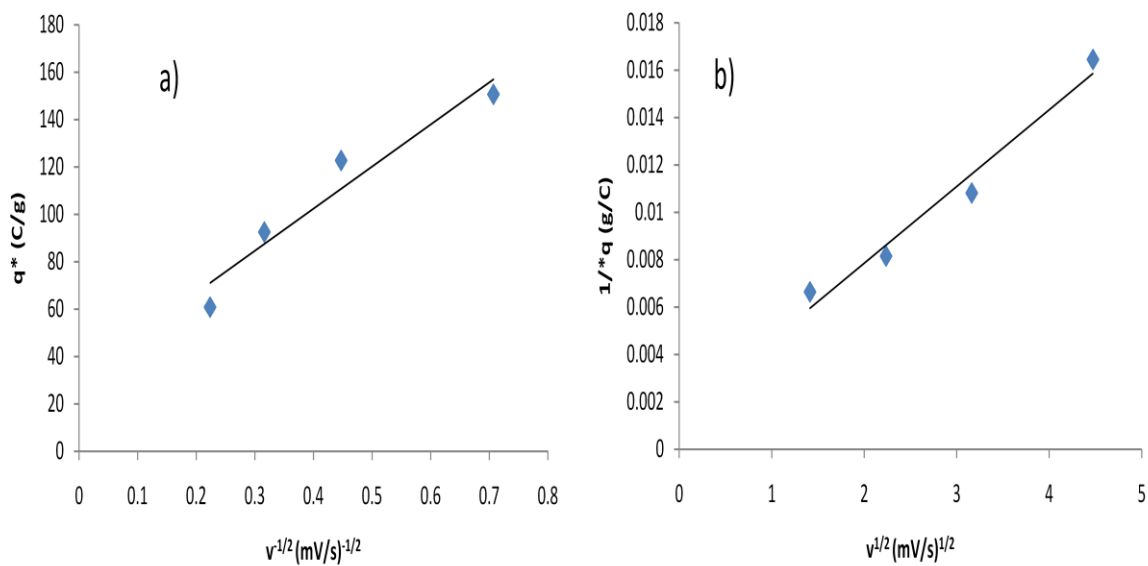


Figura 37. a) carga externa. b) carga total para MnO₂ calcinado a 400 °C en presencia de almidón 1%.

En la figura 38, se presenta el comportamiento frente a las velocidades de ciclado para el MnO₂ calcinado a 400 °C en presencia de almidón 2%, en el cual

se puede apreciar que a la velocidad de 2 mV/s se presentan dos picos bien definidos a los potenciales de 0.28V y 0.60V, los cuales indican fenómenos de oxidación-reducción, además se puede apreciar que mantiene la forma aproximadamente simétrica característica de un capacitor electroquímico, a esta velocidad se obtuvo una capacitancia de 181 F/g, comparando contra el óxido calcinado a 400 °C en ausencia de polímero natural, el calcinado con polímero tiene una capacitancia mayor, y también el área específica externa es mayor (33 m²/g) en comparación con el estándar (18.2 m²/g), lo que hace de este material, el que tiene la más alta capacitancia de los óxidos de manganeso en esta investigación. A velocidades superiores a 5 mV/s, los picos debidos procesos redox comienzan a desaparecer junto con la forma simétrica característica de un capacitor electroquímico. Además, su tamaño de poro promedio de 25.4 nm es favorable para fenómenos de capacitancia, ya que la esfera de hidratación que acompaña a los iones puede pasar sin problemas por estos poros.⁷⁶ El volumen de poro de 0.223 cm³/g es el mayor volumen de poro para los óxidos de manganeso de esta investigación.

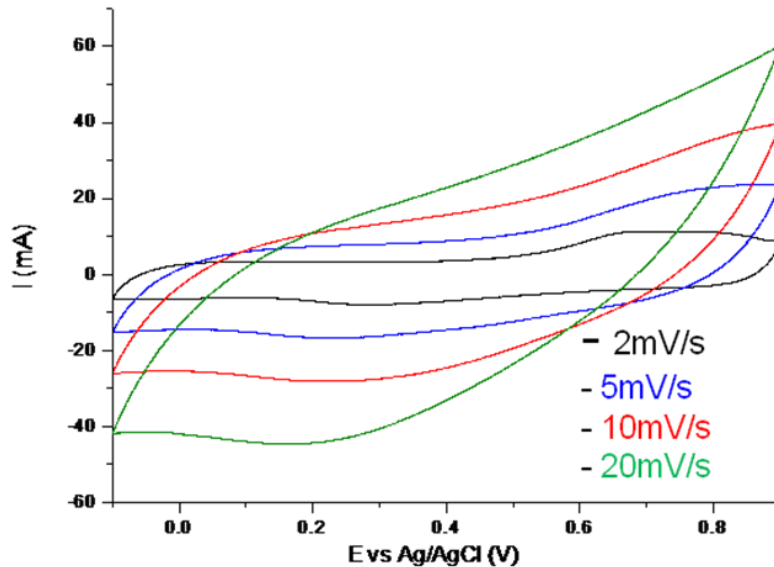


Figura 38 Capacitancia mediante voltametría cíclica de MnO_2 en presencia de almidón 2% calcinado a 400°C

A partir de las gráficas de la figura 39 se pueden obtener la carga externa y total, y usando la ecuación 1 se puede calcular la capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de $33.75\text{ m}^2/\text{g}$ estaría totalmente disponible sería de 500 F/g . El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) a partir de la carga externa fue de 43.7 F/g lo que hace pensar que el 8 % del área es fácilmente accesible para los iones, al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 43.7 F/g de los 500 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 36.2 %. Se puede apreciar que este óxido presenta mayor área específica disponible lo cual se vio traducido en un incremento de la

capacitancia a velocidad de 2mV/s. El valor de capacitancia asociado a doble capa sería de 6.75 F/g, lo cual deja que a 2 mV/s, 174.25 F/g son correspondientes a pseudocapacitancia.

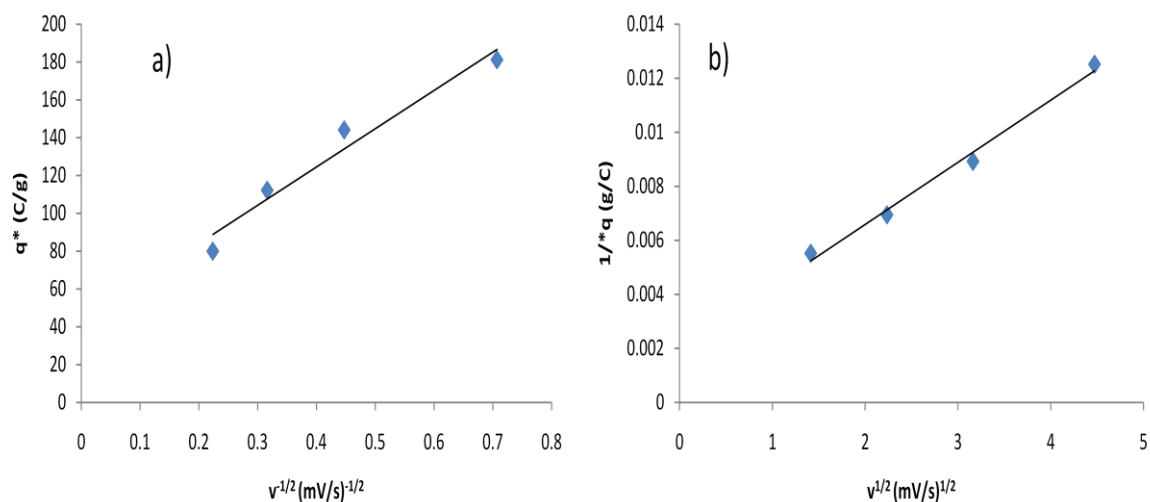


Figura 39. a) carga externa. b) carga total para MnO_2 calcinado a 400 °C en presencia de almidón 2%.

En la figura 40, se presenta el comportamiento frente a las velocidades de ciclado para el MnO_2 calcinado a 400 °C en presencia de alginato 1%, en el cual se puede apreciar que a la velocidad de 2 mV/s se presentan dos picos bien definidos a los potenciales de 0.31V y 0.59V, los cuales indican fenómenos de oxidación-reducción debidos a procesos redox, además se puede apreciar que mantiene la forma ideal simétrica característica de un capacitor electroquímico, a esta velocidad se obtuvo una capacitancia de 138 F/g, comparando contra el óxido calcinado a 400 °C en ausencia de polímero natural, el calcinado con polímero tiene una capacitancia menor, siendo que el área específica es mayor (22 m^2/g), sin embargo, es la que conserva mayor simetría a velocidades de 5 y 10 mV/s,

con sus respectivas capacitancias de 123 y 138 F/g, pero los picos de fenómenos redox comienzan a desaparecer. El fenómeno anterior se explica con la distribución de tamaño de poro, ya que al existir más poros en el rango de 2-50 nm, existen mayor cantidad de lugares en la que los electrolitos se pueden alojar a mayores velocidades de barrido.

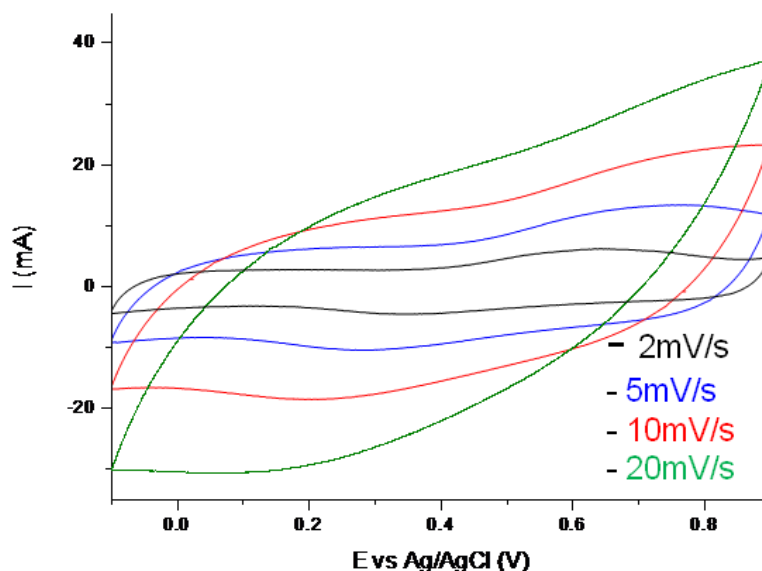


Figura 40. Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en presencia de alginato calcinado a 400 °C

A partir de las gráficas de la figura 41 se puede obtener la carga externa y total, y con el uso de la ecuación 1 se pueden obtener las capacitancias externas y totales. La capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de 22.41 m²/g estaría totalmente disponible sería de 175.4 F/g. El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 79.38 F/g lo que hace pensar

que el 45 % del área es fácilmente accesible para los iones, lo cual repercutió en la presencia de simetría de las curvas hasta una velocidad de 10 mV/s, aunque siguen existiendo procesos difusionales, son menores que en los demás óxidos de manganeso de este trabajo. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 78 %. Sin embargo, el incremento en área específica para este óxido, no significó incremento en capacitancia, pero le confirió estabilidad frente a altas velocidades de barrido. Este óxido posee más poros con diámetro en la región mesoporosa. Lo que probablemente permite el acomodo rápido de los iones en la superficie. El valor de capacitancia asociado a doble capa sería de 4.48 F/g, lo que deja 133.52 F/g debidos a fenómenos pseudocapacitivos a 2mV/s.

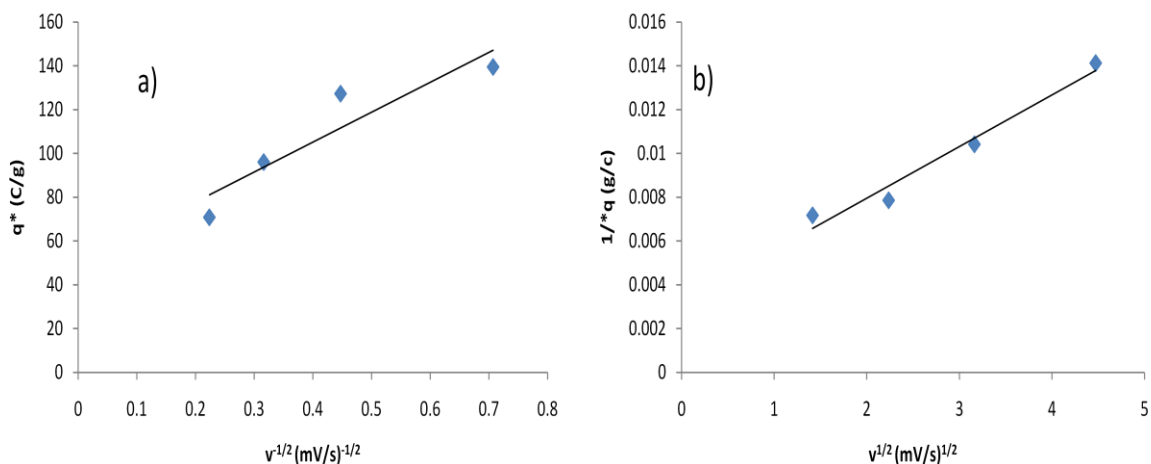


Figura 41. a) carga externa. b) carga total para MnO₂ calcinado a 400 °C en presencia de alginato 1%.

En la figura 42, se presenta el comportamiento frente a las velocidades de ciclado para el MnO₂ calcinado a 500 °C en ausencia de polímero natural, en el

cual se puede apreciar que a la velocidad de 2 mV/s se presentan dos picos bien definidos a los potenciales de 0.3V y 0.63V, los cuales indican fenómenos de oxidación-reducción, además se puede apreciar que mantiene la forma ideal simétrica característica de un capacitor electroquímico, a esta velocidad se obtuvo una capacitancia de 167 F/g. Se observa que la distribución de poro, se encuentra más ubicada en diámetros de poro cercanos a los 2 nm, por lo que el efecto de la temperatura genera el cierre de poros. Este fenómeno, hace que menos lugares estén disponibles para que el electrolito pueda posicionarse y contribuir a la capacitancia, el área específica fue de 14.07 m²/g y tuvo un volumen de poro de 0.072 cm³/g, sin embargo, la elevada capacitancia que presenta, no puede ser explicada solo con los datos del análisis textural. Al observar la microscopía, se puede apreciar una estructura tipo laminar (figura 2), por lo que en este caso la capacitancia podría ser debida además a la intercalación lenta de iones entre esas capas, y no solo a la capacitancia de los poros como en los calcinados a 400 °C, donde la contribución de la estructura laminar no se observaba. La capacitancia de este óxido a una velocidad de 2mV/s fue de 167 F/g, la segunda más alta de los óxidos de manganeso.

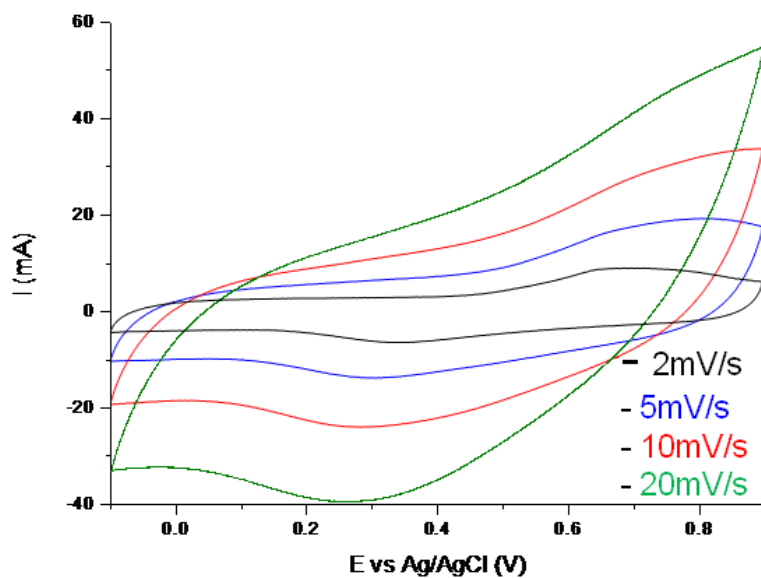


Figura 42. Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en ausencia de plantilla calcinado a 500 °C

A partir de las cargas externa y total obtenidas de la figura 43 y el uso de la ecuación 1, la capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de 14.07 m²/g estaría totalmente disponible sería de 322.6 F/g. El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 64.9 F/g lo que hace pensar que solamente el 20 % del área es fácilmente accesible para los iones, lo cual confirma que experimenta problemas difusionales, al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 64.9 F/g de los 322.6 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 51.7 %. El valor de capacitancia atribuible a doble capa sería de 2.81 F/g y 164.19 F/g debidos a pseudocapacitancia. La estructura de este óxido es más laminar y este tipo de

estructuras permiten una mejor intercalación, y los procesos de pseudocapacitancia dependen tanto de fenómenos de intercalación así como redox.

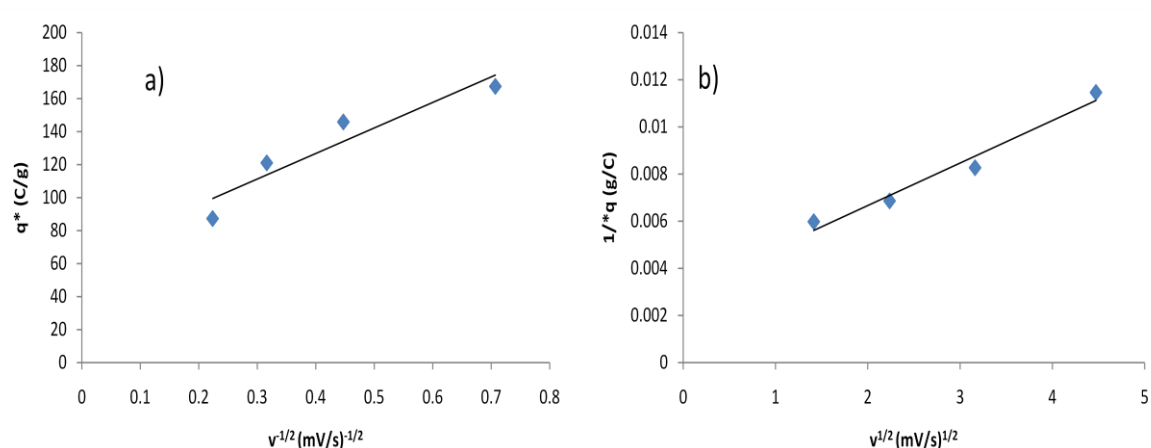


Figura 43. a) Carga externa. b) Carga total para MnO₂ calcinado a 500 °C en ausencia de polímero natural.

En la figura 44, se presenta el comportamiento frente a las velocidades de ciclado para el MnO₂ calcinado a 500 °C en presencia de almidón 1%, en el cual se puede apreciar que a partir de una velocidad de 2 mV/s comienza a perderse la forma simétrica característica de un capacitor electroquímico, a esta velocidad se obtuvo una capacitancia de 69 F/g. En la distribución de tamaño de poro se nota que el tamaño de poro más abundante es de menos de 2 nm, por lo que la movilidad de los iones hacia el interior de la estructura, se ve mucho más limitada que los que tienen porosidad mayor, su área específica externa fue de 14.84 m²/g y su volumen de poro fue de 0.089 cm³/g.

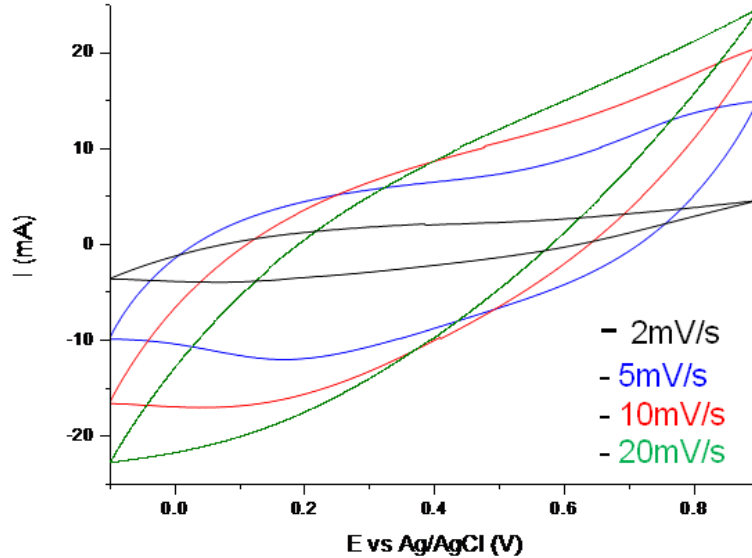


Figura 44. Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en presencia de almidón 1% calcinado a 500 °C

A partir de las gráficas de la figura 45 se puede calcular que la capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de $14.83 \text{ m}^2/\text{g}$ estaría totalmente disponible sería de 208.33 F/g . El valor obtenido para la capacitancia externa (calculada a partir de la carga externa) fue de 4.5 F/g , lo que hace pensar que solamente el 2.1 % del área es fácilmente accesible para los iones, al aumentar hacia velocidades de barrido infinitas, se aprecia que solo se disponen de 4.5 F/g de los 208.33 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 34.15 %, esto debido también a la presencia de poros con tamaño menor a 2 nm , los cuales complican los procesos capacitivos, debido a que las esferas de hidratación de los iones no pueden entrar con

facilidad. La capacitancia asociada a doble capa sería de 2.96 F/g, lo cual deja 66.04 F/g debidos a pseudocapacitancia.

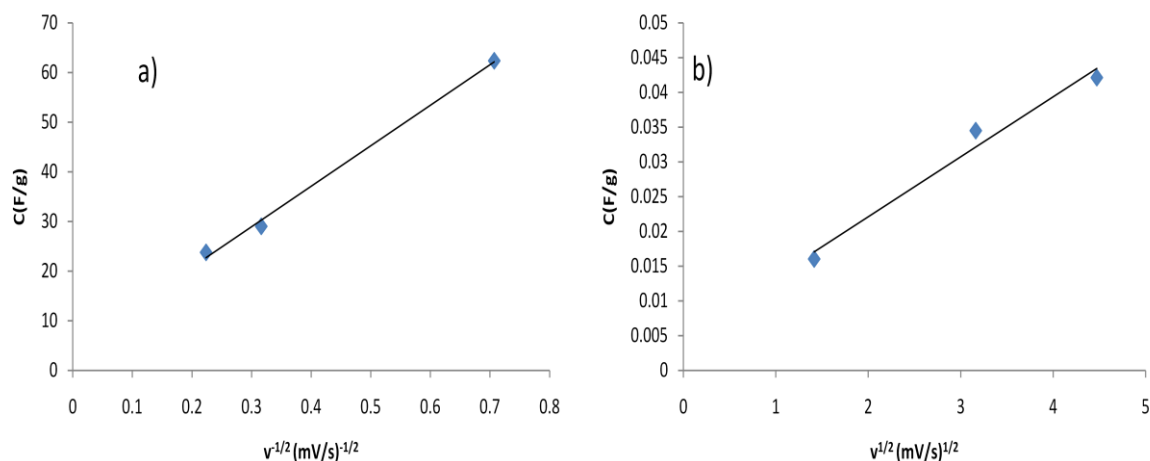


Figura 45. a) carga externa. b) carga total para MnO_2 calcinado a 500 °C en presencia de almidón 1%.

En la figura 46, se presenta el comportamiento frente a las velocidades de ciclado para el MnO_2 calcinado a 500 °C en presencia de alginato 1%, en el cual se puede apreciar que a la velocidad de 2 mV/s se presentan dos picos bien definidos a los potenciales de 0.3V y 0.65V, los cuales indican fenómenos de oxidación-reducción, además se puede apreciar que mantiene la forma ideal simétrica característica de un capacitor electroquímico, a esta velocidad se obtuvo una capacitancia de 133 F/g. Posee una baja proporción de poros en la región de 2-50 nm, lo que provoca que los procesos difusionales, se repriman en gran parte,

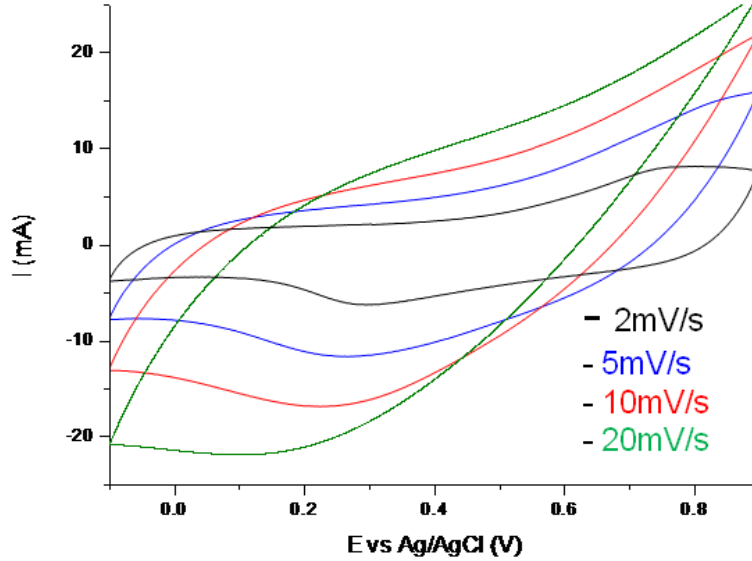


Figura 46. Capacitancia mediante voltametría cíclica para el óxido de manganeso en presencia de alginato calcinado a 500 °C.

debido a que los iones del electrolito se ven imposibilitados para alojarse en los poros del material. El área específica de la muestra fue de $14.1 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de poro fue de $0.068 \text{ cm}^3/\text{g}$.

A partir de las gráficas de la figura 47 se puede calcular que la capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de $14.1 \text{ m}^2/\text{g}$ estaría totalmente disponible sería de 666.62 F/g . El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 4.8 F/g lo que hace pensar que solamente el 0.7% del área es fácilmente accesible para los iones, al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 4.8 F/g de los 666.62 que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica

que es accesible a los iones sería del 20.42%. El valor de capacitancia debida a procesos de doble capa sería de 2.81 F/g dejando 133.19 F/g para pseudocapacitancia.

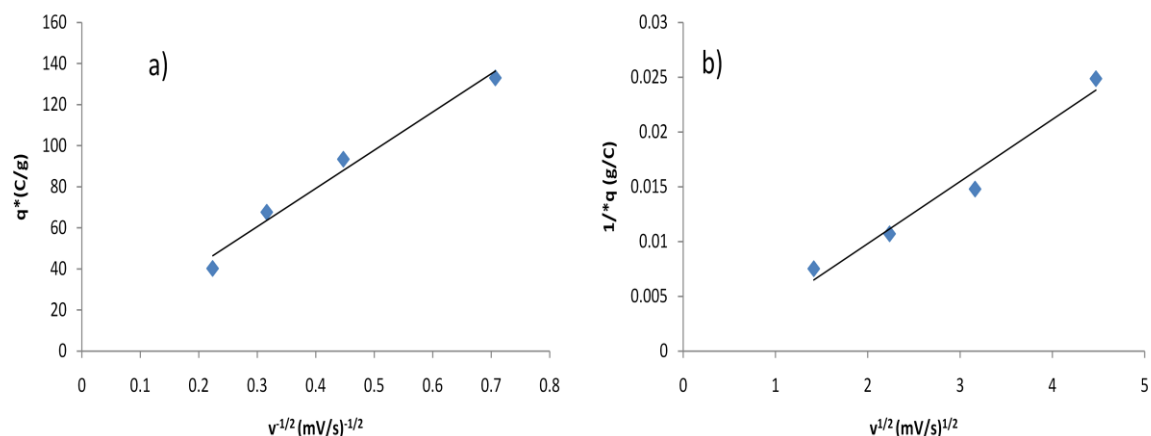


Figura 47. a) Carga externa. b) Carga total para MnO_2 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de alginato 1%.

Se puede observar que la muestra con más área específica ($33\text{ m}^2/\text{g}$) y volumen de poro ($0.223\text{ cm}^3/\text{g}$) (MAIm 2 400) es la que posee la mayor capacitancia a la velocidad de 2 mV/s . El tamaño promedio de poro (26.4 nm) es menor que en las calcinadas en ausencia y presencia de almidón 1% (31 y 28 nm). En la tabla 6 se puede apreciar que a velocidades de barrido que tienden a infinito, la capacitancia que se esté desperdiciando sea 456.3 F/g de 500 F/g que deberían de estar disponibles. Para la muestra MAIm 400 se tiene un 682 F/g que no están siendo utilizados a velocidades de barrido que tienden al infinito esto debido a que contiene menos volumen de poro (0.131 g/cm^3) en donde alojar a los iones del electrolito a altas velocidades. La muestra MAIg 400 presenta una pérdida de capacitancia de 96.02 F/g a velocidades infinitas, más baja en

comparación que los otros óxidos calcinados a 400 °C esto se podría deber a que sus poros son más accesibles a altas velocidades. Una razón para el bajo valor de capacitancia del MnO₂ sin plantilla a 2 mV/s, se debe al diámetro de poro menor que no permite la entrada de los iones con su esfera de hidratación. Una explicación del comportamiento más bien errático de las muestras calcinadas a 500 °C, podría ser debida a que el mecanismo de pseudocapacitancia además de depender de procesos redox, también se puede afectar por la facilidad o dificultad para la intercalación de los iones del electrolito entre las capas de la birnesita y estas poseen una estructura laminar. En el caso de la birnesita calcinada a 500 °C el tipo y la cantidad de los poros no favoreció la capacitancia cuando se compara con la birnesita calcinada a 400°C.

A manera de síntesis, los resultados de las capacitancias estimadas mediante voltametría cíclica, se presentan en la tabla V

Tabla V Capacitancias de los óxidos de manganeso preparados en este trabajo.

Experimento	Temperatura de calcinado (°C)	Capacitancia (F/g) 2mV/s
Birnesita	400	144
Almidón 1%	400	150
Almidón 2%	400	181
Alginato	400	138
Birnesita	500	167
Almidón 1%	500	69
Alginato 1%	500	133

En la tabla VI, se muestra la recopilación de los datos del análisis textural y las capacitancias obtenidas mediante el método gráfico de las raíces.

Sintetizando los resultados para los óxidos de manganeso calcinados a 400 °C se observa en las gráficas 35, 37, 39 y 41 que el comportamiento aproximadamente simétrico más aceptable como capacitor electroquímico se obtuvo a la velocidad de barrido de 2 mV/s dentro de la ventana de potencial de -0.1 a 0.9V. La capacitancia mayor de 181 F/g se obtuvo para el óxido de manganeso calcinado en presencia de almidón al 2%. Esta capacitancia se puede atribuir al área específica de 33.75 m²/g y la facilidad de su acceso a las velocidades manejadas; en comparación, el óxido de manganeso calcinado en ausencia de polímero natural obtuvo una capacitancia de 144 F/g con área

específica de 18.18 m²/g. Para el óxido de manganeso calcinado en presencia de alginato se obtuvo una área específica de 22.41 m²/g, por lo que se esperaría una mayor capacitancia; sin embargo, la capacitancia obtenida fue de 138 F/g por debajo del óxido calcinado en ausencia de polímero. Hay que añadir que el comportamiento aceptablemente simétrico lo mantiene hasta velocidades de 10 mV/s, característica que no poseen los demás óxidos, probablemente debido a que su distribución de tamaño de poro es dispersa ya que posee diámetros de poro de: 2.04, 3.11, 3.9 y 5 nm, por lo que cuenta con la porosidad apropiada para alojar los iones a mayores velocidades de barrido. En la tabla VI se observa que es uno de los óxidos con menor capacitancia interna, es decir que a velocidades altas de barrido presenta área favorable para el acceso de los iones.

Tabla VI. Análisis de análisis textural y datos de capacitancias para óxidos de Manganeseo

Muestra	Área Específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Ce (F/g)	Ct (F/g)	Ci (F/g)
M400	18.18	0.143	31.45	33.76	625.00	591.24
MAlm 400	18.57	0.131	28.30	31.40	714.30	682.90
MAlm 2 400	33.75	0.223	26.40	43.70	500.00	456.30
MAlg 400	22.41	0.143	25.60	79.38	175.30	96.02
M500	14.07	0.072	19.20	64.90	322.00	257.70
MAlm 500	14.83	0.089	24.00	4.50	202.33	197.83
MAlg 500	14.07	0.068	19.00	4.80	666.62	661.84

Con los óxidos de manganeseo calcinados a 500 °C, la velocidad de barrido a la que presenta comportamiento de capacitor electroquímico es a 2 mV/s. El tratamiento a 500°C hace que disminuyan los poros en comparación con los calcinados a 400 °C, haciéndolos menos susceptibles para soportar las mayores velocidades de barrido.

4.2 Comportamiento a velocidad de barrido de V₂O₅

Para las voltametrías de V₂O₅, se empleó como electrolito al Na₂SO₄ 0.5M, la ventana de potencial varió de acuerdo a la muestra analizada. Y se probaron velocidades de barrido de 2, 5, 10 y 20 mV/s

En la figura 48 se aprecia el estudio de la capacitancia mediante voltametría cíclica, para el óxido de vanadio calcinado a 500 °C en ausencia de polímero, la ventana de potencial para este material fue de 0 a 0.2V contra el electrodo de Ag/AgCl 3M, se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido, la forma simétrica rectangular, comienza a desaparecer a partir de los 10 mV/s, las capacitancias resultantes para este óxido a 2 y 5mV/s fueron de 30 F/g y 25.59 F/g.

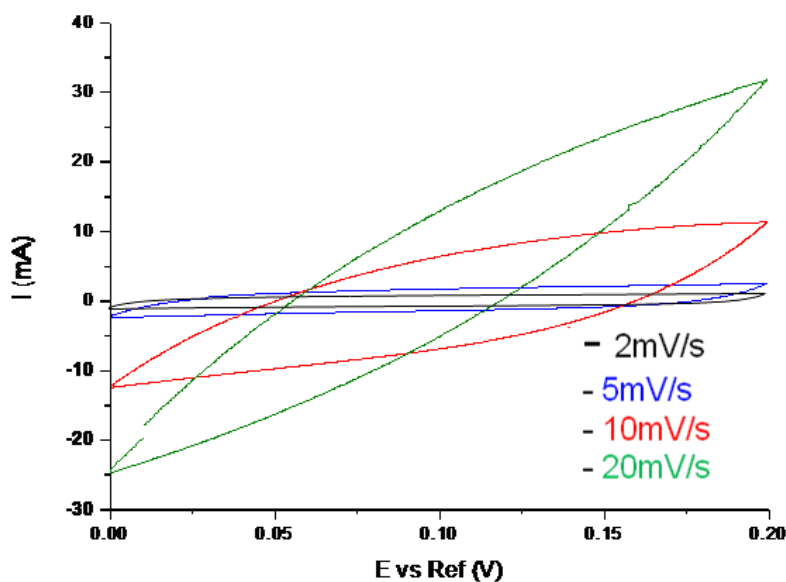


Figura 48. Voltametría cíclica de V_2O_5 calcinado a 500 °C

A partir de las gráficas de la figura 49 se pueden obtener las cargas externa y total y con el uso de la ecuación 1 se pueden calcular las capacitancias externa y total. La capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de 1.98 m^2/g estaría

totalmente disponible sería de 39.3 F/g. El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 15 F/g lo que hace pensar que solamente el 38 % del área es fácilmente accesible para los iones a velocidades infinitas, lo cual significa que experimenta problemas difusionales, con esto se confirma que en efecto la deformación de las curvas voltamétricas, se debe a procesos difusionales, esto aplica de la misma manera, aplicará para las figuras 50, 52, 54, 56 y 58, ya que al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 15 F/g de los 39.3 que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 50 %. La capacitancia debida a doble capa sería de 0.39 F/g, lo que a una velocidad de 2 mV/s se tienen 19.61 F/g debidos a pseudocapacitancia.

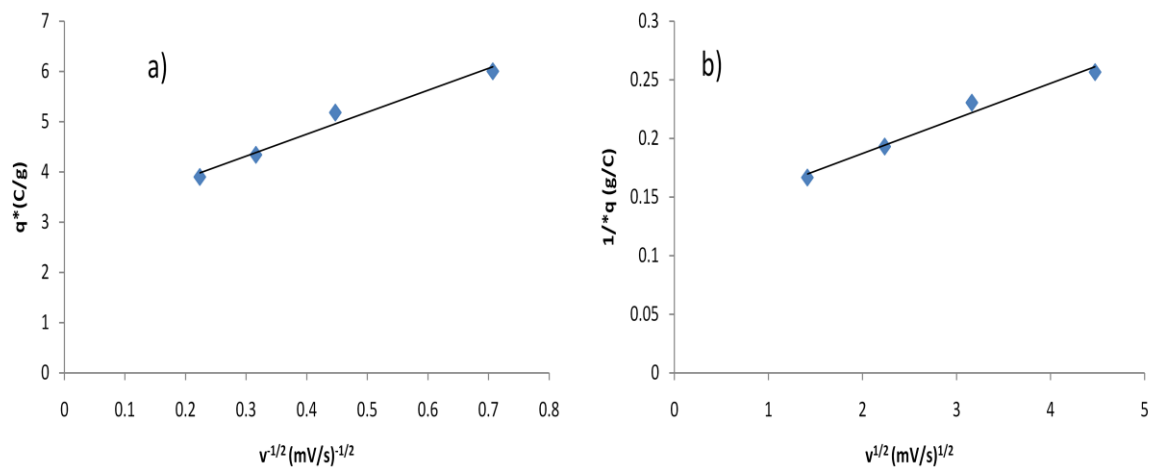


Figura 49. a) carga externa. b) carga total para V_2O_5 calcinado a 500 °C en ausencia de polímero natural.

En la figura 50 se aprecia el estudio de la capacitancia mediante voltametría cíclica, para el óxido de vanadio en presencia de almidón 1% calcinado a 500 °C, la ventana de potencial fue de 0 a 0.2V, se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido, la forma simétrica rectangular, comienza a desaparecer a partir de los 10 mV/s, las capacitancias resultantes para este óxido a 2 y 5mV/s fueron de 23 F/g y 20 F/g respectivamente, numéricamente hablando, no hay diferencia alguna entre estos valores con los del V_2O_5 calcinado sin plantilla.

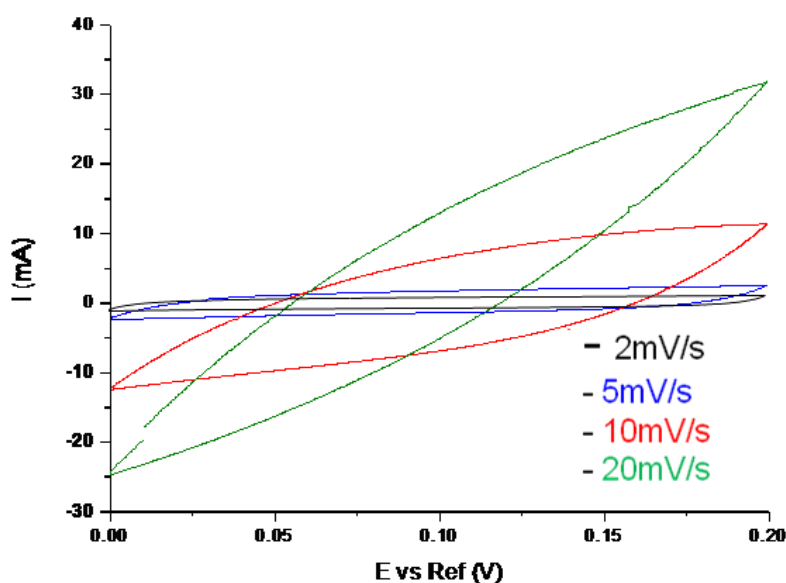


Figura 50. Voltametría cíclica de V_2O_5 con almidón calcinado a 500 °C

A partir de las gráficas de la figura 51 se pueden obtener las cargas externa y total y con el uso de la ecuación 1 se pueden calcular las capacitancias externa y total. La capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido

extremadamente bajas en las cuales el área específica de $3.77 \text{ m}^2/\text{g}$ estaría totalmente disponible sería de 30.25 F/g . El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 11.8 F/g lo que hace pensar que solamente el 37.3% del área es fácilmente accesible para los iones, a velocidades de barrido tendiendo al infinito, se aprecia que solo se disponen de 11.8 F/g de los 30.25 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 66% , en comparación con el óxido calcinado en ausencia de polímero, este posee más área disponible para eventos capacitivos. La capacitancia atribuible a doble capa sería de 0.75 F/g , lo que deja 20.25 F/g debidos a fenómenos de pseudocapacitancia a una velocidad de 2 mV/s .

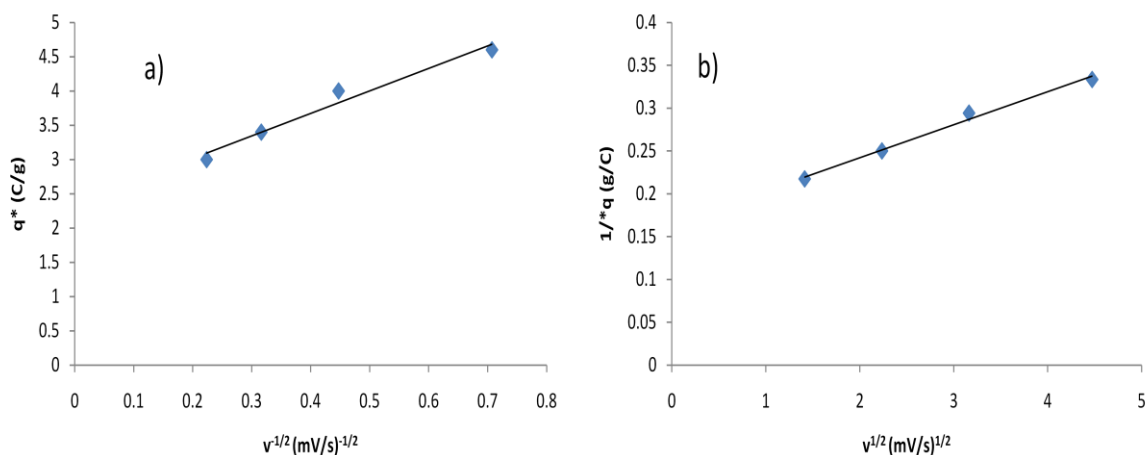


Figura 51. a) carga externa. b) carga total para V_2O_5 calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de almidón 1% .

En la figura 52 se aprecia el estudio de la capacitancia mediante voltametría cíclica, para el óxido de vanadio en presencia de alginato 1% calcinado a 500 °C, la ventana de potencial fue de 0 a 0.2V, se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido, la forma simétrica rectangular, comienza a desaparecer a partir de los 5mV/s, la capacitancia resultante para este óxido a 2 mV/s fue de 20 F/g, de nueva cuenta, no se alcanza a percibir diferencia significativa entre los valores de capacitancia de los óxidos sin plantilla y con almidón.

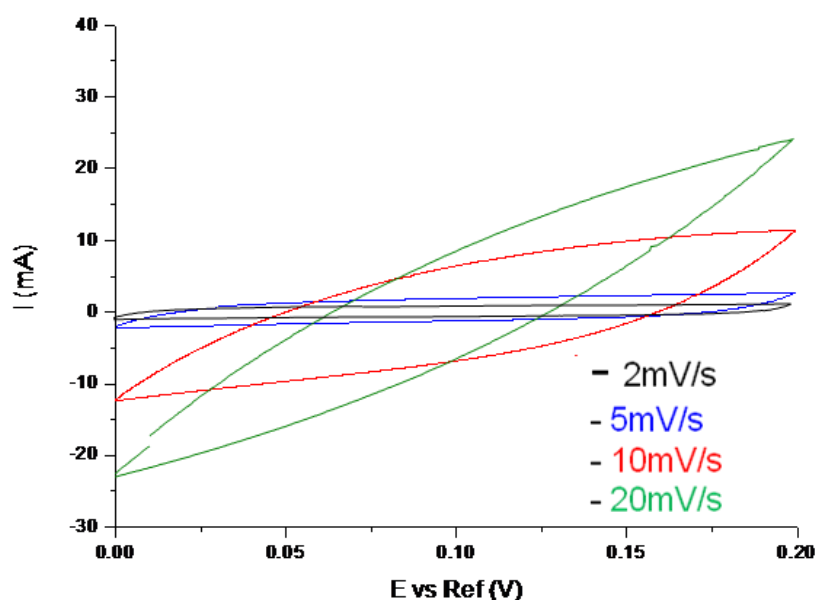


Figura 52. Voltametría cíclica de V_2O_5 con alginato calcinado a 500 °C

A partir de las gráficas de la figura 53 se pueden obtener las cargas externa y total y con el uso de la ecuación 1 se pueden calcular las capacitancias externa y total. La capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de 0.41 m^2/g estaría

totalmente disponible sería de 22.6 F/g. El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 12 F/g lo que hace pensar que solamente el 53 % del área es fácilmente accesible para los iones, al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 12 F/g de los 22.6 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 67 %, el valor de capacitancia debida a doble capa sería de 0.082 F/g, dejando casi 22 F/g debidos a fenómenos de pseudocapacitancia.

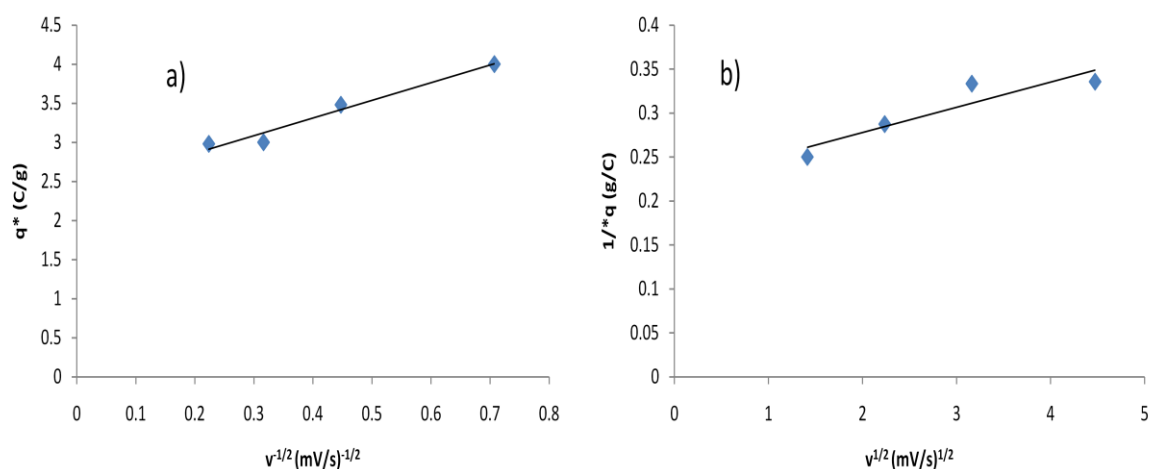


Figura 53. a) carga externa. b) carga total para V₂O₅ calcinado a 500 °C en presencia de alginato 1%.

A partir de los resultados de capacitancia para los óxidos de vanadio calcinados, se puede pensar que el método de calcinado empleado en este trabajo de investigación, no fue adecuado para lograr observar un efecto positivo por parte de la plantilla utilizada. Debido a que la estructura Schcherbainita obtenida mediante esta metodología, requería temperaturas de 500 °C, con lo que se

provoca la pérdida de agua de hidratación entre las capas laminares, esto se traduce en baja movilidad de las especies iónicas del electrolito, y por lo tanto, baja capacitancia.

En la figura 54 se aprecia el estudio de la capacitancia mediante voltametría cíclica, para el óxido de vanadio gel sin calcinar, la ventana de potencial fue de 0 a 0.4V, una diferencia del doble comparado contra el calcinado a 500 °C, se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido, la forma simétrica rectangular, comienza a desaparecer a partir de los 5mV/s, las capacitancias resultantes para este óxido a 2 y 5mV/s fueron de 125 F/g y 93 F/g, también mostrándose un incremento en la capacitancia en comparación con el calcinado a 500 °C debido a la presencia de agua de hidratación presentes entre las capas del V_2O_5 , tal como lo confirma el patrón de difracción de $V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$ y se observa el plano (001) en el ángulo 2θ de 8° (figura 10).

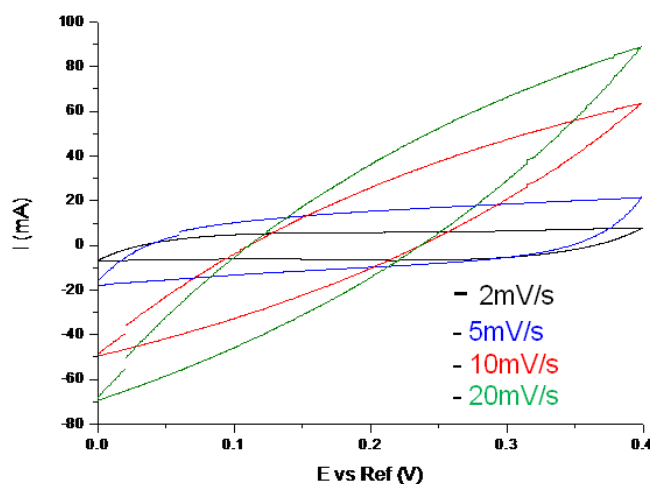


Figura 54. Voltametría cíclica de V_2O_5 xerogel

A partir de las gráficas de la figura 55 se pueden obtener las cargas externa y total y con el uso de la ecuación 1 se pueden calcular las capacitancias externa y total. La capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de $0.33 \text{ m}^2/\text{g}$ estaría totalmente disponible sería de 437.5 F/g . El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 14.17 F/g lo que hace pensar que solamente el 3 % del área es fácilmente accesible para los iones, al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 14.17 F/g de los 437.5 F/g que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 28.34 %, la capacitancia debida a doble capa sería de 0.066 F/g , por lo que los otros 123 F/g son debidos a fenómenos pseudocapacitivos.

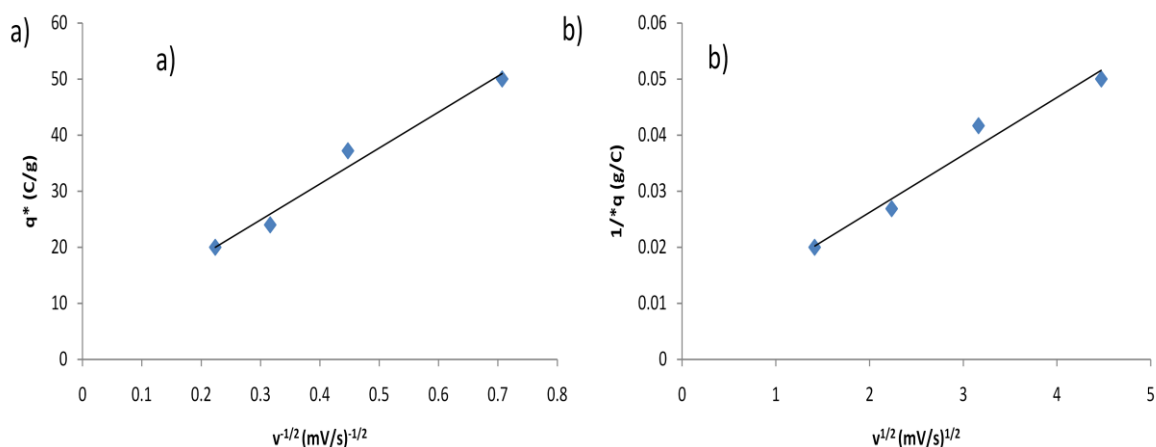
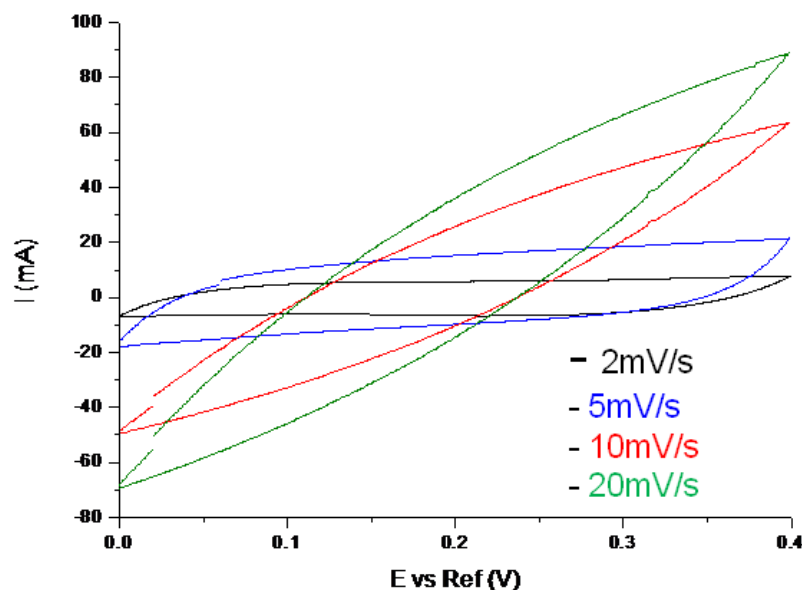


Figura 55. a) carga externa. b) carga total para V_2O_5 gel en ausencia de polímero natural.

En la figura 56 se aprecia el estudio de la capacitancia mediante voltametría cíclica, para el óxido de vanadio gel con almidón, extraído con agua a ebullición por 40 minutos, la ventana de potencial fue de 0 a 0.4V, una diferencia del doble comparado contra los calcinados a 500 °C, se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido, la forma simétrica comienza a desaparecer a partir de los 5mV/s, las capacitancias para este óxido no varían demasiado con respecto al gel de V₂O₅ sin calcinar. Las capacitancias para velocidades de barrido de 2 y 5mV/s 124F/g y 95F/g muestran un incremento en la capacitancia en comparación con los calcinados a 500 °C. Con respecto a la obtención de capacitancias similares, este resultado se podría explicar debido a que el efecto producido por la plantilla, en la matriz inorgánica, se ve destruido cuando se extrae con el agua el polímero ya que solo existían interacciones débiles entre iones metálicos y los grupos funcionales de la plantilla.⁷⁷



. Figura 56 Voltametría cíclica de V_2O_5 con almidón (extracción con agua)

A partir de las gráficas de la figura 57 se pueden obtener las cargas externa y total y con el uso de la ecuación 1 se pueden calcular las capacitancias externa y total. La capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de $0.41 \text{ m}^2/\text{g}$ estaría totalmente disponible sería de 431 F/g . El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 26.25 F/g lo que hace pensar que solamente el 6 % del área es fácilmente accesible para los iones, al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 10.5 F/g de los 158.2 que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 30 %, la

capacitancia por doble capa tendría un valor de 0.75 F/g, lo que deja 123.2 F/g debidos a fenómenos de pseudocapacitancia.

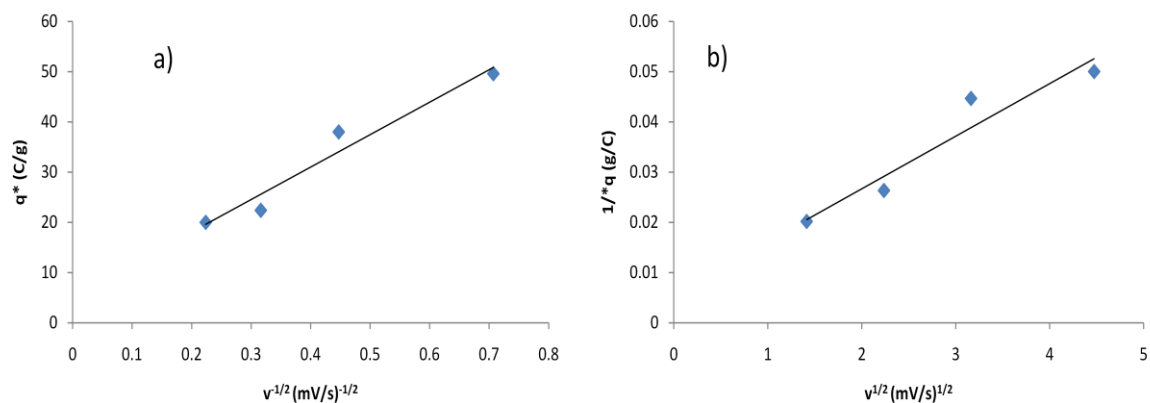


Figura 57. a) carga externa. b) carga total para V_2O_5 gel con almidón 1% (extraído con agua).

En la figura 58 se aprecia el estudio de la capacitancia mediante voltametría cíclica, para el óxido de vanadio gel con alginato, extraído con agua a temperatura de ebullición, la ventana de potencial fue de 0 a 0.4V, una diferencia del doble si se compara con los calcinados a 500 °C, se puede observar que al aumentar la velocidad de barrido, la forma simétrica comienza a desaparecer a partir de 5mV/s, las capacitancias resultantes para este óxido se disminuyen a la mitad comparado con el gel de V_2O_5 sin calcinar, las capacitancias para velocidades de barrido de, 2 y 5mV/s 80F/g y 46F/g, comparado con los óxidos calcinados a 500°C, el resultado del gel de vanadio sigue siendo mayor en capacitancia. Con las capacitancias bajas, se podría pensar que el efecto producido por la plantilla, se ve destruido una vez que se extrae con el agua, pero además pudieran ocurrir reacciones de reducción en el medio de síntesis, ya que cuando se llevó a cabo la

reacción de síntesis se observó la presencia de tintes café-verdosos no detectados con el almidón o con el gel en ausencia de polímero.⁵⁹ El color amarillo se asocia a la presencia de especies de V(IV) y el color verde a la presencia de V(III).

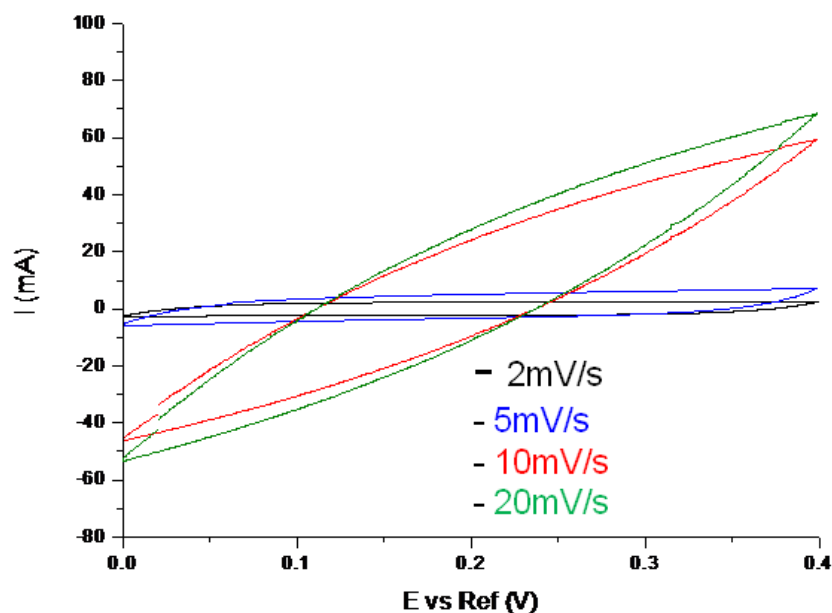


Figura 58. Voltametría cíclica de V₂O₅ con alginato (extracción con agua)

A partir de las gráficas de la figura 59 se pueden obtener las cargas externa y total y con el uso de la ecuación 1 se pueden calcular las capacitancias externa y total. La capacitancia total que el material podría lograr a velocidades de barrido extremadamente bajas en las cuales el área específica de 6.92 m²/g estaría totalmente disponible sería de 201 F/g. El valor obtenido para muy altas velocidades de barrido (capacitancia externa) fue de 5.8 F/g lo que hace pensar

que solamente el 2 % del área es fácilmente accesible para los iones, al aumentar hacia velocidades de barrido muy altas, se aprecia que solo se disponen de 5.8 F/g de los 201 que deberían estar disponibles. A la velocidad de barrido de 2 mV/s el área específica que es accesible a los iones sería del 37 %, el valor de capacitancia de doble capa sería de 1.38 F/g, lo que deja los otros 73.85 F/g debidos a pseudocapacitancia.

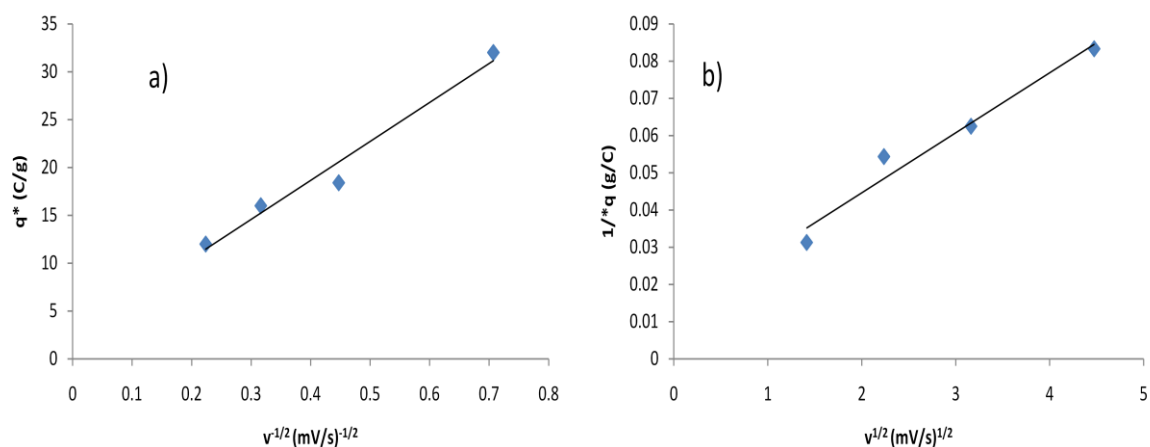


Figura 59. a) carga externa. b) carga total para V₂O₅ gel con alginato 1% (extraído con agua).

Los resultados muestran que para los óxidos que se sintetizaron mediante calcinación, su desempeño como capacitor electroquímico fue bajo con respecto a los óxidos cuyo polímero fue extraído con agua debido a que la temperatura necesaria para generar la fase Schcherbainita es de 500 °C. Un evento que ocurre en paralelo, a partir de 110 °C y finalizando en 320 °C, es la pérdida de agua de hidratación, la cual es de vital importancia para la movilidad de los iones del

electrolito hacia la estructura. Al haber perdido toda el agua de cristalización en su conversión a la fase de Schecherbainita, es obvio que la intercalación o incorporación de iones de sodio en los túneles del V_2O_5 se ve imposibilitada en las condiciones de operación del electrodo, en una ventana de potencial de 0 – 0.2 V y velocidad de 2 mV/s. La diferencia con el desempeño electroquímico de la Schcherbainita que estudió Lao et al.⁴⁶ radica en que su procedimiento de síntesis requería solo un calcinado a temperatura por debajo del punto en el que el agua de hidratación se pierde totalmente (320 °C).⁵⁹ En nuestro trabajo, manejar temperaturas por debajo de 400 °C significaría no eliminar los polímeros naturales de la matriz inorgánica. En la tabla VII se muestran las características electroquímicas de los óxidos.

Se buscó otra forma de extraer los polímeros de la matriz inorgánica, la cual se llevó a cabo con extracción con agua a ebullición por 40 minutos. Los resultados de desempeño electroquímico, indican que la extracción del polímero, hizo que la estructura volviera a su condición original, es decir, las interacciones entre los polímeros con la matriz inorgánica que no eran lo suficientemente fuertes como para ser estables sin la presencia del polímero, se transformaron permitiendo la formación de $V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$, por lo tanto, los valores de capacitancia entre el material con almidón y el que no lo contenía, son esencialmente iguales. Las voltametrías del óxido de vanadio, indican el comportamiento como capacitor electroquímico, poseen simetría a partir de la línea de corriente $I = 0$

Tabla VII. Resultados de capacitancia de los óxidos de vanadio

Muestra	Temperatura de calcinación	Ventana de potencial	Capacitancia
V ₂ O ₅	500 °C	0 - 0.2 V	20.00 F/g
V ₂ O ₅ Alm	500 °C	0 - 0.2 V	21.00 F/g
V ₂ O ₅ Alg	500 °C	0 - 0.2 V	17.75 F/g
V ₂ O ₅ gel	-----	0 - 0.4 V	125.00 F/g
V ₂ O ₅ Alm gel	-----	0 - 0.4 V	124.00 F/g
V ₂ O ₅ Alg gel	-----	0 - 0.4 V	75.23 F/g

En la tabla VIII se presenta la recopilación de los datos del análisis textural y las capacitancias obtenidas mediante el método gráfico de las raíces para los óxidos de vanadio. Como forma de comparación de los efectos difusionales.

Tabla VIII. Comparación entre capacitancias y área específica para los óxidos de vanadio.

Muestra	Área específica (m²/g)	q* e (C/g)	q* t (C/g)	q* i (C/g)
V ₂ O ₅ -500	1.98	2.00	7.86	4.86
V ₂ O ₅ -Alm-500	3.77	2.36	6.05	3.69
V ₂ O ₅ -Alg-500	0.41	2.4 0	4.52	2.12
V ₂ O ₅ -gel	0.33	5.67	175.4	169.7
V ₂ O ₅ -Alm-gel	0.41	10.5 0	172.54	161.9 0
V ₂ O ₅ -Alg-gel	6.92	2.35	80.64	78.29

En resumen, para los óxidos de vanadio se pudo observar que la velocidad de barrido a la que se obtuvieron gráficamente los comportamientos aproximadamente simétricos de un capacitor electroquímico fue a 2 mV/s, encontrando que el método más eficiente para la separación de la matriz inorgánica y el polímero natural fue con la extracción con agua, obteniendo capacitancias de 125 y 124 F/g para los óxidos en ausencia de polímero natural y en presencia de almidón 1% respectivamente.

No se apreció una relación directa entre el área específica y las capacitancias obtenidas para los óxidos. Para el gel de V_2O_5 amorfo en presencia de alginato, se aprecia un fuerte incremento en área específica en comparación con el sintetizado en ausencia de polímero natural, aunque sin obtener una capacitancia mayor, pudiendo significar que en el óxido de vanadio los fenómenos de pseudocapacitancia no están relacionados solo con el incremento en área específica, ya que las gráficas de las raíces extrapoladas, indican que a pesar de tener mayor área específica, la capacitancia que pueden tener a altas velocidades de barrido son bajas.

Con los óxidos obtenidos por calcinación a 500 °C se observó que la velocidad de barrido donde mostraron el comportamiento ideal de un capacitor, fue a 2 mV/s, con una ventana de potencial de 0 - 0.2 V. Las capacitancias externas para los óxidos indican que los procesos asociados serían debidos a doble capa y pseudocapacitancia, ya que ninguno de los resultados de las capacitancias atribuibles a doble capa son mayores que la externa. Se puede apreciar que el

área específica se vio afectada por la presencia de almidón al 1%, obteniendo un área específica del doble que la sintetizada en ausencia de polímero, sin embargo, no se aprecia una relación directa entre capacitancia y área específica.

CAPÍTULO 5

Comportamiento de la capacitancia de los electrodos en ciclos de carga-descarga a corriente constante

En esta parte del estudio se probaron únicamente los electrodos de MnO_2 y V_2O_5 con las mayores capacitancias. Para el caso del MnO_2 se seleccionó el material preparado con almidón al 2% y calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y se comparó con el MnO_2 sin almidón y calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1 Ciclado carga-descarga de MnO_2

En la figura 60 se muestra la evolución del ciclado de carga descarga del electrodo de MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de almidón. Se puede observar que el material va cargando y descargando de manera reproducible y con aceptable reversibilidad hasta el ciclo 200. El tiempo que tardó en cargar fue de alrededor de 795 segundos, lo cual es aceptable como un potencial material de electrodo de capacitor electroquímico, se puede observar que presenta una caída óhmica de alrededor de 60 mV, lo cual es aceptable sí se toma en cuenta que la ventana de potencial que se utilizó fue de 1000 mV.

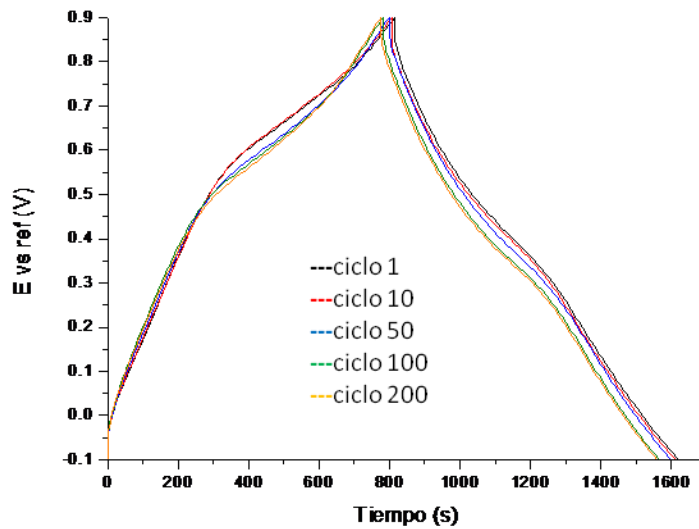


Figura 60. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de almidón

En la figura 61 se muestra la variación del tiempo de carga y descarga con el número de ciclos, para el MnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de almidón 2%: Se puede observar que presenta reproducibilidad y que la duración tanto del proceso de carga como del de descarga tarda aproximadamente lo mismo a través del estudio hasta 200 ciclos. Esta posee una caída óhmica de alrededor de 100 mV, más grande que el calcinado en ausencia de plantilla, sin embargo, sigue siendo un material aceptable como electrodo de capacitor electroquímico. Al comparar las curvas de carga-descarga de la figura 61 y 62, se puede apreciar que para la que se calcinó en ausencia de polímero, tiene un tiempo de carga más rápido en comparación con la sintetizada en presencia de almidón 2%, sin

embargo al aplicar la ecuación 4 en el ciclo 200, se obtiene mayor capacitancia con la del almidón 2% (182 F/g)

En la figura 62 a) se presenta el comportamiento de la capacitancia frente al ciclado del electrodo de óxido de manganeso 2%, esto calculado a partir de la ecuación 4 en los procesos de descarga. En la evolución de la capacitancia con el número de ciclos se puede apreciar una ligera caída de la capacitancia (1.85%). En la curva (b) se presenta la evolución de la capacitancia con el número de ciclos del óxido de manganeso calcinado a 400 °C en ausencia de polímero natural con una pérdida de 3% hacia el ciclo 200.

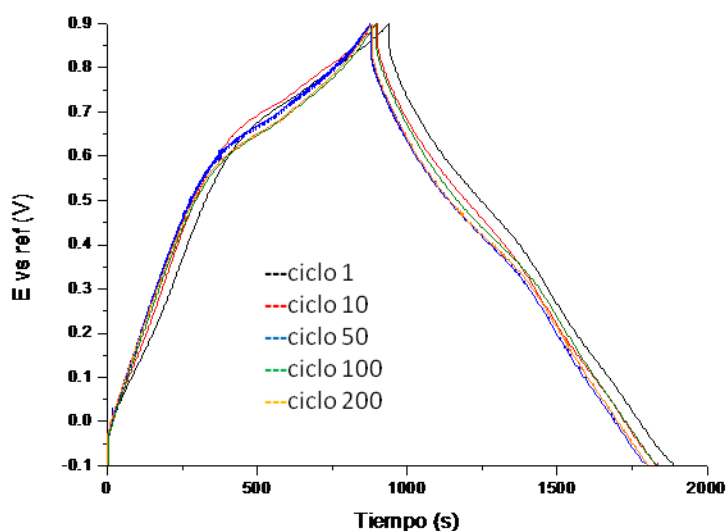


Figura 61. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material MnO_2 calcinado a 400 °C en presencia de almidón 2%

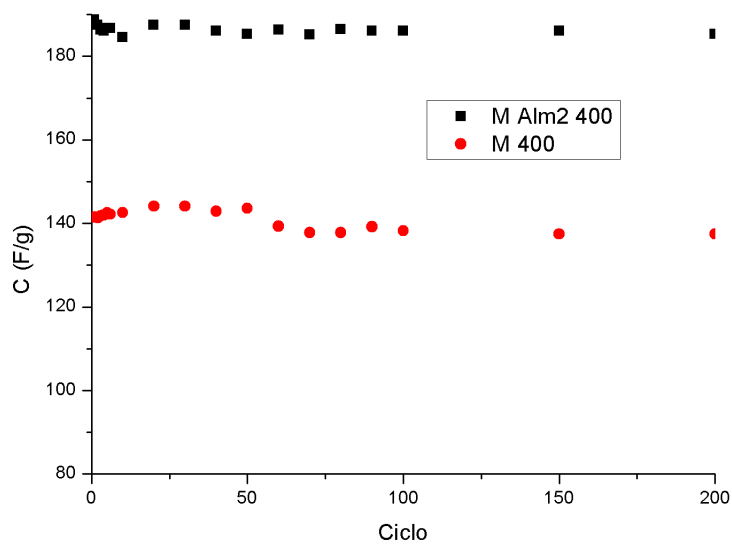


Figura 62. a) variación de la capacitancia vs número de ciclos para MnO_2 calcinado a 400°C en presencia de almidón 2% b) variación de la capacitancia vs número de ciclos para MnO_2 calcinado a 400°C en ausencia de polímero natural.

5.2 Ciclado carga-descarga de V_2O_5

Para el caso del V_2O_5 se trabajó con el preparado con almidón 1% y extraído con agua y se comparó con el xerogel preparado sin polímero.

En la figura 63 se puede observar la variación del tiempo de carga y descarga para el V_2O_5 gel en ausencia de polímero natural, y se puede apreciar que a 200 ciclos, el tiempo de los ciclos ha disminuido hasta en 250 segundos una situación aparentemente positiva. Aplicando la ecuación 4 al 1er ciclo, se obtiene una capacitancia de 152 F/g. Sin embargo la cantidad de carga almacenada baja con cada ciclo, por lo tanto la capacitancia, posiblemente debido a que el material activo se esté disolviendo en el medio por cambios en los estados de oxidación del vanadio. Presenta una caída óhmica de poco más de 100 mV, considerando que

la ventana de potencial es de 0.4 V, se tiene que solo 0.3 V serían útiles para la carga y la descarga, por lo que sería útil en aplicaciones que requirieran este potencial de trabajo.

En la figura 64 se aprecia la variación del tiempo de carga y descarga para el V_2O_5 con almidón extraído con agua y se observa que hasta el ciclo 200 el tiempo del ciclo es de 225 segundos. Aplicando la ecuación 4 al 1er ciclo, se obtiene una capacitancia de 156 F/g. Sin embargo la cantidad de carga almacenada baja con cada ciclo, por lo tanto la capacitancia, posiblemente debido a que el material activo se esté disolviendo en el medio por cambios en los estados de oxidación del vanadio. Presenta una caída óhmica de poco más de 100 mV, considerando que la ventana de potencial es de 0.4 V, se tiene que solo 0.3 V serían útiles para la carga y la descarga, por lo que sería útil en aplicaciones que requirieran este potencial de trabajo. Al comparar la gráfica 64 y 65, no se observa demasiada diferencia entre una y otra en su comportamiento.

En la figura 65, se presenta el comportamiento de las capacitancias frente al ciclado de el xerogel del V_2O_5 sintetizado en ausencia de polímero natural y el sintetizado en presencia de almidón 1% el cual fue extraído con agua. Las pérdidas de capacitancia para este óxido (sintetizado en presencia de almidón 1%) fue del 40 %, lo que lo hace similar en comportamiento al óxido sin plantilla, en nuestro trabajo, el material presenta una pérdida de capacitancia del 43.71% hasta los 200 ciclos

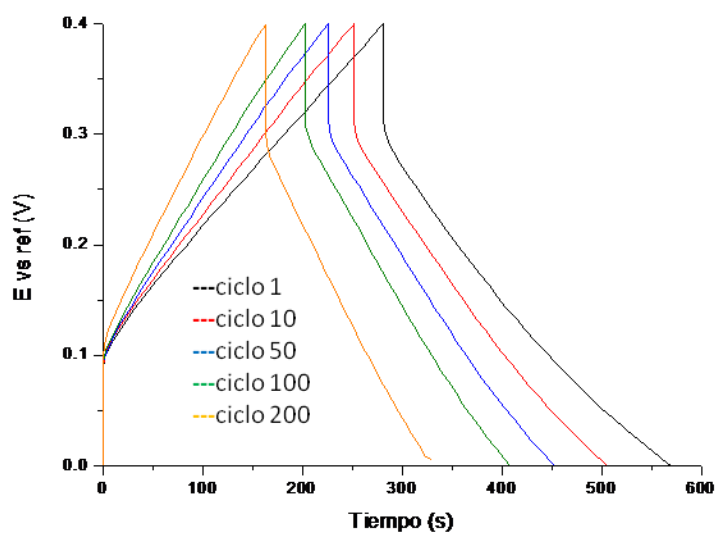


Figura 63. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material V_2O_5 amorfo en ausencia de polímero natural.

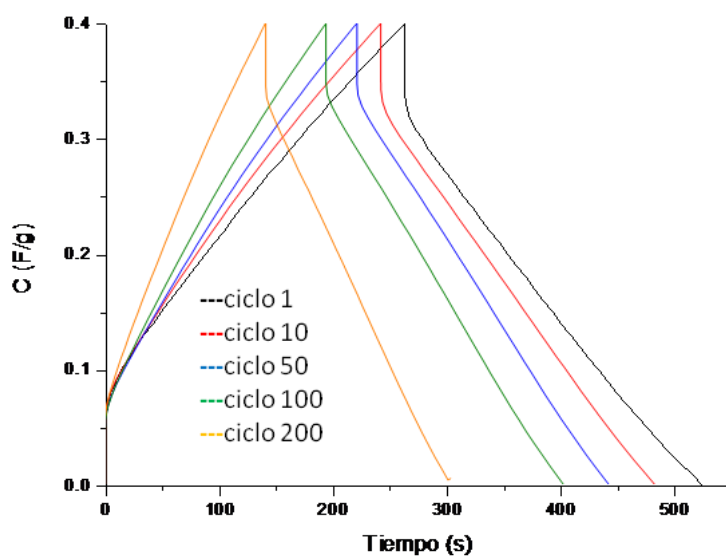


Figura 64. Variación de tiempo de carga y descarga para 200 ciclos del material V_2O_5 amorfo con extracción de almidón por agua.

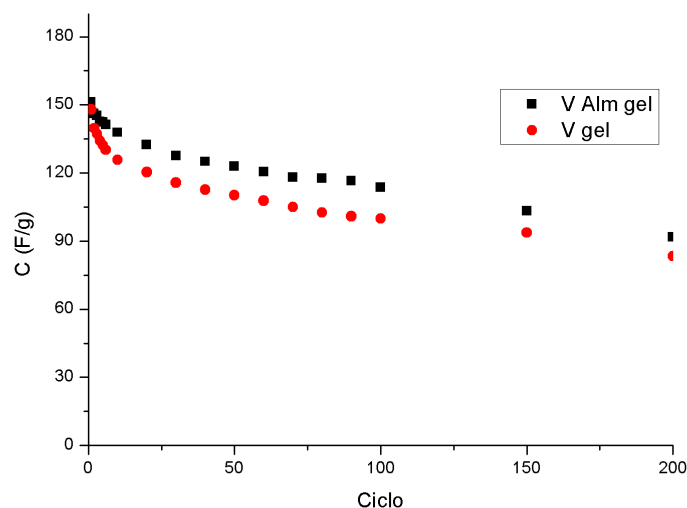


Figura 65. a) variación de la capacitancia vs número de ciclos para V_2O_5 con almidón 1% extraído con agua b) variación de la capacitancia vs número de ciclos para V_2O_5 amorfo en ausencia de polímero natural.

5.3 Comparación de las capacitancias estimadas por voltametría cíclica y la obtenida de los ciclos de carga-descarga

5.3.1 MnO_2

En el caso del óxido de manganeso calcinado a 400 °C en ausencia de plantilla, el resultado de capacitancia para voltametría cíclica (140 F/g) coincide con la capacitancia estimada a partir de los ciclos de carga-descarga a 3 mA de corriente aplicada (141 F/g en el ciclo 200) lo cual es bueno debido a que el método nos da la confianza de que se producen los mismos efectos en los dos métodos. Además los picos asociados a los procesos de oxido-reducción que se mostraron en la figura 35, se manifiestan también en el ciclado carga-descarga como hombros que se observan en los potenciales de 0.3 y 0.6 V.

Para el óxido de manganeso calcinado a 400 °C en presencia de almidón al 2%, el resultado de voltametría cíclica (181 F/g) también coincide con lo estimado a partir de la curva respectiva de carga-descarga al ciclo 200 (182 F/g) lo cual es positivo, debido a la confianza que nos brindan las dos técnicas. Se puede observar en la figura 39 que los picos de potencial correspondientes a los procesos redox, se muestran en la curva de carga-descarga como hombros pronunciados en los potenciales de 0.3 y 0.6 V.

El valor de capacitancia más alto en este trabajo (186 F/g) para MnO₂, es menor que los reportados por: Ghodbane⁶¹, Zhu⁴⁹, Komaba⁴⁴, Yuan⁴⁵, Tang⁴⁶ y Yu⁵¹ (siendo la máxima de estos trabajos de 264 F/g y la menor de 230 F/g). Esto se podría deber a que ninguno de ellos realiza un tratamiento térmico mayor a 150 °C, las birnesitas que obtuvieron, fueron poco cristalinas y tenían mayor área específica (siendo la máxima reportada de 230 m²/g) y esto permitió que los electrolitos que utilizaron, tuvieran mayor acceso a la superficie del electrodo y contribuyeran a la capacitancia, ya sea por fenómenos de doble capa, oxidación-reducción reversible o intercalación de los cationes del electrolito entre las capas de la birnesita. Sin embargo, en nuestro trabajo con óxido de manganeso, si no se calcinaba por encima de temperaturas de 350 °C, no se podía eliminar el polímero natural de la matriz inorgánica, esto provocó la disminución potencial del área específica (la mayor área obtenida fue de 33 m²/g).

En comparación contra el trabajo de He⁵⁰ nuestra capacitancia es del doble, esto se debe a que ellos en una parte del proceso, querían direccionar al MnO₂ para que adquiriera una arquitectura de esferas huecas, esto adicionando una sal de Fe³⁺. Sin embargo, no pudieron eliminar al Fe³⁺ de su producto, lo que les afectó en el rendimiento debido a las interacciones del hierro con el Manganese. Comparando contra métodos similares para la síntesis de MnO₂, tenemos el método utilizado por Reddy. et al.⁷⁹, los cuales sintetizaron un óxido, con una reacción sol-gel de óxido-reducción, en lugar de utilizar glucosa (presente trabajo), utilizaron ácido fumárico, ellos obtuvieron un óxido amorfo, combinado con trazas de Mn₂O₃, aunque el área superficial de ellos fue mayor (83 m²/g), su capacitancia medida a una velocidad de 5 mV/s en el mismo electrolito empleado por nosotros fue de 94 F/g, a esa misma velocidad nosotros obtuvimos 144 F/g.

5.3.2 V₂O₅

Para el gel amorfo de óxido de vanadio que fue sintetizado en ausencia de polímero natural las capacitancias iniciales de la voltametría cíclica y el ciclado carga-descarga coinciden en el valor de 150 F/g lo cual resulta ser positivo debido a que las dos técnicas se complementan y aumentan la confianza en los datos de capacitancia

Para el xerogel amorfo de óxido de vanadio que fue sintetizado en presencia de almidón 1%, las capacitancias iniciales de la voltametría cíclica y el ciclado carga-descarga coinciden en el valor de 151 F/g, lo cual resulta ser bueno debido

a que las dos técnicas se complementan e incrementan la confianza en el dato de la capacitancia para este óxido.

Al comparar los óxidos de vanadio de este trabajo, a los cuales se les extrajo el polímero natural con agua, con otros óxidos amorfos en literatura (Chung-Jung et al.⁶⁸ y Qu. et al.⁷¹), se puede apreciar que los de literatura presentan mayor estabilidad frente al ciclado de carga y descarga. Una de las posibles causas, es que el método sol-gel que se utilizó en este trabajo (Cuentas-Gallegos⁷⁰ y Reddy⁷⁸) requiere hasta 3 meses de envejecimiento, se tuvo que adaptar esta metodología a una semana, la repercusión de esto, es la concentración de la especie electroactiva (V^{+5}). A menores tiempos de envejecimiento, existe una mayor concentración de la especie V^{+4} , la cual sufre una reducción al estado de oxidación +3, esta especie tiende a solubilizarse en el medio que se utilizó en los estudios del presente trabajo. Esto contribuyó a la pérdida en capacitancia en los ciclados de carga y descarga.⁷⁰

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar la fase birnesita del MnO_2 en presencia y en ausencia de almidón o de alginato mediante la técnica rédox de sol-gel y calcinando a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

La fase birnesita preparada presentó estabilidad térmica hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$, con las técnicas de TG y DSC y de FTIR se confirmó además que la birnesita calcinada no mostraba trazas de productos de combustión provenientes de los polímeros naturales.

Se logró sintetizar la fase Schcherbainita del V_2O_5 calcinando el gel tanto en presencia como en ausencia de polímero natural a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Además se obtuvo un xerogel amorfo de fórmula $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ mediante extracciones del polímero con agua a ebullición.

Los análisis térmicos que los óxidos de vanadio cuyos polímeros fueron extraídos con agua mostraron las pérdidas de agua secuenciales hasta su conversión a Schcherbainita a $360\text{ }^\circ\text{C}$. También mostraron que las temperaturas de calcinado

fueron apropiadas para la combustión total de los polímeros naturales en el caso de la fase Schcherbainita.

Los análisis texturales para óxidos de manganeso a 400 °C, tanto en ausencia como en presencia de polímeros naturales, muestran el efecto de la presencia de los polímeros naturales: una mayor área superficial. Para el óxido de manganeso calcinado con almidón al 2%. el área superficial fue de 33 m²/g. El óxido sintetizado con alginato al 1% obtuvo un área superficial de 22 m²/g.

Los óxidos de vanadio calcinados con almidón al 1% a 500 °C muestran un incremento del doble en área específica cuando se compara el calcinado en presencia o en ausencia de polímero natural.

En el caso de los óxidos extraídos con agua el área específica muestra un incremento por la presencia de los dos polímeros en comparación con los preparados en ausencia de polímeros naturales.

Los tamaños promedio de partículas de óxido de manganeso a 400 °C a partir de micrografías FESEM y el analizador de imágenes (IMAGE J) muestran que la presencia de los polímeros naturales afecta levemente su tamaño mostrando intervalos de 85 nm en ausencia a 75 nm en su presencia.

La evaluación de la capacitancia mediante voltametría cíclica para los óxidos de manganeso, muestra que la forma de la curva a la velocidad de barrido de 2 mV/s, se aproxima al comportamiento ideal de un capacitor. La mayor capacitancia de 181 F/g se obtuvo para los óxidos de manganeso calcinados a 400 °C en presencia de almidón 2%.

Los óxidos de vanadio a 500 °C presentaron bajas capacitancias en este trabajo evidenciando el efecto de la temperatura de calcinación en la deshidratación de la estructura y disminuyendo el área disponible para el acceso de los iones.

Los óxidos de vanadio cuyos polímeros naturales fueron extraídos con agua a ebullición, presentaron mayores capacitancias que los calcinados a 500 °C debido a la presencia de agua de hidratación en su estructura lo cual permite el paso de los iones del electrolito.

El comportamiento de la capacitancia en los ciclos de carga-descarga a 3 mA/cm² y correspondiente a los óxidos de manganeso en ausencia de polímero y presencia de almidón al 2%, muestra un ciclado reproducible hasta los 200 ciclos y tiempos de carga-descarga similares durante el ciclado. Por este método se estimaron capacitancias de 140 y 182 F/g hasta el ciclo 200. Con pérdidas en capacitancia de 3 y 1.5% respectivamente

El comportamiento de la capacitancia en los ciclos de carga-descarga a 3 mA/cm^2 para los óxidos de vanadio muestra que los materiales preparados van perdiendo tiempo en la carga y la descarga, lo que sería una ventaja si mantuvieran la capacitancia.

Este fenómeno podría deberse a la disolución del material activo en el electrodo hacia el electrolito, el cual también fue reportado por otros autores, las capacitancias iniciales obtenidas por este método fueron de: 152 y 156 F/g, en el ciclo 200 terminaron con capacitancias de 93 y 89 F/g

REFERENCIAS

1. Simon P. Gogotsi Y. **Materials for electrochemical capacitors.** *Nature Mater.* 2008. Vol. 7 845-854.
2. Moulson A.J. Herbert J.M. **Electroceramics.** 2003. Wiley editorial. 251
3. Winter M. Brodd R. **What are batteries, fuel cells and supercapacitors?** *Chemical Reviews.* 2004. Vol. 104 4245-4269.
4. Toupin M. Brousse T. Bélanger D. **Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor.** *Chem Mater.* 2004. Vol. 16 3184-3190.
5. Nian Y.R. Teng H. **Carbon materials as electrodes of electrochemical capacitors effects of surface oxides.** Fuel Chemistry Division Preprints. 2002. Vol 47 (2) 429-430
6. Kötz R. Carlen M. **Principles and applications of electrochemical capacitors.** *Electrochemical Acta.* 2000. Vol 45 2483-2498
7. Simon P. Brodd R. Abraham K. Kim K. Morita M. Naoi K. Park S. Srinivasan V. Sugimoto W. Zaghbi K. **Transparent MnO₂-based electrochemical capacitor.** *Electrochemical Society.* 2008. Vol 802 538
8. Wu N.L., Han C.Y. Kuo S.L. **Enhanced performance of SnO₂ xerogel electrochemical capacitor prepared by novel crystallization process.** *Journal of Power Sources.* 2002. Vol 109 (2) 418-421
9. Zhang F.B. Zhou Y.K. Li H.L. **Nanocrystalline NiO as an electrode material for electrochemical capacitor.** *Materials Chemistry and Physics.* 2004. Vol 83 (2-3) 260-264
10. Lang J.w. Kong L.B. Wu W.J. Liu. M. Luo Y.C. **A Facile Approach to the preparation of loose-packed Ni(OH)₂ Nanoflake materials for electrochemical capacitors.** *Journal of solid state electrochemistry.* Vol 13 (2) 333-340
11. Srinivasan V. Weidner J.W. **Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation.** *Journal of Power Sources.* 2002 .Vol 108 15-20
12. Wang X. Huang W. Sebastian P.J. Gamboa S. **Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays.** *Journal of Power Sources.* 2004. Vol. 140 211-215.
13. Franger S. Bach S. Farcy J. Pereira-Ramos J.P. Baffier N. **Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite MnO_{1.84}·0.6H₂O.** *Journal of Power Sources.* 2002. Vol. 109 262-275.
14. Qu Q. Zhang P. Wang B. Chen Y. Tian S. Wu Y. Holze R. **Electrochemical Performance of MnO₂ Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors.** *Journal of Physical Chemistry.* 2009. Vol. 113 14020-14027.

15. Nakayama M. Tanaka A. Sato Y. **Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties.** *Langmuir*. 2005. Vol. 21, 5907-5913.
16. Xu M. Kong L. Zhou W. Li H. **Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of r-MnO₂ Hollow Spheres and Hollow Urchins.** *Journal of Physical Chemistry*. 2007. Vol. 111 19141-19147.
17. Subramanian V. Zhu H. Vajtai R. Ajayan PM. Wei B. **Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures.** *Journal of Physical Chemistry*. 2005. Vol. 109 20207-20214
18. Galo S. Galo I. Sánchez C. Lebeau B. Patarin J. **Chemical Strategies To Design textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures.** *Chem. Review*. 2002. Vol. 102 4093-4138.
19. Brezesinski T. Wang J. Polleaux J. Dunn B. Tolbert. S. **Templated Nanocrystal Porous TiO₂ Films for Next Generation Electrochemical Capacitors.** *Journal of the American Chemical Society*. 2008. Vol. 131 1802-1809.
20. Kalarical S. Ramasamy I. Unni B. **Synthesis of iron oxide nanoparticles using chitosan and starch templates.** *Transition Metal Chemistry*. 2007. Vol. 33 127-131.
21. Cottineau T. Toupin M, Delahaye T. Brousse T. Bélanger D. **Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical Supercapacitors.** *Applied Physics A*. 2006. Vol 82 599-606
22. Subramanian V. Zhu H. Vajtai R. Ajayan P.M. Wei B. **Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures.** *Journal of physical chemistry B*. 2005. Vol 109 (43) 20207-20214
23. Chung K.H. Shin Y.H. Park S.N. Cho H.S. Yoo S.A. **Amorphous Manganese Dioxide as a Material for an Electrochemical Pseudocapacitor.** *Key Engineering Materials*. 2005. Vol 277-279. 703-707
24. Long J. Rolison D. **Electrochemical and Spectroscopic Investigations of the Pseudocapacitance Mechanisms for MnO₂ Films in Aqueous Electrolytes.** *Electrochemical Society*. 2005. Abstract 97
25. Chen Z. Qin Y. Weng D. Xiao Q. Peng Y. Wang X. Li H. Wei F. Lu Y. **Design and Synthesis of Hierarchical Nanowire Composites for Electrochemical Energy Storage.** *Advanced Functional Materials*. 2009. Vol 19 3420-3426
26. Takahashi K. Limmer S.J. Wang Y. Cao G. **Synthesis and Electrochemical Properties of Single-Crystal V₂O₅ Nanorod Arrays by Template-Based Electrodeposition.** *Journal of Physical Chemistry*. 2004. Vol 108 9795-9800

27. Takahashi K. Limmer S.J. Wang Y. Cao G. Fabrication and Li⁺-intercalation properties of V₂O₅-TiO₂ composite nanorod arrays. *Applied Physics A*. 2006. Vol 82. 27-31 Brousseau T. Toupin B. Bélanger D. **Novel Hybrid Aqueous Supercapacitor**. *Electrochemical society*. 2003.
28. Athouël L. Moser F. Dugas R. **Birnessite as possible candidate for hybrid carbon/MnO₂ electrochemical capacitor**. *Electrochemical society*. 2008. Vol 16. 119.
29. Lucio R. Torres L. **Síntesis de óxido de manganeso nanoestructurado para capacitores electroquímicos**. *Ingenierías*. 2009. Vol. 12 43-49.
30. Hong M. Lee S. Kim S. **Use of KCl aqueous electrolyte for 2V Manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor**. *Electrochemical solid state*. 2002. Volume 5(10) 227-230.
31. Jeong Y. Manthiram A. **Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes**. *Journal of Electrochemical Society*. 2002. Vol. 149(11) 1419-1422.
32. Lee HY. Goodenough JB. **Supercapacitor behavior with KCl electrolyte**. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 144 220-223
33. Ching S. Welch E.J. Hughes S.M. Bahadoor A.B.F. Suib S.L. **Nonaqueous sol-gel syntheses of microporous manganese oxides**. *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14(3) 1292-1299
34. Zhang F, Passerini S (2001) *Electrochem Solid-state Lett* 4:A221
35. Hall, RS. **Biotemplating: Complex Structures From Natural Materials**, World Scientific Publishing Co, 2009
36. Ciesielski W. Tomasik P. **Metal complexes of xanthan gum**. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*. 2008. Vol. 11 Issue 2. 1-19.
37. Ciesielski W. Tomasik P. **Werner-type complexes of potato starch**. *International Journal of Food Science and Technology*. 2004. Vol. 39 691-698.
38. Ciesielski W. Tomasik P. **Thermal properties of complexes of amaranthus starch with selected metal salts**. *Thermochimica Acta*. 2003. Vol. 403(2) 161-171.
39. Tischer CA. Oliveira MBM. Reicher F. Iacomini M. Petkowicz C. Duarte ME. Nosedá M. Gorin P. **Complexation of vanadium(V) oxyanions with hexopyranose- and mannopyranoseuronic acid-containing polysaccharides: stereochemical considerations**. *Carbohydrate research*. 2004. Vol. 339(4) 771-775.
40. Fuks L. Filipiuk D. Majdan M. **Transition metal complexes with alginate biosorbent**. *Journal of Molecular Structure*. 2006 Vol 792-793 104-109
41. Long JW, Stroud RM. Rolison DR. **Controlling the pore solid architecture of mesoporous, high surface area manganese oxides with birnessite structure**. *Journal of non-crystalline solids*. 2001. Vol. 285 288-294
42. Reddy NR. Reddy GR. **Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors**. 2003. *J. Power Sources* Vol.124, 330-337

43. Tang XH. Liu ZH. Zhang CX. Yang ZP. Wang ZL. **Synthesis and capacitive property of hierarchical hollow manganese oxide nanospheres with large specific surface area.** *Journal of power sources*. 2009. Vol. 193 939-943.
44. Komaba, S. Ogata, A. Tsuchikawa, T. **Enhanced supercapacitive behaviors of birnessite.** *Electrochemistry communications*, 2008, Vol 10, 1435-1437
45. Yuan, C. Gao, B. Su L. Zhang, X. **Interface synthesis of mesoporous MnO₂ and its electrochemical behaviors.** *Journal of colloid and interface science*, 2008, Vol 322, 545
46. Tang, X. Li, H. Liu, Z-H. Yang, Z. Wang, Z. **Preparation and capacitive property of manganese oxide nanobelt bundles with birnessite-type structure,** *Journal of Power Source*, 2011, Vol 196, 855-859
47. Yu, P. Zhang, X. Chen, Y. Ma, Y. **Self-template route to MnO₂ hollow structures for supercapacitors,** *Materials Letters*, 2010, Vol 64, 1480-1482
48. Frías, D. Nouisir, S. Barrio, I. Montes, M. López, T. Centeno, MA. Odriozola, JA. **Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: precursor effects,** *Materials Characterization*, 2007, vol 58, 776-781
49. Zhu, G. Li, H. Deng, L. Liu Z-H. **Low Temperature synthesis of d-MnO₂ with large surface area,** *Materials Letters*, 2010, vol 64, 1763-1765
50. He, X. Yang, M. Ni, P. Li, Y. Liu, ZH. **Rapid synthesis of hollow structured MnO₂ microspheres and their capacitance,** *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2010, vol 64, 64-70
51. Yu, P. Zhang, X. Chen, Y. Ma, Y. Qi, Z. **Preparation and pseudo-capacitance of birnessite-type MnO₂ nanostructures via microwave-assisted emulsion method,** *materials chemistry and physics*, 2009, vol 118, 303-307
52. Xue T. Xu CL. Zhao DD. Li XH. Li HL. **Electrodeposition of mesoporous manganese dioxide supercapacitor electrodes through self-assembled triblock copolymer templates.** *Journal of Power*. 2007. Vol. 164(2) 953-958
53. Jones, D. Wortham, E. Roziere, J. Favier, F. Pascal, JL. Monconduit, L. **Manganese oxide nanocomposites: preparation and some electrochemical properties,** *Physical Chemistry Solids*, 2004, vol 65, 235-239
54. Brousse, T. Toupin, M. Dugas, R. Athouël, L. Crousner, O. Bélanger, D. **Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitor,** *Journal of Electrochemical Society*, 2006, vol 153, A2171-A2180.
55. Athouël, L. Moser, F. Dugas, R. Crosner, O. Bélanger, D. Brousse, T. **Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte,** *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, Vol 12, 7270-7277
56. Wang, X. Wang, X. Huang, W. Sebastian, PJ. Gamboa, S. **Sol-gel Template Synthesis of Highly Ordered MnO₂ nanowire arrays,** *Journal of Power Sources*, 2005, Vol 140, 211-215
57. Nagarajan, N. Cheong, M. Zhitomirsky, I. **Electrochemical capacitance of MnO_x films,** *Materials Chemistry and Physics*, 2007, Vol 103, 47-53
58. Hu, CC. Tsou, TW. **The Optimization of Specific Capacitance of amorphous Manganese Oxide for Electrochemical Supercapacitors using Experimental Strategies,** *Journal of Power Sources*, 2003, Vol 115, 179-186
59. Machefaux, E. Brousse, T. Bélanger, D. Guyomard, D. **Supercapacitor Behavior of New Substituted Manganese Dioxides,** *Journal of Power Sources*, 2007, Vol 165, 651-655

60. Hu, CC. Tsou, TW. **Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition**, *Electrochemistry Communications*, 2002, Vol 4, 105-109
61. Ghodbane O. Pascal J-L. Favier F. **Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors**. *Applied materials and interfaces*. 2009. Vol 1 (5) 1130-1139
62. Qu, QT. Shi, Y. Li, LL. Guo, WL. Wu, YP. Zhang, HP. Guan, SY. Holze, R. **v₂O₅.0.6H₂O nanoribbons as cathode material for asymmetric supercapacitor in K₂SO₄ solution**, *Electrochemistry communications*, 2009, Vol 11, 1325-1328
63. Lao, ZK. Konstantinov, K. Tournaire, Y. Ng, SH. Wang, GX. Liu, HK. **Synthesis of vanadium pentoxide powders with enhanced surface area for electrochemical capacitors**, *Journal of power sources*, 2006, vol 162, 1451-1454
64. Dong W. Sakamoto JS. Dunn Bruce. **Electrochemical properties of vanadium oxide aerogel**. *Science and technology of advanced materials*. 2003. Vol. 4 3-11
65. Cao AM. Hu JS. Liang HP. Wan LJ. **Self assembled Vanadium Pentoxide Hollow Microspheres from nanorods and their application in lithium ion batteries**. *Battery Materials*. 2005. Vol. 44 4391-4395.
66. Lee JK. Kim GP. Song IK. Baeck SH. **Electrodeposition of mesoporous V₂O₅ with enhanced lithium-ion intercalation property**. *Elsevier Electrochemistry communications*. 2009. Vol 11(8) 1571-1574.
67. Cuentas-Gallegos A.K. **Organic/Inorganic hybrid based battery electrodes**. 2003. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
68. Chung-Jung, H. Tseung-Yuen, T. Pang, L. **Fabrication and characterizations of V₂O₅ MWCNTs nanocomposite supercapacitor**, *Electrochemical Society*, 2010, Abstract
69. Hong, W. Zhi-Yuan, T. Jian-Xin, L. **Study on the capacitance performance of Sn⁴⁺-doped V₂O₅**, *Journal of solid State Electrochemistry*, 2010, Vol 14, 1525-1531
70. Fang, W-C. **Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide/Carbon Nanotube Composites for Supercapacitors**, *Journal of Physical Chemistry*, 2008, Vol 112, 11552-11555
71. Qu, QT. Shi, Y. Li, LL. Guo, WL. Wu, YP. Zhang, HP. Guan, SY. **V₂O₅.0.6H₂O nanoribbons as cathode material for asymmetric supercapacitor in K₂SO₄ solution**, *Electrochemistry communications*, 2009, vol 11, 1325-1328
72. Suib. S. **Sol-gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides**. 1997. *Inorganic Chemistry*. Vol.36, 883-890
73. Toupin M. Brousse T. Bélanger D. **Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide**. *Chemistry of Materials*. 2002. Vol 14 3946-3952
74. Ardizzone S. Fregonara G. Trassatti S. *Electrochimica Acta*. 1990 Vol 35 263
75. DePauli C.P. Trassati S. *Journal of Electroanalytic Chemistry*. 1995. Vol 396 161
76. Chmiola J. Yushin G. Gogotsi Y. Portet C. Simon P. Taberna P.L. **Anomalous increase in carbon capacitance at pore size less than 1 Nanometer**. *Science*. 2006. Vol 313 1760-1762
77. Kochkar H. Triki M. Jabou K. Berhault G. Ghorbel A. **Novel synthesis route to titanium oxides nanomaterials using soluble starch**. *Journal of Sol-gel Science and Technology*. 2006. Vol 42 (1) 27-33

78. Reddy NR. Reddy GR. **Vanadium pentoxide as electrode material for electrochemical capacitors.** *Electrochem. Soc.* 2003 Abs. 262

79. Reddy NR. Reddy GR. **Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material.** *Journal o Power Sources.* 2004. Vol 132 315-320