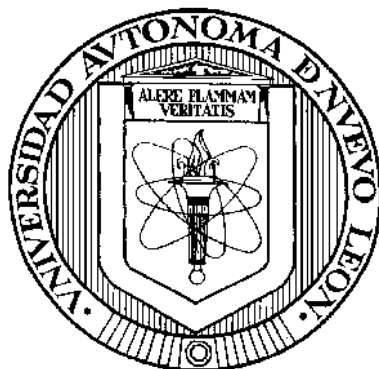


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE ESTAÑO CON ADICIONES DE ÓXIDOS DE Cu,  
Co Y Mn MEDIANTE EL MÉTODO PECHINI PARA USO POTENCIAL  
EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

**Por**

**SALVADOR IBARRA TREVIÑO**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE MATERIALES**

**Noviembre 2013**

**SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE ESTAÑO CON ADICIONES DE ÓXIDOS DE Cu,  
Co y Mn MEDIANTE EL MÉTODO PECHINI PARA USO POTENCIAL  
EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

Aprobación de la Tesis:

---

Dr Luis Carlos Torres González  
Presidente

---

Ph.D. Eduardo Maximiano Sánchez Cervates  
Secretario

---

Dra. Yolanda Peña Méndez  
1<sup>er</sup> Vocal

---

Ph.D. Boris Ildusovich Kharissov  
2do. Vocal

---

Dr. Isaías Juárez Ramírez  
3er. Vocal

---

Dra. María Aracely Hernández Ramírez  
Jefe de la División de Estudios de Postgrado

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Luis Carlos Torres González por su paciencia y tiempo y el conocimiento que me aportó, lo que me permitió avanzar en el desarrollo de este proyecto que ahora se ve culminado.

Agradezco al Dr. Eduardo Sánchez Cervantes por sus aportaciones y la capacitación dada en el área instrumental.

Agradezco a mi padre el Sr. Marco Antonio Ibarra Tijerina y mi madre la Sra. Gloria Treviño Villarreal por su apoyo siempre incondicional gracias a los cuales soy algo en esta vida. Así también a la comprensión brindada por mis hermanos Marco Antonio Ibarra Treviño, Gloria Martha Ibarra Treviño y Cecilia Soledad Ibarra Treviño a quienes quiero y respeto.

Mi completa gratitud a dios que me permitió seguir siempre en el camino hasta el final y a mis compañeros de laboratorio Rubi Aglae Hernández Carrillo y Nora Aleyda García Gómez que hicieron mi estancia más agradable.

Finalmente agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas, a la División de Estudios Superiores y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada misma que hizo posible que pudiera terminar con éxito este trabajo.

## RESUMEN

Salvador Ibarra Treviño

Fecha de Graduación: Noviembre, 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE ESTAÑO CON ADICIONES DE ÓXIDOS DE Cu, Co Y Mn MEDIANTE EL MÉTODO PECHINI PARA USO POTENCIAL EN CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

Número de páginas: 167

**Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química de Materiales**

**Area de Estudio: Química de los materiales**

**Propósito y Método del Estudio:** Actualmente la producción de energía a nivel mundial está basada en el petróleo, el cual es la principal causa de gases con efecto invernadero, las alternativas de energía renovable y sustentable no son un suministro constante, por lo que surge la necesidad de almacenar la energía para ser utilizada en el momento adecuado, una alternativa son los capacitores electroquímicos capaces de almacenar carga en la superficie de sus electrodos al estar en contacto con un electrolito. En este trabajo se caracterizó y determinó el potencial de varias mezclas de óxidos de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) con óxidos de Co, Cu y Mn como electrodos para capacitores electroquímicos. La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y térmico diferencial, análisis texturales (BET) y microscopía electrónica de barrido. La caracterización electroquímica fue mediante voltametría cíclica, cronopotenciometría galvanostática (ciclado carga-descarga a corriente constante) y espectroscopia de impedancia mediante lo cual se estableció un modelo de circuito equivalente que describiera el comportamiento electroquímico de los materiales estudiados.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se establecieron condiciones de síntesis para los materiales vía método Pechini clásico así como la determinación de las fases de óxidos resultantes en las mezclas. Se encontró que el sistema Sn-Co presentó las mejores propiedades como material para electrodo en capacitores electroquímicos comparado contra los otros sistemas estudiados (Sn-Cu y Sn-Mn). Los óxidos de los sistemas Sn-Co y Sn-Cu pueden ser ciclados (carga-descarga) hasta 1000 ciclos sin un decaimiento en la capacitancia específica del material. Se obtuvieron modelos de los circuitos equivalentes para los tres sistemas de mezclas de óxidos estudiados encontrándose un mecanismo de almacenamiento de carga preferencialmente a través de formación de doble capa eléctrica en sistemas con baja porosidad. los materiales 15Co450-3h y 5Cu450-3h podrían ser utilizados como electrodo en capacitores electroquímicos de baja capacitancia en dispositivos que no requieran la entrega de grandes cantidades de energía como podrían ser calculadoras, juguetes o flash de cámaras digitales ya que presentaron buena resistencia al ciclado y una entrega rápida de la carga almacenada.

**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_

## TABLA DE CONTENIDO

	Página
Capítulo 1. Introducción y antecedentes	
Introducción	1
1.1 Energía renovable	3
1.2 Capacitores y capacitores electroquímicos	4
1.3 Potencia y energía en los capacitores electroquímicos	9
1.4 Materiales para electrodos en capacitores electroquímicos	11
1.4.1 Materiales a base de carbón	11
1.4.2 Óxidos de metales de transición	14
1.4.3 Polímeros conductores	16
1.4.4 Resumen de materiales para electrodo en capacitores electroquímicos	17
1.5 Efecto del electrolito en los capacitores electroquímicos	18
1.6 Aplicaciones de los capacitores electroquímicos	20
1.7 Hipótesis y Objetivos	22
1.7.1 Hipótesis	22
1.7.2 Objetivo general	23
1.7.3 Objetivos particulares	23
Capítulo 2. Materiales y métodos	
Materiales y métodos	25
2.1 Síntesis de las mezclas de óxidos vía método Pechini	26
2.1.1 Fundamento	26
2.1.2 Metodología	27
2.2 Difracción de Rayos X (XRD) para polvos	29
2.2.1 Fundamento	29
2.2.2 Metodología	31
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía (EDS)	33
2.3.1 Fundamento	33
2.3.2 Metodología	34
2.4 Análisis Textural Brunauer Emmett Teller (BET)	34
2.4.1 Fundamento	34
2.4.2 Metodología	36
2.5 Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)	36
2.5.1 Fundamento	36
2.5.2 Metodología	38
2.6 Voltametría Cíclica (CV)	38
2.6.1 Fundamento	38
2.6.2 Metodología	41
2.7 Ciclado carga-descarga a corriente constante	44
2.7.1 Fundamento	44
2.7.2 Metodología	44
2.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	45
2.8.1 Fundamento	45
2.8.2 Metodología	51

Capítulo 3. Resultados y discusión	
3.1 Síntesis de las mezclas de óxidos vía método Pechini	52
3.2 Difracción de Rayos X (XRD) para polvos	55
3.2.1 Difracción de Rayos X para polvos de SnO <sub>2</sub> sintetizados	55
3.2.2 Difracción de Rayos X para polvos de las mezclas de SnO <sub>2</sub> sintetizados	56
3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por dispersión de energías	62
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido para SnO <sub>2</sub> sintetizados	62
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido para las mezclas de óxidos de M	64
3.4 Análisis textural Brunauer Emmett Teller (BET)	68
3.5 Análisis termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)	74
3.6 Voltametría Cíclica (CV) para las mezclas de óxidos sintetizadas	79
3.6.1 Efecto del electrolito y ventana de potencial de los sistemas de óxidos	80
3.6.2 Capacitancia del óxido de estaño sintetizado	84
3.6.3 Capacitancia de las mezclas de óxidos sintetizados	87
3.7 Ciclado carga-descarga a corriente constante	89
3.7.1 Ciclado carga-descarga a corriente constante para las mezclas de óxidos sintetizadas	90
3.8 Espectroscopía de Impedancia (EIS)	94
3.8.1 Espectroscopía de Impedancia para las muestras de óxidos sintetizados	94
3.8.2 Circuito equivalente para las muestras de óxidos sintetizados	99
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones	
4.1 Conclusiones	106
4.2 Recomendaciones	110
Referencias	111
Apéndices	
Apéndice A	119
Apéndice B	154
Apéndice C	164

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Datos generales, de seguridad y costos para el RuO <sub>2</sub> y los óxidos sintetizados.....	2
2. Resumen de las características de los mecanismos de almacenamiento de carga en un electrodo para capacitor electroquímico.....	8
3. Comparación de las propiedades de una batería, capacitor convencional (electrostático) y un capacitor electroquímico.....	11
4. Resumen de algunos materiales para electrodo en capacitores electroquímicos investigados.....	18
5. Propiedades de algunos capacitores electroquímicos comerciales.....	22
6. Reactivos utilizados en la síntesis de la mezcla de óxidos y la preparación de electrodos y electrolitos.....	28
7. Mezclas de óxidos sintetizadas vía método Pechini y su nomenclatura.....	54
8. Planos de difracción principales y patrón JCPDS para los óxidos sintetizados.....	59
9. Áreas superficiales para las mezclas de óxidos sintetizados.....	69
10. Porcentajes de pérdida de masa debida a los eventos térmicos en los sistemas de mezclas de óxidos sintetizados.....	78
11. Electrolito y ventana de potencial de trabajo para los sistemas de mezclas de óxidos sintetizados.....	81

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
12.Capacitancia específica para SnO <sub>2</sub> utilizado como material en bulto (bulk) en diferentes electrolitos.....	85
13.Evolución de la capacitancia específica durante el ciclado carga-descarga.....	91
14.Circuitos equivalentes para las mezclas de óxidos sintetizadas.....	100
15.Fases de óxidos presentes en las mezclas de óxidos sintetizadas.....	107



## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 Porcentaje de consumo de energía por fuentes en los Estados Unidos para el año 2008.....	3
2 Gases invernadero generados en el 2009 según datos de la EIA.....	4
3 (a) Capacitor electrostático y (b) Capacitor electroquímico.....	6
4 Formación de la doble capa (Capa de helmholtz) y de la capa difusa (Capa de Gouy) en la superficie de un electrodo para capacitor electroquímico.....	7
5 Gráfica Ragone para varios sistemas electroquímicos.....	10
6 Cambio de la capacitancia en función del tamaño del poro. Derivado de carbeno en electrolito trifluorometanosulfonilo (TFSI) de etilmetilimidazolio (EMI).....	13
7 Estructura tipo rutilo para el óxido de estaño (II).....	16
8 Tipos de pares iónicos en una solución electrolítica acuosa.....	20
9 Formación de óxidos mediante el método Pechini.....	27
10 Reacción de poliesterificación que da lugar a la formación de la red organometálica.....	29
11 La radiación dispersada por los átomos interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.....	31
12 Adsorción de gas sobre la superficie de un sólido.....	35
13 Termograma de la descomposición de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a una rapidez de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	37
14 Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos.....	38
15 Señal de excitación en una voltametría cíclica.....	40

16	Componentes del electrodo de trabajo (W).....	43
17	Respuesta del potencial aplicado (V) ante el paso de una corriente alterna (I).....	46
18	a) Gráfico de Nyquist, b) Circuito equivalente para un material poroso (circuito tipo escalera).....	48
19	a) Formación de la doble capa eléctrica sobre la superficie de un electrodo, b) Circuito equivalente para la formación de la doble capa eléctrica en un material sin poros.....	50
20	Diagrama de Nyquist para la muestra 20Cu450-3h.....	51
21	Difractograma para SnO <sub>2</sub> sintetizado vía método Pechini clásico....	56
22	Comparación entre patrón de SnO <sub>2</sub> y las mezclas de óxidos (15 % mol de Cu, Co y Mn).....	57
23	Estructura tipo espinela AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> para el óxido Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	58
24	Patrones de Difracción de las mezclas de óxidos sintetizados para las composiciones de SnO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	60
25	Patrones de Difracción de las mezclas de óxidos sintetizados para las composiciones de SnO <sub>2</sub> -CuO.....	60
26	Patrones de Difracción de las mezclas de óxidos sintetizados para las composiciones de SnO <sub>2</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	61
27	Microscopía Electrónica de Barrido de SnO <sub>2</sub> sintetizado por el método Pechini y calcinado a 450 °C durante 3 horas a) Aglomerados de SnO <sub>2</sub> b) Cristales laminares SnO <sub>2</sub> .....	63
28	Análisis de dispersión de energía para la muestra Sn450-3h.....	63
29	Microscopía Electrónica de Barrido de los óxidos sintetizados por el método Pechini y calcinado a 450 °C durante 3 horas a) SnO <sub>2</sub> b) SnO <sub>2</sub> -15%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> c) SnO <sub>2</sub> -15%(Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) d) SnO <sub>2</sub> -15%CuO....	65
30	Microscopía Electrónica de Barrido para la mezcla SnO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (ausencia de Cl <sup>-</sup> ) b) 15 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> c) 25 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> d) 40 %Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	66
31	Análisis de dispersión de energía para a) SnO <sub>2</sub> , b) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , c) Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y d) CuO.....	67

32	Áreas superficiales en función de la composición para los sistemas de óxidos sintetizados.....	70
33	Distribución de poros para las muestras 15Co450-3h y 20Co450-3h.....	71
34	Isotermas de adsorción de nitrógeno para las mezclas de óxidos de Sn-Co con adiciones de 15, 20 y 25 %.....	73
35	Isotermas de adsorción de nitrógeno para las mezclas de óxidos de Sn-Mn con adiciones de 5, 15 y 25 %.....	73
36	Isotermas de adsorción de nitrógeno para las mezclas de óxidos de Sn-Cu con adiciones de 10 y 20 %.....	74
37	Análisis termogravimétrico para las mezclas de óxidos Sn-Mn.....	75
38	Análisis termogravimétrico - térmico diferencial para la mezcla 25Mn450-3h.....	76
39	Análisis termogravimétrico - térmico diferencial para la mezcla 10Cu450-3h.....	77
40	Análisis termogravimétrico - térmico diferencial para la mezcla 15Co450-3h.....	77
41	Análisis térmico diferencial para algunas composiciones de óxidos del sistema Sn-Co.....	79
42	Efecto del electrolito sobre la ventana de potencial para 15Mn450-3h a una velocidad de barrido de 30 mV/s.....	80
43	Voltametría cíclica para 15Cu450-3h en medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a diferentes velocidades de barrido.....	82
44	Voltametría cíclica para 15Co450-3h en medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M a diferentes velocidades de barrido.....	82
45	Voltametría cíclica para 15Mn450-3h en medio K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M a diferentes velocidades de barrido.....	83
46	Capacitancias específicas para SnO <sub>2</sub> sintetizado y comparado con valores de literatura para material en bulto (bulk). TA = Trabajo actual.....	85
47	Capacitancias específicas para SnO <sub>2</sub> y mezclas de óxidos sintetizado vía método Pechini y calcinado a 450 ° durante 3 horas.	89

48	Primer ciclo carga-descarga a una corriente de 2 mA para las muestras 5Cu450-3h, 10Mn450-3h y 15Co450-3h.....	91
49	Curvas de ciclado carga-descarga para 5Cu450-3h.....	92
50	Curvas de ciclado carga-descarga para 15Co450-3h.....	93
51	Evolución de la Capacitancia especifica durante el ciclado para las muestras 5Cu450-3h y 15Co450-3h.....	93
52	Gráfico de Nyquist para las muestras sintetizadas con 15 % de adición de M.....	95
53	Gráfico de Nyquis para las muestras del sistema Sn-Co con adiciones de 10, 20 y 40 % de óxido de cobalto.....	97
54	Gráfica de Nyquis para las muestras del sistema Sn-Cu con adiciones de 5, 15 y 25 % de óxido de cobalto.....	98
55	Gráfica de Nyquis para las muestras del sistema Sn-Mn con adiciones de 10, 20 y 40 % de óxido de cobalto.....	99
56	Analogía entre un circuito equivalente y la interface electrodo-electrolito en un sistema electroquímico.....	101
57	Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes en el sistema Sn-Co .....	102
58	Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes en el sistema Sn-Cu.....	104
59	Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes F y G en el sistema Sn-Mn.....	105
60	Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes H e I en el sistema Sn-Mn.....	106
61	Difractograma para la muestra SnO <sub>2</sub> .....	154
62	Difractograma para la muestra 5Co450-3h.....	155
63	Difractograma para la muestra 10Co450-3h.....	155
64	Difractograma para la muestra 15Co450-3h.....	156
65	Difractograma para la muestra 20Co450-3h.....	156
66	Difractograma para la muestra 25Co450-3h.....	157

67	Difractograma para la muestra 40Co450-3h.....	157
68	Difractograma para la muestra 50Co450-3h.....	158
69	Difractograma para la muestra 5Cu450-3h.....	158
70	Difractograma para la muestra 10Cu450-3h.....	159
71	Difractograma para la muestra 15Cu450-3h.....	159
72	Difractograma para la muestra 20Cu450-3h.....	160
73	Difractograma para la muestra 25Cu450-3h.....	160
74	Difractograma para la muestra 5Mn450-3h.....	161
75	Difractograma para la muestra 10Mn450-3h.....	161
76	Difractograma para la muestra 15Mn450-3h.....	162
77	Difractograma para la muestra 20Mn450-3h.....	162
78	Difractograma para la muestra 25Mn450-3h.....	163
79	a) Modelo para un electrodo de superficie plana, b) modelo de poro cilíndrico para una superficie porosa.....	165
80	Modelo 1 de líneas de transmisión para electrodos porosos.....	165
81	Modelo 2 de líneas de transmisión para electrodos porosos.....	166
82	Modelo 3 de líneas de transmisión para electrodos porosos.....	166
83	Modelo 4 de líneas de transmisión para electrodos porosos.....	167

## LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área
AC	Ácido cítrico
As	Área superficial específica
BET	Análisis Textural Brunauer Emmett Teller
CE	Capacitor electroquímico
CS	Capacitancia específica
CV	Voltametría cíclica
DTA	Análisis térmico diferencial
DTG	Análisis termogravimétrico diferencial
E	Energía
$\epsilon$	Constante dieléctrica
EDS	Análisis de dispersión de energía
EG	Etilenglicol
EIA	Energy Information Administration
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
ESR	Resistencia equivalente
F	Faradios
I	Corriente
K	Permitividad
$\lambda$	Longitud de onda
m	Masa
M	Metal
P	Potencia
Q	Carga, elemento de fase constante
R	Resistencia, Electrodo de referencia, Elemento de resistencia
SEM	Microscopia electrónica de barrido
t	tiempo
T	Temperatura
TGA	Análisis termogravimétrico
V	Potencial, Volts
v	Velocidad de barrido
W	Electrodo de trabajo, elemento de impedancia de Warburg
X	Bondad de ajuste
XRD	Difracción de rayos X

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

#### Introducción

En este trabajo de investigación se pretende encontrar alternativas a los problemas actuales de almacenamiento de energía mediante el uso de capacitores electroquímicos (CE), utilizando materiales amigables con el medio ambiente. Así también la búsqueda de nuevos materiales que pudieran sustituir a las opciones actuales utilizadas en los electrodos para capacitores electroquímicos.

El material que ha mostrado mejor desempeño como electrodo en los CE es el óxido de rutenio (IV) -  $\text{RuO}_2$  – sin embargo tiene la desventaja de su mediana toxicidad y la necesidad de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado como electrolito para su funcionamiento. La capacitancia específica “C”, es decir la cantidad de carga almacenada por gramo de material para el  $\text{RuO}_2$  se encuentra alrededor de los 900 F/g<sup>1,2,3,4</sup>, una de las alternativas que actualmente se encuentran en estudio es la utilización de óxido de estaño (IV) -  $\text{SnO}_2$  – como material activo<sup>5,6</sup> el cual presenta dos estados de oxidación disponibles (II y IV), los cuales pueden promover pseudocapacitancia en el sistema incrementando la cantidad de carga almacenada (ver sección 1.1),

además de ser un material no tóxico y económico. Es posible la adición de otro óxido al sistema (mezclas de óxidos) para incrementar las propiedades de la mezcla, los metales elegidos en este trabajo fueron: Cobalto (Co), Cobre (Cu) y Manganeseo (Mn) los cuales presentan radios iónicos similares al Estaño (Sn) y múltiples estados de oxidación, además de ser materiales que ya han mostrado pseudocapacitancia individualmente<sup>7-13</sup> y no han sido estudiados en un sistema con el SnO<sub>2</sub> en aplicaciones como electrodo para CE. La tabla I presenta información sobre datos generales, de seguridad y costos de los óxidos estudiados.

**TABLA I**  
**DATOS GENERALES, DE SEGURIDAD Y COSTOS PARA EL RuO<sub>2</sub> Y LOS ÓXIDOS SINTETIZADOS**

Generales			Seguridad			Costos
Óxido	Estado de oxidación	Radio iónico <sup>14</sup> (pm)*	Riesgo a la salud**	Inflamabilidad**	Reactividad**	Precio por gramo***
RuO <sub>2</sub>	Ru <sup>4+</sup>	76	2	0	0	\$ 2379
SnO <sub>2</sub>	Sn <sup>4+</sup>	69	0	0	0	\$ 322
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sup>2+</sup>	79	2	0	0	\$ 252
	Co <sup>3+</sup>	68.5				
CuO	Cu <sup>2+</sup>	87	2	0	0	\$ 207
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sup>3+</sup>	72	2	0	0	\$ 251
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>	81	2	0	0	\$ 5
	Mn <sup>3+</sup>	72				

\* Número de coordinación 6 como referencia de la medición del radio iónico.

\*\*Datos de seguridad según la National Fire Protection Association (NFPA).<sup>15</sup> ver anexo A

\*\*\* Precios en pesos mexicanos según Sigma-Aldrich (2/Octubre/2011)<sup>16</sup>



## 1.1 Energía renovable

Actualmente la producción de energía a nivel mundial está basada en el petróleo (ver figura 1) donde 84 % de la energía producida proviene de los combustibles fósiles, el resto 9 y 7 % se genera de fuentes nucleares y renovables respectivamente. Solo el 8 % de la energía de fuentes renovables proviene del sol y del viento<sup>1</sup>, las cuales no son continuas puesto que no se encuentran disponibles las 24 horas del día<sup>17</sup>.

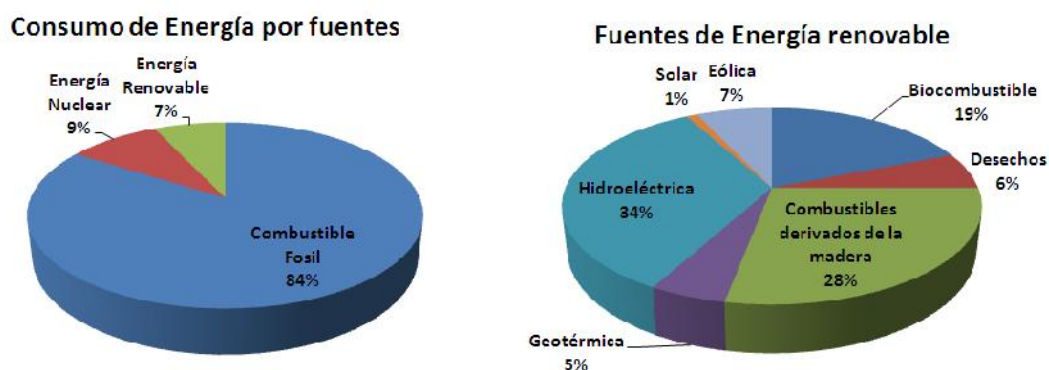


Figura 1. Porcentaje de consumo de energía por fuentes en los Estados Unidos para el año 2008.<sup>17</sup>

La emisión de gases invernaderos generados por la producción de energía rebasa el 80 % de las emisiones totales según la EIA (Energy Information Administration) de los Estados Unidos de América en el 2009<sup>18</sup>, ver figura 2. Es evidente la necesidad de producir energía de manera sustentable utilizando las principales fuentes renovables como la energía solar y eólica,

almacenando la energía producida mediante dispositivos como los capacitores electroquímicos, con la finalidad de entregar esta energía cuando sea requerida. Los esfuerzos actuales en el estudio de los capacitores electroquímicos se centra en la producción de materiales capaces de almacenar la mayor cantidad de energía posible, entregarla rápidamente, resistir la mayor cantidad de ciclos de vida posible buscando siempre sistemas amigables con el medio ambiente.

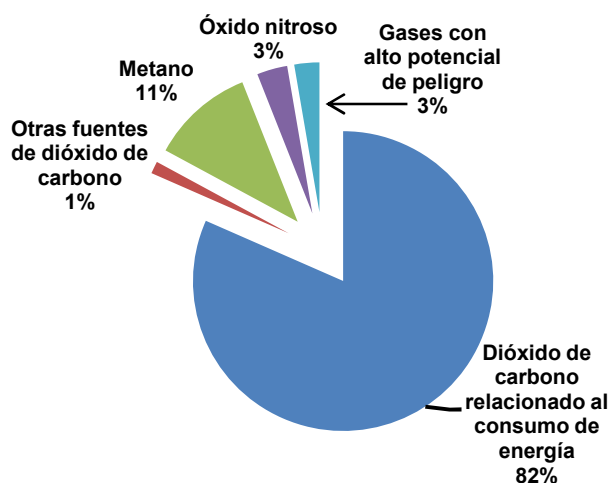


Figura 2. Gases invernadero generados en el 2009 según datos de la EIA<sup>18</sup>.

## 1.2 Capacitores y capacitores electroquímicos

Los capacitores pueden ser de dos tipos, los convencionales y los electroquímicos, también llamados supercapacitores, el primero es un dispositivo formado por dos conductores, generalmente en forma de placas o

láminas separadas por un material dieléctrico o el vacío, que al ser sometidos a una diferencia de potencial permite el almacenamiento de cargas eléctricas debido a la polarización de las moléculas del dieléctrico. A la propiedad de almacenamiento de carga se le llama capacitancia y en el Sistema Internacional de Unidades se mide en faradios (F), esto es la carga “Q” en el intervalo de potencial “V” de trabajo (ver ecuación 1), siendo 1 faradio la capacitancia de un capacitor sometido a la diferencia de potencial de 1 voltio (V), adquiriendo una carga eléctrica de 1 coulomb (C). La capacitancia en este tipo de sistemas se encuentra en el orden de los pico, micro y mili faradios<sup>19</sup>.

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

Los capacitores electroquímicos son dispositivos capaces de almacenar carga en la superficie de sus electrodos cuando se encuentran en contacto con un electrolito, pueden o no utilizar un separador permeable a los iones del electrolito con la finalidad de evitar un corto circuito del sistema, en la figura 3 se pueden observar los dos tipos de capacitores. El mecanismo de almacenamiento de carga en los electrodos ocurre principalmente de las siguientes maneras:

- Formación de la doble capa eléctrica, en donde la energía almacenada es debido a la adsorción de los iones del electrolito sobre la superficie de los electrodos, la capacitancia es relación directa con el área superficial

del material como se puede observar en la ecuación 2. La capacitancia específica (carga almacenada por gramo de material) típica se encuentran entre los 10 y 100 F/g, la figura 4 muestra la formación de la doble capa eléctrica sobre la superficie de un electrodo.

$$C = \frac{A\epsilon\kappa_0}{d} \quad (2)$$

Donde A representa el área de la superficie del electrodo,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica,  $\kappa_0$  la permitividad en el vacío y d es la distancia que existe entre la doble capa, esto es la superficie del electrodo y los iones adsorbidos.

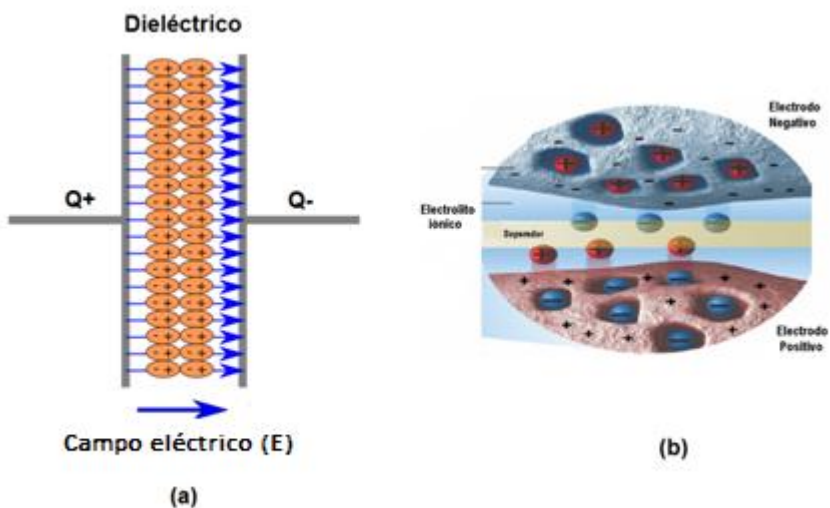


Figura 3. (a) Capacitor electrostático y (b) Capacitor electroquímico.

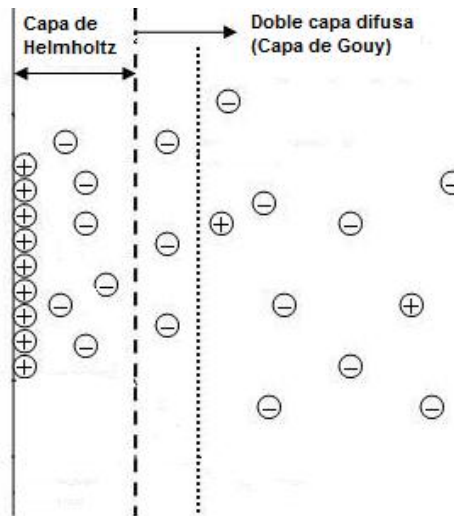
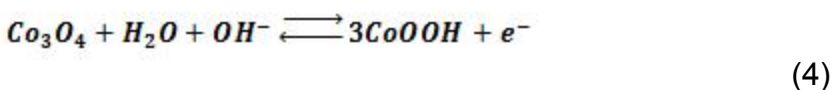
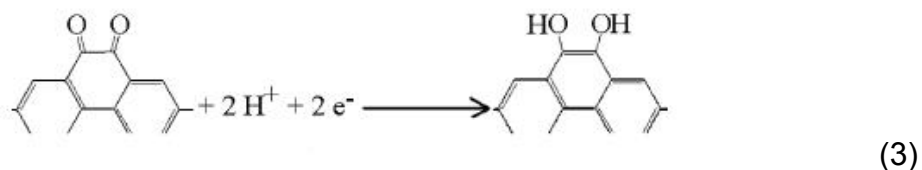


Figura 4. Formación de la doble capa (Capa de helmholtz) y de la capa difusa (Capa de Gouy) en la superficie de un electrodo para capacitor electroquímico.

- Promoción de Pseudocapacitancia donde la carga almacenada es debido a la transferencia de electrones produciendo un cambio en el estado de oxidación del material electroactivo (reacciones farádicas reversibles). La carga almacenada puede superar los 900 F/g y los sistemas que la presentan son los polímeros conductores y los óxidos de metales de transición, sin embargo los electrodos a base de carbono presentan de 1-5 % de su capacitancia como pseudocapacitancia<sup>2</sup> debido a la reactividad farádica de los grupos oxigenados en su superficie. Las ecuaciones 3 y 4 ejemplifican las reacciones farádicas que tienen lugar en la superficie de algunos materiales electroactivos<sup>20, 21</sup>.



El mayor desempeño de un material como electrodo en un capacitor electroquímico será aquel que combine la pseudocapacitancia de los óxidos de metales de transición con un área superficial elevada como la que se presenta en los electrodos a base de carbón. La tabla II resume las características principales entre los dos mecanismos de almacenamiento de carga<sup>22</sup>.

TABLA II

RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE CARGA EN UN ELECTRODO PARA CAPACITOR ELECTROQUÍMICO<sup>22</sup>.

DOBLE CAPA ELÉCTRICA	PSEUDOCAPACITANCIA
Electrostático (No faradámico)	Involucra procesos Faradámicos
Almacena 20-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Almacena 2000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Carga - descarga altamente reversible	Carga-descarga Reversible
Capacitancia casi constante con el potencial (excepción potencial de carga cero)	Capacitancia constante con el potencial.
Intervalo de potencial restringido	Intervalo de potencial restringido
Los voltogramas exhiben imágenes en espejo	Los voltogramas exhiben imágenes en espejo

### 1.3 Potencia y energía en los capacitores electroquímicos

Los capacitores electroquímicos pueden ser clasificados en base a su potencia específica ( $P$ ) y su energía específica ( $E$ ). La potencia específica está relacionada con la rapidez con la que el material puede entregar la carga almacena y la energía específica con la cantidad de carga que el material puede almacenar, es decir un material con alta densidad de energía y alta potencia puede ser un dispositivo ligero (poca masa) que entregue la carga en tiempos muy cortos. De la clasificación de los sistemas de producción y almacenamiento de carga en base a su potencia y energía surge lo que se conoce como gráfica Ragone, la figura 5 muestra la clasificación de las baterías, capacitores electrostáticos o convencionales, capacitores electroquímicos y celdas electroquímicas en un gráfico tipo Ragone ( $P$  contra  $E$ ). De la figura 5 es posible ubicar a los capacitores electroquímicos como un puente entre las baterías y los capacitores convencionales ya que pueden almacenar más energía y entregarla de manera más rápida que los sistemas actuales de alta energía específica (baterías y celdas de combustible). Las ecuaciones 5 y 6 presentan los parámetros con los que es posible calcular la energía y potencia específica de un sistema electroquímico<sup>2, 23, 24</sup>.

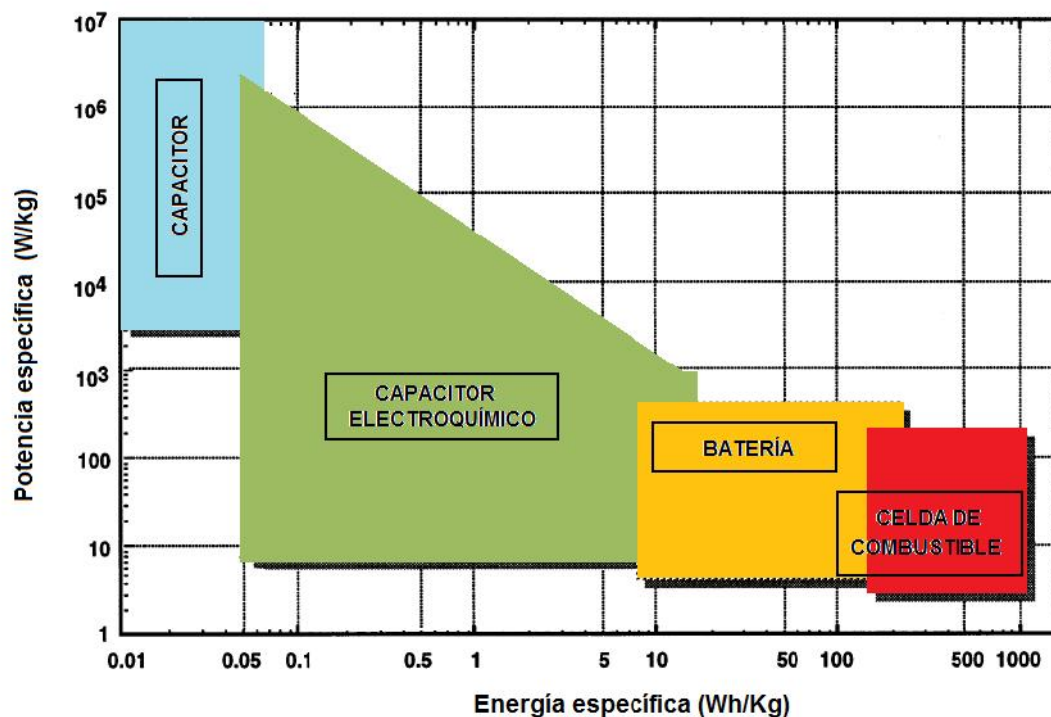


Figura 5. Gráfica Ragone para varios sistemas electroquímicos.

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (5)$$

$$P = \frac{V^2}{4Rm} \quad (6)$$

La tabla III muestra una comparación entre las principales propiedades de una batería, un capacitor convencional y un capacitor electroquímico<sup>22</sup>.



TABLA III

COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UNA BATERÍA, CAPACITOR CONVENCIONAL (ELECTROSTÁTICO) Y UN CAPACITOR ELECTROQUÍMICO<sup>22</sup>

	Batería	Capacitor convencional	Capacitor electroquímico
Tiempo de descarga	0.3 - 3 h	$10^{-3} - 10^{-6}$ seg.	0.3 - 30 seg
Tiempo de Carga	1 - 5 h	$10^{-3} - 10^{-6}$ seg.	0.3 - 30 seg
Densidad de energía (Wh/Kg)	10 - 100	< 0.1	1 - 10
Potencia Específica (W/Kg)	50 - 200	>10,000	≈1000
Eficiencia carga-descarga	0.7-0.85	≈1	0.85 - 0.98
Ciclos de vida útil	500 - 2000	>500,000	>100,000

#### 1.4 Materiales para electrodos en capacitores electroquímicos

Los materiales utilizados como electrodo en los capacitores electroquímicos pueden ser clasificados en tres categorías: materiales a base de carbón, óxidos de metales de transición y polímeros conductores.

##### 1.4.1 Materiales a base de carbón

Materiales a base de carbón, tales como carbón activado<sup>25,26</sup>, aerogeles de carbono<sup>27</sup>, grafitos<sup>28</sup>, nanotubos de carbono<sup>29,30</sup>, nanofibras de carbono<sup>31</sup> carbón nanoparticulado<sup>32</sup> que han sido investigados como material para electrodo en capacitores electroquímicos debido a su accesibilidad, fácil procesamiento, relativo bajo costo, muy baja toxicidad, alta estabilidad química y amplio intervalo de temperatura de operación. Estos materiales presentan la

ventaja de su alta área específica y la posibilidad de controlar la distribución y tipo de poros presentes<sup>22</sup>. Aunque los materiales a base de carbono presentan elevadas áreas superficiales el acceso a sus poros se encuentra restringido, es más difícil adsorber iones de tamaño grande solvatados en microporos (< 2nm de ancho) que en los mesoporos (2 – 50 nm de ancho), y aun más difícil es la adsorción cuando se utilizan altas velocidades de carga-descarga<sup>1,22</sup>. Chmiola *et al.*<sup>33</sup> generó poros con tamaños promedio entre 0.6 a 2.25 nm estudiando su capacitancia de doble capa y llegó a la conclusión de que los poros con menor tamaño que los iones solvatados del electrolito son incapaces de contribuir a el almacenamiento de carga.

El estudio de los microporos ha llevado a la conclusión de que el mecanismo de adsorción difiere a el de los materiales mesoporos, los iones solvatados pierden su capa de solvatación y son adsorbidos dentro del microporo siempre y cuando los iones presenten un tamaño similar al del microporo como se muestra en la figura 6 extraída del trabajo (de revisión de literatura) de Patrice Simon y Yuri Gogotsi en el 2008. Huang *et al.*<sup>34</sup> propuso dividir el comportamiento capacitivo en dos partes diferentes dependiendo en el tamaño del poro, así para materiales mesoporosos se sigue un comportamiento de la capacitancia descrito por la ecuación 7 y en los materiales microporosos por la ecuación 8.

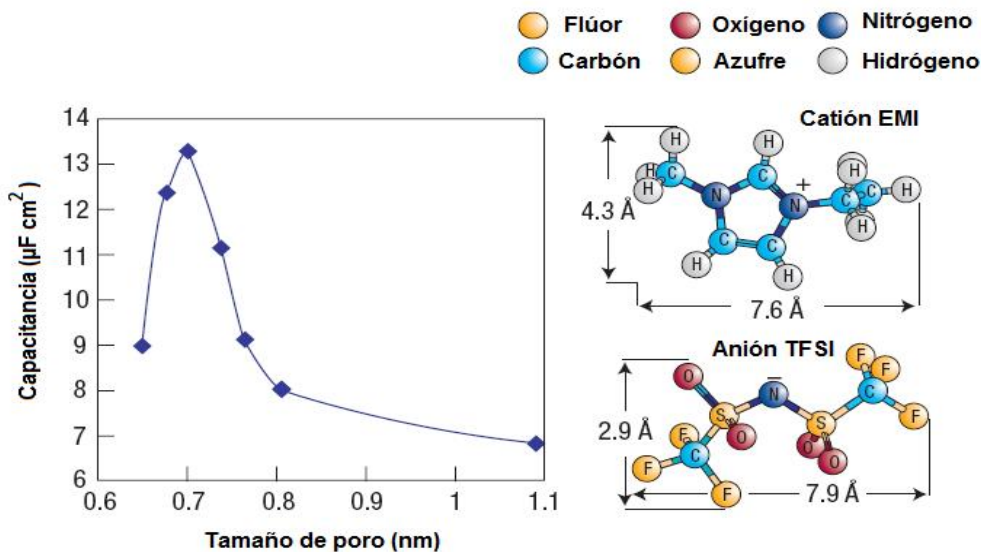


Figura 6. Cambio de la capacitancia en función del tamaño del poro. Derivado de carbeno en electrolito trifluorometanosulfonilo (TFSI) de etilmetilimidazolio (EMI).<sup>1</sup>

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad (7)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)} \quad (8)$$

En la ecuación 7 y 8, C y A representan la capacitancia y el área específica respectivamente,  $\epsilon_r$  y  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del electrolito y el vacío, b es el radio del poro y d es la distancia de proximidad entre el ion y la superficie del carbono,  $a_0$  es el tamaño efectivo del ion (no solvatado).

### 1.4.2 Óxidos de metales de transición

Los óxidos de metales de transición se les han considerado como los mejores candidatos como material para electrodos en capacitores electroquímicos debido a su elevada capacitancia y su baja resistencia al paso de la corriente eléctrica dando como resultado alta potencia específica.  $\text{RuO}_2$  es el material para electrodo más prometedor por su alta capacitancia y conductividad, larga vida ante el ciclado y buena reversibilidad electroquímica. La poca abundancia de Ru (metal precioso), su costo y el medio ácido concentrado necesario para su funcionamiento, lo torna una desventaja utilizándose principalmente en aplicaciones específicas militares. Algunas alternativas al  $\text{RuO}_2$  que se han estudiado son:  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{MoO}$ , siendo el  $\text{SnO}_2$  uno de los menos estudiados, encontrándose pocas publicaciones sobre su aplicación como CE 35-39.

El dióxido de estaño es un compuesto con una estructura tetragonal tipo rutilo (ver figura 7), semiconductor tipo n con una banda de energía prohibida (bandgap) de 3.6 eV (300 K), su conductividad es sensible al estado de su superficie y puede ser preparado en un estado de alta dispersión con cristales de tamaño entre 5 y 20 nm dependiendo el método de síntesis.<sup>40</sup> Los datos de capacitancia específica (CS) reportados para el dióxido de estaño son variables y dependientes del tamaño de partícula y distribución del poro. Se han obtenido valores tan altos de CS como 285 F/g utilizando dióxido de estaño

nanoestructurado depositado potenciodinámicamente<sup>41</sup> sobre acero inoxidable y utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M como electrolito a 10 mV/s, este es el valor más elevado de CS reportado para este óxido. Algunos sistemas que involucran el  $\text{SnO}_2$  en su composición han sido probados como capacitores electroquímicos simétricos<sup>42</sup> basados en  $\text{Ru}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con electrolito acuoso básico (KOH 1 M) el cual produjo capacitancias alrededor de los 160 F/g y densidad de energía de 21 Wh/kg, después de 1000 ciclos de carga-descarga la CS del material disminuye un 14.8 %. En el caso del  $\text{SnO}_2$ /carbón la CS se encontró en el rango de 66-70 F/g, y como xerogel de  $\text{SnO}_2$  dopado con Sb<sup>43</sup> se obtuvieron capacitancias máximas alrededor de los 10 F/g. El dióxido de estaño, también ha sido estudiado en sistemas como: dióxido de estaño formando un compuesto con carbón,  $\text{SnO}_2$  dopado con Sb,  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ ,  $30\text{RuO}_2\text{-70SnO}_2$ , xerogel de  $\text{SnO}_2$  impregnado con  $\text{RuO}_2$ , nanocristales hexagonales de  $\text{SnO}_2$  y carbón,  $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-carbón}$ .<sup>35, 42, 44-50</sup> Es notorio que el dióxido de estaño aún no ha sido estudiado en combinación con otros óxidos con lo que se abre una brecha en su investigación para su potencial aplicación en sistemas electroquímicos, específicamente en nuestro estudio como CE.

Existe una variedad de óxidos que pudieran ser utilizados en conjunto con el  $\text{SnO}_2$ , un ejemplo en el cual la adición de otros óxidos realzan las propiedades electroquímicas de un material se encuentra el trabajo de Prasad y Miura<sup>51</sup> en el cual se prepararon mezclas de óxidos de manganeso (con óxido de cobalto y níquel) por depósito electroquímico sobre un sustrato de acero inoxidable, el resultado fue un incremento en la CS del sistema obteniéndose

valores tan altos como 621 y 498 F/g a una velocidad de barrido de 10 mV/s, para los sistemas con óxido de níquel y de cobalto respectivamente, disminuyendo su capacitancia entre 12 y 14% después de 10,000 ciclos.

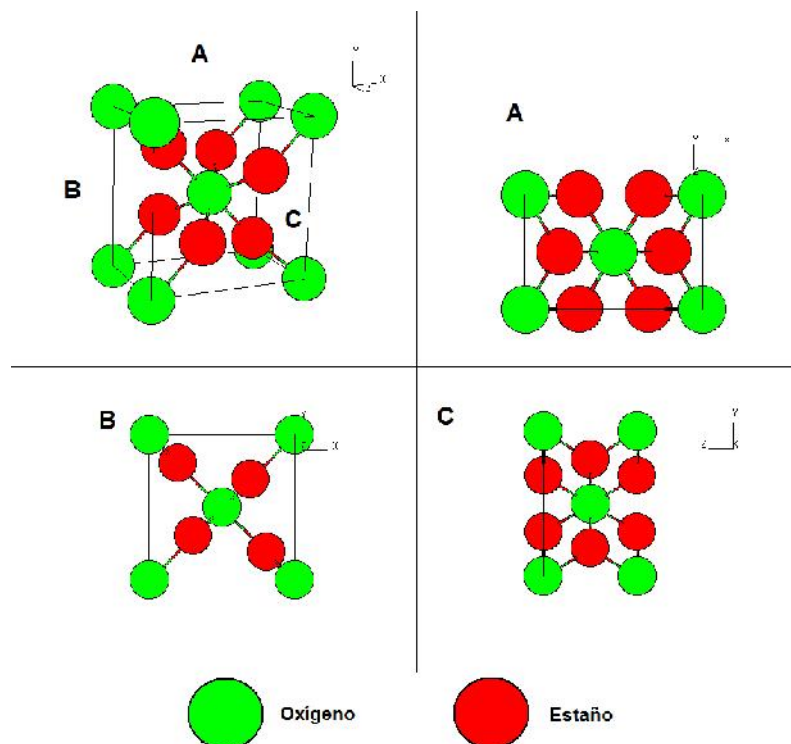


Figura 7. Estructura tipo rutilo para el óxido de estaño (IV)

### 1.4.3 Polímeros conductores

Los Polímeros conductores presentan las ventajas de ser: baratos, ligeros, puede manipularse su forma fácilmente (morfología macroscópica), procesos de dopaje-desdopaje rápido y puede ser relativamente fácil manufacturarlos en capacitores electroquímicos. Sin embargo su desventaja es

la reducida estabilidad durante el ciclado debido a que el material electroactivo sufre de expansión y encogimiento. El mecanismo de almacenamiento de la carga en los electrodos de polímeros conductores no ha sido completamente entendido, se sabe que la pseudocapacitancia tiene lugar debido a los rápidos y reversible procesos de oxidación-reducción relacionadas a las cadenas de polímero con conjugaciones  $\pi$ .<sup>52</sup>

#### 1.4.4 Resumen de materiales para electrodo en capacitores electroquímicos.

Las características que se buscan en un material como electrodo en capacitores electroquímicos son: a) área superficial elevada, b) estados de oxidación múltiples que contribuyan en el mecanismo de pseudocapacitancia, c) control de la distribución de poro tipo micro o meso para que favorezca la capacitancia d) promoción de sobrepotenciales de descomposición elevados en los electrolitos para incrementar la energía de la celda e) estabilidad ante el ciclado carga-descarga y f) interacciones reversible entre el electrolito-electrodo capaces de promover la pseudocapacitancia.

La Tabla IV contiene datos extraídos del trabajo Zhang et al.<sup>22</sup> y muestra un resumen de los materiales para electrodo en capacitores electroquímicos que han sido investigados incluyendo el electrolito y voltaje de trabajo utilizado así como la capacitancia específica del sistema.

**TABLA IV**  
**RESUMEN DE ALGUNOS MATERIALES PARA ELECTRODO EN CAPACITORES**  
**ELECTROQUÍMICOS INVESTIGADOS<sup>22</sup>**

	<b>Material</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Voltaje de trabajo (V)</b>	<b>Capacitancia específica (F/g)</b>
<b>Base Carbón</b>	Carbón activado	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> + PC	1.5	40
	Grafito	1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> + PC	3	12
	Aerogel de carbón	1.5 M Et <sub>3</sub> MeNBF <sub>4</sub> + PC	3	160
	Carbón mesoporoso	30 % peso KOH	0.9	180
	Carbón Meso/macroporoso	6 M KOH	0.8	130
	<b>Óxidos de metales de transición</b>	RuO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
Ru <sub>1-y</sub> Cr <sub>y</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>		1 M KOH	0.9	1272
MnO <sub>2</sub>		0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8	261
SnO <sub>2</sub> /aerogel de carbón		1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	68
Óxidos cobalto-níquel/CTN		1 M KOH	1	569
<b>Polímeros conductores</b>	Poli(3-metiltofeno) / MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	381
	PANI / carbón activado	6 M KOH	0.9	588
	PANI / MnO <sub>2</sub>	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2	715

### 1.5 Efecto del electrolito en los capacitores electroquímicos

Las propiedades de los sistemas electrolito-solución, requeridos en capacitores electroquímicos determinan su comportamiento eléctrico en varias maneras:

1.- Determinan la conductancia del electrolito y del dispositivo (capacitor electroquímico) así como su resistencia equivalente y su capacidad de potencia de salida (P) como se observa en la ecuación 9. Donde “V” y “V<sub>res</sub>” son el potencial de la celda y el potencial reversible de los electrodos cuando la



corriente “I” se incrementa, IR representa la caída óhmica causada por la resistencia interna de la celda (electrodo y electrolito) y finalmente  $\eta$  representa el efecto asociado a la cinética polarización y sobrevoltajes.<sup>2</sup>

$$P = I(\Delta V) = I \left[ \Delta V_{rev} - IR - \sum \eta(I) \right] \quad (9)$$

2.- La adsorción de aniones del electrolito, determinando en parte la capacitancia específica de doble capa.

3.- Las propiedades dieléctricas del solvente, las cuales determinan el valor de la capacitancia específica de doble capa y su dependencia en el potencial del electrodo, así como la ionización y formación de pares iónicos (figura 8) del electrolito, la cual influye en la conductancia.

4.- La Densidad de energía del sistema presenta una dependencia cuadrática con la diferencia de potencial aplicada (la ventana de potencial del electrolito utilizado) como se puede observar en la ecuación 5 de la sección 1.3.

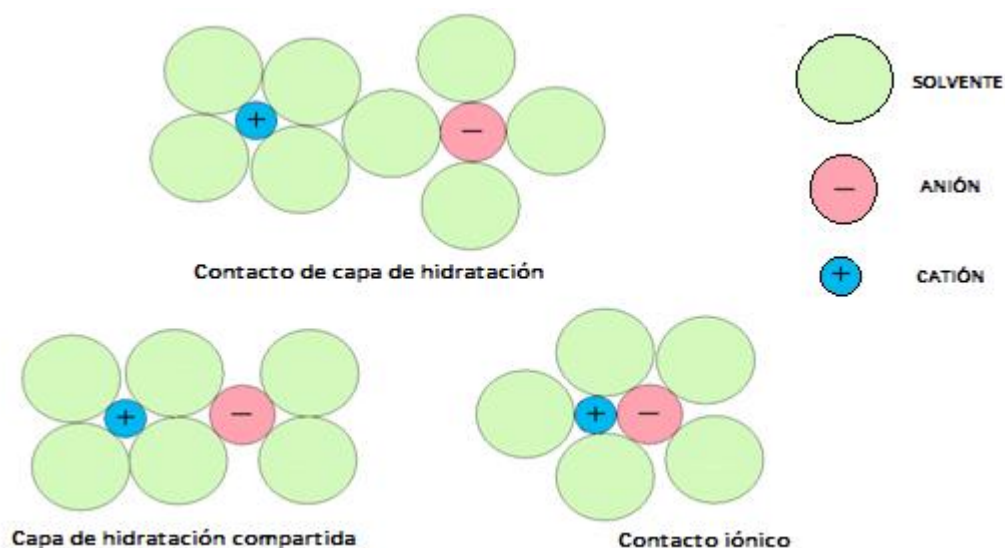


Figura 8. Tipos de pares iónicos en una solución electrolítica acuosa.

Teóricamente el límite de voltaje de descomposición de un electrolito acuoso es de 1.23 V en contraste con los electrolitos no acuosos con voltajes de descomposición que pueden alcanzar hasta los 4 V<sup>2,19, 53, 54,55</sup>, por lo que la densidad de energía se eleva hasta 16 veces comparado con el electrolito acuoso, a cambio se tienen pérdidas de conductividad y una disminución de la potencia.

## 1.6 Aplicaciones de los capacitores electroquímicos

Las aplicaciones de los capacitores electroquímicos se están enfocando por ahora, al suministro de energía de emergencia (power buffer) y al respaldo de memoria en dispositivos pequeños (de pocos faradios) como juguetes, cámaras, videograbadoras y teléfonos celulares, se utiliza también en sistemas

más complejos como el Aerobus Jumbo jet A380 con tecnología de bancos de CE para la apertura de sus puertas de emergencia y en dispositivos que requieren pulsos de energía para su apropiado funcionamiento<sup>1,2</sup>. La tabla V muestra las propiedades y la compañía que manufactura algunos de los capacitores electroquímicos comercialmente disponibles<sup>56</sup>.

Algunas aplicaciones de los capacitores electroquímicos, como por ejemplo en vehículos eléctricos exige operar a voltajes sustancialmente arriba de los valores nominales de 1.2 V en sistemas acuosos y 3.5 V en los no acuosos, para superar este obstáculo se crean bancos de capacitores configurados en serie (apilados). La capacitancia total “C<sub>n</sub>” y el voltaje “V” de un banco o pila de capacitores en serie, y está definida por las ecuaciones 10 y 11.

$$\frac{1}{C_n} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots = \sum_1^n \frac{1}{C_i} \quad (10)$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \sum_1^n V_i \quad (11)$$

TABLA V

PROPIEDADES DE ALGUNOS CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS COMERCIALES<sup>56</sup>

Compañía	Capacitancia (F)	Voltaje (V)	Resistencia equivalente (mΩ)
Power Star China	50	2.7	1
	300	2.7	1
	600	2.7	1
Panasonic	0.022 - 70	1 – 5.5	200 - 350
Maxwell	63	125	18
	94	75	15
Vinatech	10-600	2.3	20 – 400
	3-350	2.7	8 – 90
Nesscap	33	15	27
	51	340	19

Capacitores base carbón. Capacitancias y voltajes obtenidos apilando capacitores en series.

## 1.7 Hipótesis y Objetivos

### 1.7.1 Hipótesis

“Los sistemas a base de óxido de estaño con óxidos de cobre, cobalto y manganeso sintetizados por el método Pechini presentarán características adecuadas de capacitancia específica y de ciclado para una potencial aplicación en capacitores electroquímicos.”

### 1.7.2 Objetivo General

“Sintetizar por el método Pechini y caracterizar diferentes composiciones de tres sistemas a base de óxidos de estaño evaluando sus propiedades y características como electrodo para una aplicación potencial en capacitores electroquímicos.”

#### 1.7.2.1 Objetivos particulares

- Sintetizar óxidos de estaño combinándolo con óxidos de cobalto, cobre y manganeso mediante el método Pechini.
- Evaluar la estabilidad y los eventos térmicos de los sistemas de óxidos mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.
- Caracterizar estructuralmente los sistemas de óxidos por difracción de rayos X de polvos.
- Evaluar el tamaño de poro, distribución y área superficial de los sistemas de óxidos mediante la técnica BET (Brunauer Emmett y Teller).
- Caracterizar la morfología microestructural de los sistemas de óxidos a través microscopía electrónica.
- Evaluar la capacitancia electroquímica de los electrodos preparados con los distintos sistemas de óxidos utilizando electrolitos acuosos a través de voltametría cíclica.

- Evaluar la ciclabilidad carga-descarga a corriente constante de los sistemas de óxidos en un sistema acuoso.
- Evaluar mediante espectroscopía de impedancia los procesos electroquímicos que se presenten en los electrodos del capacitor electroquímico.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se investigó la síntesis, y caracterización de materiales a base de óxido de estaño mezclados con óxidos de cobre, cobalto o manganeso, sintetizados vía sol-gel mediante el método Pechini, para una potencial aplicación como material para electrodos en capacitores electroquímicos. A través de este capítulo se presentará las técnicas utilizadas en esta investigación. En general las técnicas pueden ser agrupadas en 3 categorías principales.

- Síntesis y caracterización estructural
  - Síntesis vía método Pechini clásico
  - Difracción de Rayos X (XRD)
  - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis de dispersión de energía (EDS)
  - Análisis Brunauer Emmett Teller (BET)

- Caracterización térmica
  - Análisis Termogravimétrico (TGA)
  - Análisis Térmico Diferencial (DTA)
  
- Evaluación del comportamiento capacitivo
  - Voltametría Cíclica (CV)
  - Ciclado Carga-Descarga a corriente constante
  - Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

## **2.1 Síntesis de las mezclas de óxidos vía método Pechini**

### 2.1.1 Fundamento

El método Pechini consiste en la formación de un gel organometálico mediante la adición de los monómeros ácido cítrico (triácido) y etilenglicol (diol) cuya reacción de condensación lleva a la formación de un gel que incorpora homogéneamente los iones metálicos precursores del óxido, el ácido cítrico actúa también como un agente complejante<sup>57</sup> evitando la precipitación de los iones metálicos durante la formación del gel, estos complejos producen una red entrecruzada que da mayor rigidez al gel sintetizado. El método se puede modificar mediante el empleo de otros ácidos orgánicos, como: ácido málico, tartárico, glioxílico, diglicólico, entre muchos otros<sup>58</sup> para la formación de complejos, seguido de una evaporación lenta del disolvente para promover la



formación del gel. La figura 9 muestra un esquema de la formación de la resina durante la polimerización del ácido cítrico y el etilenglicol<sup>59, 60</sup>.

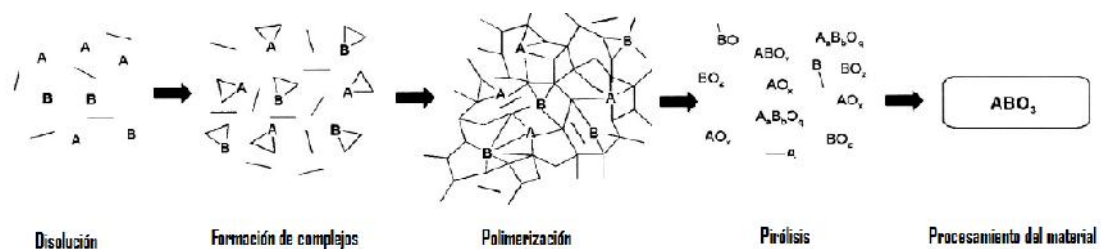


Figura 9. Formación de óxidos mediante el método Pechini.

### 2.1.2 Metodología

Los reactivos empleados en la síntesis se presentan en la tabla VI.

La síntesis de los óxidos se llevó a cabo mezclando soluciones acuosas de cloruro de estaño (II) con la relación molar deseada (5, 10, 15, 20, 25, 40 o 50 % mol) del metal "M" a incorporar como óxido ( $M = Cu, Co$  o  $Mn$ ), a la solución de Sn/M se adiciona una solución acuosa de ácido cítrico "AC" para la formación de complejos y posterior reacción de poliesterificación. La mezcla Sn/M/AC se deja en agitación a una temperatura entre 80 y 90 °C durante 30 minutos, seguido de la adición de etilenglicol "EG". La mezcla resultante es calentada hasta evaporación del disolvente para favorecer la polimerización de los monómeros AC y EG (ver figura 10) hasta formación de la resina, la cual finalmente es calcinada a una temperatura de 450 °C durante 3 horas.

**TABLA VI**  
**REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE LA MEZCLA DE ÓXIDOS Y LA PREPARACIÓN DE ELECTRODOS Y ELECTROLITOS**

Reactivo	Marca	Estado	Fórmula química	Peso fórmula (g/mol)
Ácido cítrico	J.T. Baker	Polvo	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.14
Etilenglicol	Fermont	Líquido	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	62.07
Cloruro de estaño (II)	CTR Scientific	Polvo	$\text{SnCl}_2$	189.61
Nitrato de manganeso (II)	Alfa Aesar	Solución 50 % peso/volumen	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	178.95
Nitrato de cobalto (II)	J.T. Baker	Cristales	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.05
Nitrato de cobre (II)	Productos Químicos Monterrey	Cristales	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	211.63
Ácido clorhídrico	CTR Scientific	Líquido	HCl	36.46
Hidróxido de potasio	Sigma-Aldrich	Pellets	KOH	56.11
Cloruro de potasio	CTR Scientific	Cristales	KCl	74.55
Sulfato de potasio	CTR Scientific	Cristales	$\text{K}_2\text{SO}_4$	174.26

\*Todos los materiales utilizados en la síntesis y preparación de electrolitos tienen calidad de grado reactivo.

Todos los reactivos utilizados son solubles en agua, el cloruro de estaño (II) sufre hidrólisis cuando se prepara su solución, para evitar esto el polvo es disuelto en ácido clorhídrico concentrado y después diluido para su utilización en la síntesis de los óxidos.

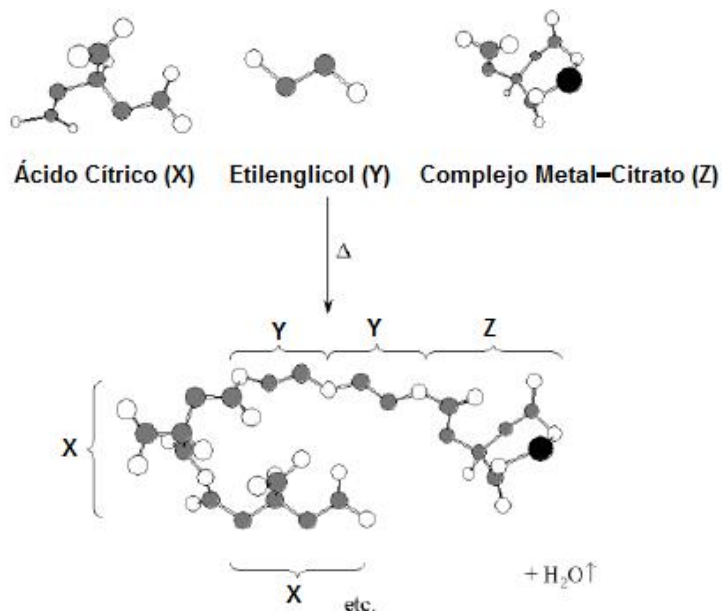


Figura 10. Reacción de poliesterificación que da lugar a la formación de la red organometálica.

## 2.2 Difracción de Rayos X (XRD) para polvos

### 2.2.1 Fundamento

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la

materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (0,1 Å a 25 Å). El resultado es la difracción.

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal<sup>61</sup>, son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \text{ (Ecuación de Bragg)} \quad (12)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia entre planos de la red cristalina y  $n$  es un número entero. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (13)$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. La figura 11 muestra un ejemplo de un ángulo privilegiado de difracción (hacia la derecha con un ángulo de  $45^\circ$ )

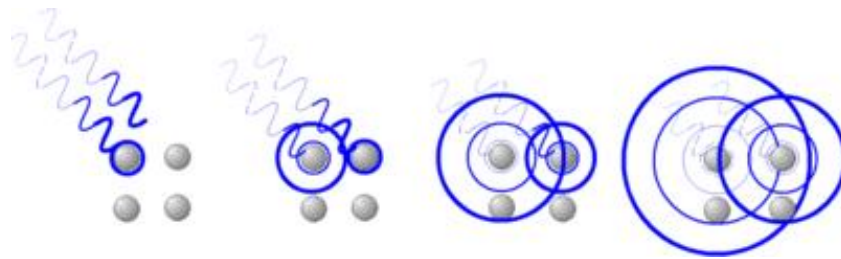


Figura 11. La radiación dispersada por los átomos interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

### 2.2.2 Metodología

En este trabajo se utilizó la difracción de rayos X para polvos. La información que se puede obtener directamente de esta técnica es sobre la estructura cristalina de los materiales, sus distancias interplanares, planos de difracción y parámetros de red asociados a su estructura cristalina. Es posible identificar soluciones sólidas en el material estudiado debido a que durante su formación, la adición de átomos dentro de la estructura cristalina principal se ve

distorsionada y sus parámetros de red cambian considerablemente, lo que da como resultado un desplazamiento (de igual magnitud  $2\theta$ ) para todas las señales de difracción, este puede ser evaluado mediante un estudio de refinamiento de estructura cristalina utilizando el método Rietveld, sin embargo ese no es el objetivo de este trabajo de investigación. También es posible obtener información de tamaño de partícula “ $\tau$ ” en materiales nanométricos utilizando un factor de forma (shape factor) para correlacionar el tamaño de las partículas submicrométricas a través de la ecuación de Scherrer<sup>62</sup>.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

$K$  = factor de forma (típicamente 0.9)

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación X

$\beta$  = Ancho a la mitad de la máxima intensidad del pico de difracción principal

En este trabajo el tamaño de las partículas se evaluó utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Los análisis de difracción de los polvos sintetizados se llevaron a cabo en un difractómetro D-5000 Siemens en un intervalo de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $70^\circ$  y empleando una radiación monocromática  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

## **2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía (EDS)**

### 2.3.1 Fundamento

En un microscopio electrónico de barrido se recorre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se produce en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados (colisiones elásticas), secundarios (colisiones inelásticas) y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. En general a través de esta técnica se logra gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra; también produce imágenes de alta resolución. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEMs sólo requieren que estas sean conductoras. En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. En comparación con la microscopía óptica la luz se sustituye por un haz de electrones y las lentes por electroimanes<sup>61</sup>.

Utilizando la microscopía electrónica de barrido podemos obtener información detallada sobre la morfología de las partículas, aglomerados y poros en de la muestra. El análisis de la energía dispersada (EDS) producto de las colisiones inelásticas permite una evaluación de la composición elemental de la superficie de la muestra, ya sea de manera puntual o con la selección de un área determinada.

### 2.3.2 Metodología

Las muestras de los óxidos (polvos) fueron colocadas en una cinta de carbón conductor para ser utilizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido modelo Nova Nano 200 SEM de la marca FEI Company, las muestras fueron observadas en modalidad bajo vacío utilizando un detector Helix. El microscopio electrónico de barrido esta acoplado a un detector de Energía Dispersiva de Rayos-X marca Oxford (EDXS) Software INCA.

## **. 2.4 Análisis Textural Brunauer Emmett Teller (BET)**

### 2.4.1 Fundamento

La porosidad no puede ser calculada a partir de la información del tamaño de partícula de una muestra, pero puede ser bien determinada a nivel



atómico mediante la adsorción de un gas no reactivo o inerte sobre la superficie de un material. La cantidad de gas adsorbido “X”, es función no solo de la cantidad de gas expuesta a la superficie sino también de: (a) la temperatura, (b) presión del gas y (c) la fuerza de la interacción entre el gas y el sólido. Debido a que la mayoría de los gases y sólidos interactúan débilmente, la superficie debe ser enfriada sustancialmente para lograr un aceptable grado de adsorción, el suficiente para cubrir toda la superficie del sólido. Conforme se incrementa la presión, más y más gas es adsorbido en la superficie, sin embargo la adsorción del gas no termina cuando se ha cubierto la superficie (de manera no lineal), el exceso de gas comienza a formar multicapas como se observa en la figura 12.

El gas más comúnmente utilizado es el nitrógeno debido principalmente a que se puede disponer de este con un alto grado de pureza, es un buen refrigerante (se puede conseguir fácilmente de nitrógeno líquido) y su interacción con las superficies sólidas es relativamente fuerte.<sup>63</sup>

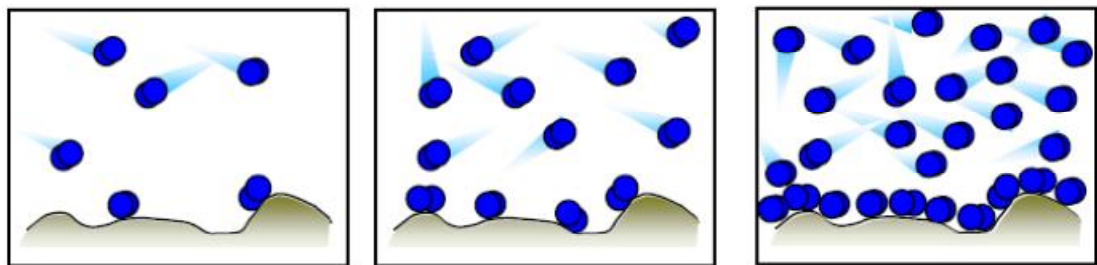


Figura 12. Adsorción de gas sobre la superficie de un sólido

### 2.4.2 Metodología

La evaluación del área superficial de los polvos de óxido sintetizados se llevó a cabo utilizando un caracterizador por adsorción de gases marca Quantachrome, modelo Autosorb 1c. La temperatura de desgasificación utilizada fue de 60 °C durante 12 horas.

## **. 2.5 Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)**

### 2.5.1 Fundamento

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de la muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura (normalmente de forma lineal). La representación de la masa o del porcentaje de la masa en función de tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. La información que proporcionan los métodos termogravimétricos está limitada a las reacciones de descomposición, oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. La figura 13 muestra un termograma para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a una rapidez de 5°C/min.<sup>61</sup>

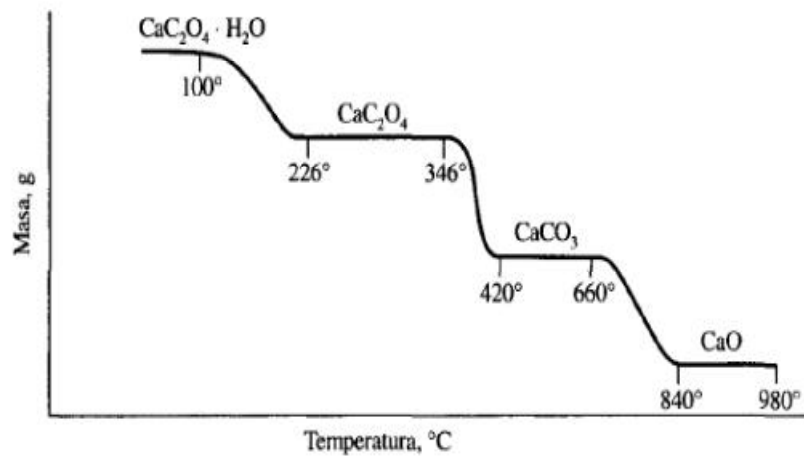


Figura 13. Termograma de la descomposición de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a una rapidez de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .<sup>61</sup>

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y un patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_s$  aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial. Los picos de análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos que son endotérmicos se

incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno, la polimerización y las reacciones catalíticas. Un ejemplo de una variedad de señales se puede observar en la figura 14.<sup>61</sup>

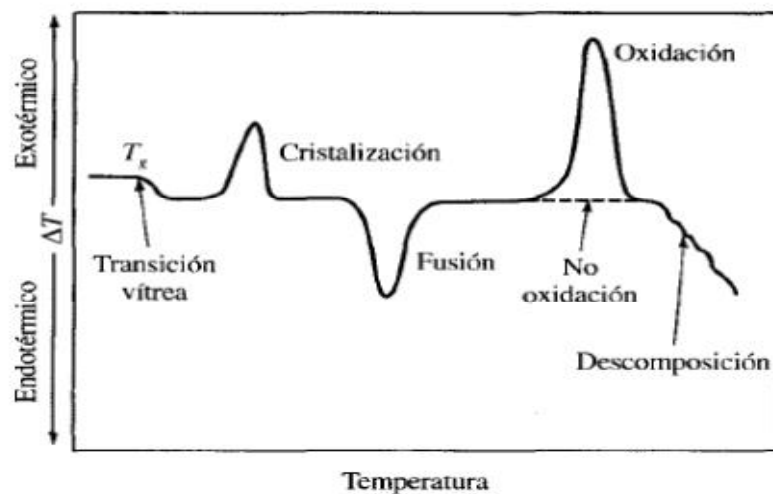


Figura 14. Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos.<sup>61</sup>

### 2.5.1 Metodología

Los termogramas de TGA-DTA-DTG se realizaron en un analizador termogravimétrico TA Instruments modelo SDT Q600, empleando crisoles de alúmina de 90  $\mu$ L, a la velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}$ C/min, con atmósfera

de aire y frente a una referencia vacía en el intervalo de temperaturas que comprende de temperatura ambiente hasta 600 °C.

La calibración del equipo se realizó con metal Indio, de acuerdo a la norma E 794 "Melting Crystallization Temperatures by Thermal Analysis".

## **. 2.6 Voltametría Cíclica (CV)**

### **2.6.1 Fundamento**

En una voltametría cíclica (CV), la variación de corriente en un electrodo estacionario pequeño colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de potencial de forma triangular, tal como la que se muestra en la Figura 15. En este ejemplo, el potencial varía primero linealmente desde +0.8 V a -0.15 V frente a un electrodo de calomelanos saturado; cuando se alcanza este valor el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original de +0.8 V. La velocidad de barrido en ambas direcciones es de 50 mV/s. Este ciclo de excitación se repite a menudo varias veces. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión (en este caso, -0.15 y +0.8 V) se llaman potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o más analitos. En el caso de estudios de estabilidad electroquímica los potenciales elegidos son aquellos en donde no se

presenta reacción farádica alguna y a ese intervalo de potencial se le conoce como ventana de potencial<sup>61</sup>.

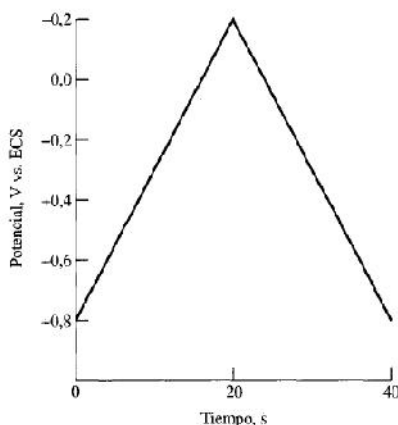


Figura 15. Señal de excitación en una voltametría cíclica.

Dependiendo de la composición de la muestra, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva (un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina un barrido directo, mientras que uno en la dirección opuesta se le llama un barrido inverso). La aplicación principal de la voltametría cíclica es como herramienta para estudios básicos y diagnósticos que proporciona información cualitativa sobre procesos electroquímicos en diversas condiciones. La Capacitancia “C” es la capacidad que tiene un material para almacenar carga “Q” sobre su superficie cuando se aplica una diferencia de potencial “E” (ver ecuación 15)

$$Q = CE \quad (15)$$

La Capacitancia puede ser calculada utilizando la técnica de voltametría cíclica, en el caso de los capacitores electroquímicos la carga almacenada en la superficie de sus electrodos es debida a la formación de la doble capa eléctrica por interacciones electrostáticas entre los iones del electrolito y el electrodo durante la aplicación de un potencial eléctrico. Para calcular su magnitud y asumiendo un valor constante derivaremos en función del tiempo “t” la Ecuación 15.

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} \quad (16)$$

Considerando que  $dQ/dt$  es una expresión para la corriente “i” y  $dE/dt$  es la velocidad de barrido “v” se tiene que:

$$i = Cv \quad (17)$$

Para esta derivada simple tenemos ahora una expresión para la corriente de carga durante la aplicación de una rampa de potencial, lo que nos permite calcular la capacitancia a partir de una voltametría cíclica.

### 2.6.2 Metodología

El análisis de las muestras se llevó a cabo utilizando un sistema de 3 electrodos, los cuales consistían en: Electrodo de trabajo (W), Contraelectrodo

de platino (C) en forma de espiral y Electrodo de Referencia (R) de Ag/AgCl en solución 3 M de KCl.

Los electrodos de trabajo fueron preparados utilizando material activo en 70 % peso, 25 % carbón extra-conductor printex XE2 de la marca Degussa (área superficial BET de 950 m<sup>2</sup>/g y tamaño de partícula promedio de 35 nm)<sup>64</sup> y 5 % de teflón (en suspensión marca Sigma-Aldrich) secado y lavado para eliminación del surfactante utilizado para mantenerlo en suspensión los cuales fueron mezclados hasta formar una pasta la cual se extendió para formar cuadrados de 1 cm<sup>2</sup> de área (1 cm x 1 cm) y 90 a 100 micrómetros de espesor, posteriormente se secaron a 100 °C durante 2 horas, los cuadrados de material activo fueron colocados entre la rejilla de acero inoxidable 304 y prensados a 9 tons/lib<sup>2</sup> durante 30 segundos, se les colocó un alambre de cobre como material conductor, el cual se protegió de la solución de electrolito utilizando un tubo de vidrio y sellando con resina epóxica marca resistol. La función del carbón conductor y el teflón en la mezcla son mejorar la conductividad y mantener unida la mezcla de polvos respectivamente. En la figura 16 se muestran los componentes del electrodo de trabajo.



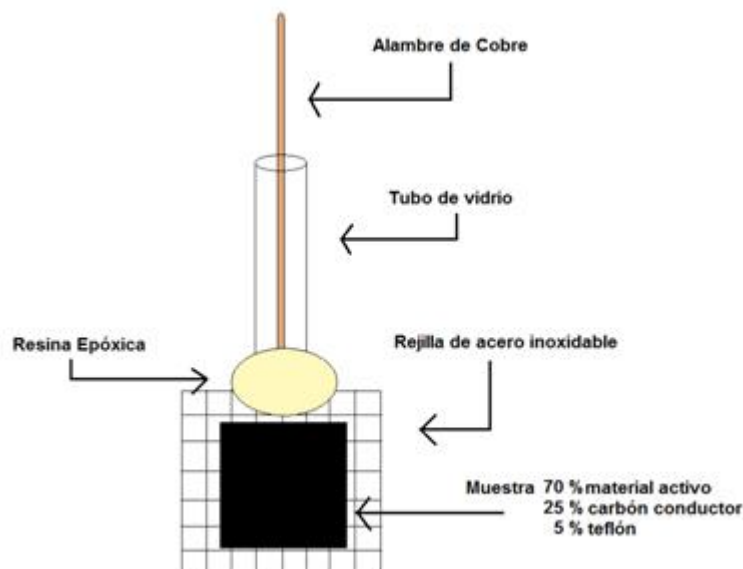


Figura 16. Componentes del electrodo de trabajo (W).

Las voltametrías cíclicas se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato Biologic Science Instrument modelo VMP3. Se evaluaron 6 velocidades de barrido: 2, 5, 10, 30, 50 y 100 mV/s variando la ventana de potencial (intervalo de voltaje de trabajo) según la muestra estudiada. Se evaluaron los electrolitos KCl 1 M, KOH 1 M y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M seleccionándose aquel electrolito en el que se presentara la capacitancia máxima en cada sistema.

## . 2.7 Ciclado carga-descarga a corriente constante

### 2.7.1 Fundamento

En esta técnica electroquímica se aplica una corriente fija la cual será la responsable de perturbar el sistema, llevando a cabo una reacción química o bien en el caso de un capacitor electroquímico de cargar o descargar el electrodo. Los potenciales del sistema se pueden fijar para impedir que la corriente sobrepase los límites de la ventana electroquímica durante un ciclado de carga-descarga. La capacitancia del sistema se puede calcular a partir de la masa “m” del material activo sobre el electrodo, la corriente de carga “i” aplicada durante el tiempo de carga “ $\Delta t$ ” y la diferencia de potencial “ $\Delta E$ ” del sistema como se observa en la ecuación 18.

$$C = \frac{i\Delta t}{m\Delta E} \quad (18)$$

### 2.7.2 Metodología

Los experimentos para evaluar la vida del material frente al ciclado fueron realizados en un potenciostato/galvanostato Biologic Science Instrument modelo VMP3, utilizando el sistema de 3 electrodos especificado en la sección 2.6.2 de este capítulo. Se utilizó una corriente de carga de 2 mA y el voltaje de trabajo fue dependiente del sistema utilizado (electrodo-electrolito).

## 2.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

### 2.8.1 Fundamento

La resistencia en un circuito (elemento R) es la habilidad de ejercer oposición al paso de la corriente eléctrica (I), la ley de Ohm describe a R como la relación en término del voltaje aplicado (V) y la corriente como se puede observar de la ecuación 19, esta relación está limitada a un resistor ideal bajo las siguientes simplificaciones:

- La ley de Ohm se sigue a todas las corrientes y voltajes.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- Bajo corriente alterna (AC) la señal de voltaje se encuentra en fase con la corriente.

$$R = \frac{E}{I} \quad (19)$$

Sin embargo en el mundo real se exhibe un comportamiento más complejo debido a otros elementos en el circuito (como los capacitores “C” e inductores “L”). Así como la resistencia, la impedancia (Z) es la oposición que presenta un circuito al paso de la corriente alterna en función de la frecuencia, está compuesta en su parte real por un valor de resistencia en el cual la corriente y el voltaje están en fase y una parte imaginaria dada por un valor de

reactancia en la cual la corriente y el voltaje no están en fase como se ilustra en la figura 17, un elemento puramente resistivo presenta un ángulo de desfase  $\theta = 0^\circ$ , mientras que en un elemento puramente capacitivo  $\theta = 90^\circ$ .

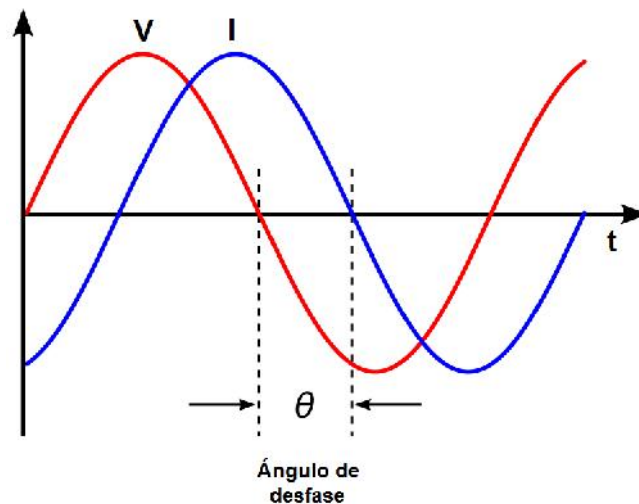


Figura 17. Respuesta del potencial aplicado (V) ante el paso de una corriente alterna (I)

La expresión para "I" y "V" expresada en función del tiempo es:

$$V_t = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (20)$$

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (21)$$

Donde  $I_t$  y  $V_t$  son la corriente y el potencial a un tiempo "t",  $I_0$  y  $V_0$  son las amplitudes de las señales y  $\omega$  es la frecuencia radial. Una expresión análoga a la ley de Ohm (ecuación 22) nos permite calcular la impedancia de un sistema.

$$Z = \frac{V_t}{I_t} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad (22)$$

Si se utiliza la relación de Euler (ecuación 23) es posible expresar la impedancia como una función compleja.

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\text{sen}\theta \quad (23)$$

$$V_t = V_0 \text{sen}(j\omega t) \quad (24)$$

$$I_t = I_0 \text{sen}(j\omega t - \theta) \quad (25)$$

Análogo a la ley de Ohm:

$$Z_{(\omega)} = \frac{V}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z(\cos\theta + j\text{sen}\theta) \quad (26)$$

Cuando se grafica la parte real en el eje "X" y la parte imaginaria o compleja en el eje "Y", se obtiene el diagrama complejo de Nyquist como el que se muestra en la figura 18a la cual incorpora un inserto del circuito equivalente correspondiente a los procesos electroquímicos principales que tienen lugar en un electrodo de  $\text{Ru}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{2.n}\text{H}_2\text{O}$ .<sup>19, 42</sup> Los gráficos resultantes de la impedancia compleja son semicírculos, líneas o combinaciones de ellos, el

comportamiento de la gráfica puede ser modelado como un circuito eléctrico usando principalmente resistencias y capacitancias, representando los procesos de la celda electroquímica, el circuito equivalente al ser modelado permite una interpretación cuantitativa, utilizando EIS es posible distinguir entre cada uno de los componentes que contribuyen al comportamiento electroquímico en el sistema, ayudando a su comprensión, dichos procesos pueden ser debidos a la resistencia de los contactos, del material, el efecto de los poros, el electrolito, la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia entre otros.

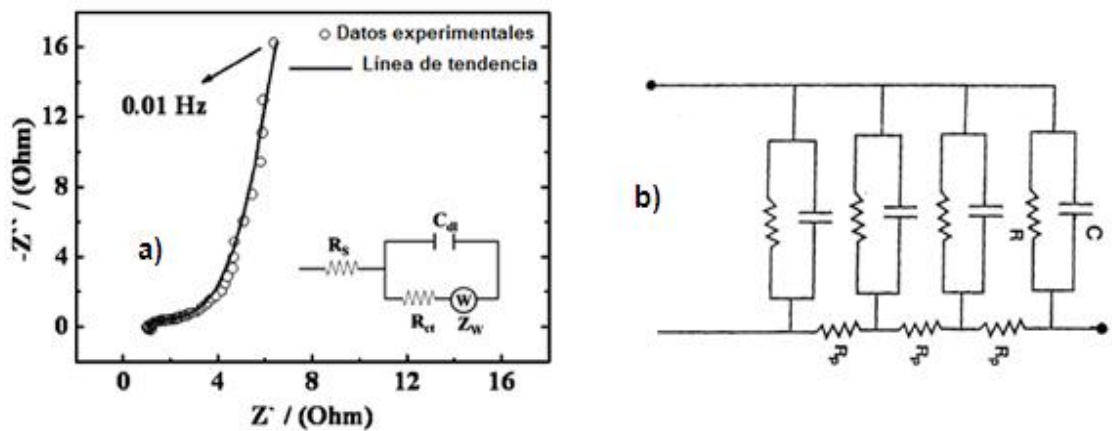


Figura 18 a) Gráfico de Nyquist, b) Circuito equivalente para un material poroso (circuito tipo escalera).

La ecuación 27 describe la impedancia para el circuito más simple correspondiente a un semicírculo en el gráfico de Nyquist, la ecuación de la impedancia  $Z$ , se relaciona con los valores de resistencia  $R$ , capacitancia  $C$  y la frecuencia  $\omega$ , de la ecuación 27 se observa que a frecuencias muy bajas ( $\omega \rightarrow 0$ ) el término imaginario se puede despreciar, en la parte real el denominador

tiende a uno y la impedancia  $Z$  se convierte en la resistencia a corriente alterna del material. El circuito más simple que describe la formación de la doble capa eléctrica de un electrodo en contacto con un electrolito se muestra en la figura 19, consta solamente de dos resistencias " $R_E$ " y " $R_e$ " (Resistencia del electrodo y del electrolito respectivamente) y de una capacitancia " $C_{DC}$ " (Capacitancia de la doble capa) en paralelo (ver figura 19b).

Los circuitos más complejos describen más a detalle los procesos electroquímicos, por ejemplo, para un material poroso, se necesitarán modelos de circuitos tipo escalera como el mostrado en la figura 18b, donde  $R$ ,  $R_p$  y  $C$  representan las resistencias en el sistema, los poros y la capacitancia respectivamente.<sup>65</sup> La figura 20 muestra el diagrama de Nyquist para el sistema 80 %  $\text{SnO}_2$  / 20 %  $\text{CuO}$  donde es posible obtener información acerca de la resistencia y capacitancia del material utilizado como electrodo así como también la existencia de impedancia por difusión de las especies hacia el electrodo y el comportamiento de la capacitancia con respecto al ideal (capacitancia por formación de doble capa eléctrica). En resumen a través de la EIS podemos interpretar el comportamiento electroquímico de un material utilizado como electrodo y evaluar los componentes de resistencia y tipo de capacitancia presentes.

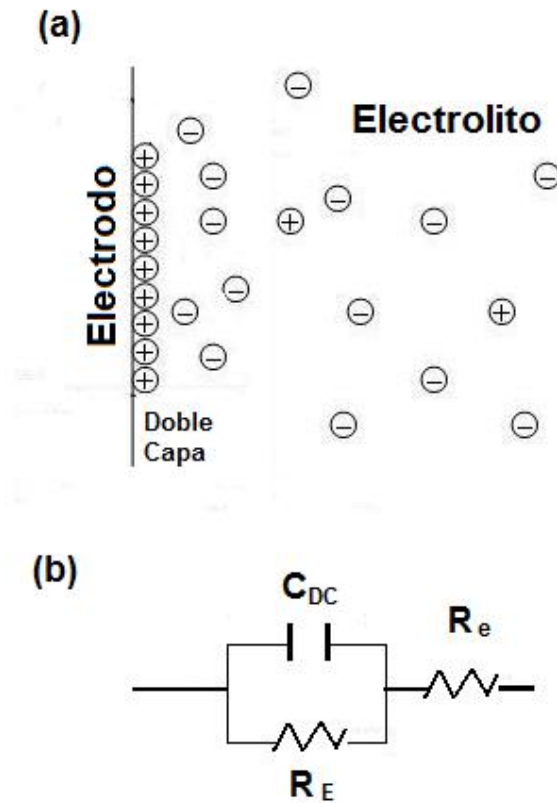


Figura 19 a) Formación de la doble capa eléctrica sobre la superficie de un electrodo, b) Circuito equivalente para la formación de la doble capa eléctrica en un material sin poros.

$$Z_{(\omega)} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \left( \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \right) \quad (27)$$



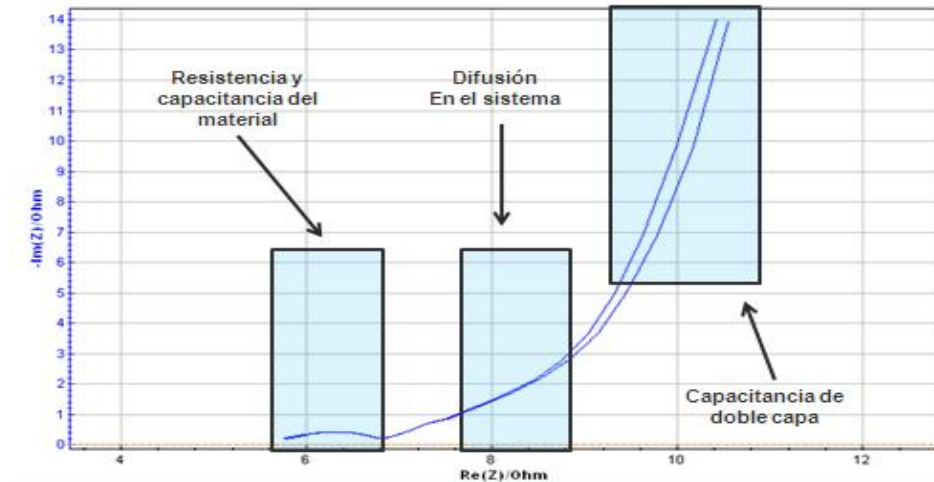


Figura 20. Diagrama de Nyquist para la muestra 20Cu450-3h

### 2.8.2 Metodología

Los experimentos de impedancia fueron llevados a cabo en un potencióstato/galvanostato Biologic Science Instrument modelo VMP3 controlado por el software EC-Lab versión 10.18, utilizando el sistema de 3 electrodos especificado en la sección 2.6.2 de este capítulo. El intervalo de frecuencias estudiado comprende de 10 KHz a 0.1 Hz. La simulación de resultados y ajuste de circuito eléctrico que mejor describa los procesos electroquímicos en el electrodo se llevó a cabo utilizando el software ZSimWin versión 3.21.

## CAPÍTULO 3

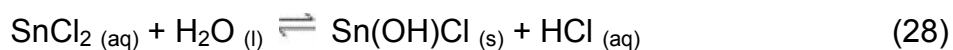
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen los resultados generados en este trabajo, los cuales fueron obtenidos utilizando la metodología que se presentó en el Capítulo 2 seguido de su análisis, interpretación y discusión. Se utiliza la composición con adición de 15 % como representativa de las muestras con el mismo comportamiento, en los resultados se discuten otros porcentajes en caso de que se encuentre un comportamiento con variación significativa. La colección de difracciones de rayos X para todas las muestras sintetizadas se localiza en el apéndice B de este trabajo.

#### 3.1 Síntesis de la mezclas de óxidos vía método Pechini

Se sintetizaron 19 composiciones de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) con óxidos de Cu ( $\text{CuO}$ ), Co ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) y Mn ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  como fase mayoritaria) y los 4 óxidos de manera individual (sin mezclar), las adiciones de los óxidos de Cu, Co y Mn fueron 5, 10, 15, 20, 25, 40 y 50 %. Las composiciones con adición 40 y 50 % de óxido de cobre no fue posible su preparación ya que durante el mezclado de la solución de  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$  se presentaba la hidrólisis del

$\text{Sn}^{2+}$  (estabilizado por el medio ácido clorhídrico según el principio de Le Chatelier,) lo que producía un precipitado blanco de  $\text{Sn(OH)Cl}$  (como se muestra en la ecuación 28) debido a que durante la adición de  $\text{Cu}^{2+}$  se da la formación de un complejo entre cobre y cloro (ver ecuación 29) lo que desestabiliza el equilibrio de disolución del estaño llevándolo a la hidrólisis.



Durante la síntesis, las sales utilizadas se incorporaban en solución, para la posterior formación de la resina, fue necesario eliminar el agua de la mezcla mediante evaporación hasta que la mezcla tomara una consistencia viscosa la cual al enfriar a temperatura ambiente toma forma sólida. Todas las muestras se sintetizaron bajo las mismas condiciones, calcinando las resinas producto de la poliesterificación (vía método Pechini clásico) a 450 °C durante 3 horas, la molienda de la muestra después de la primer hora de calcinado es importante para la disminución del contenido de carbón remanente en las muestras, posteriormente se continuó con 2 horas de calcinado obteniéndose un polvo macroscópicamente homogéneo y con porcentajes de carbono bajos (menores al 1 %). La tabla VII resume la nomenclatura para cada una de las mezclas sintetizadas.

TABLA VII

## MEZCLAS DE ÓXIDOS SINTETIZADAS VÍA MÉTODO PECHINI Y SU NOMENCLATURA

Óxido	Nomenclatura	Color de la resina	Fases
SnO <sub>2</sub>	Sn450-3h	amarillo pálido	SnO <sub>2</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co450-3h	violeta	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -5%Co	5Co450-3h	rosa	SnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -10%Co	10Co450-3h	rosa	SnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -15%Co	15Co450-3h	rosa	SnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -20%Co	20Co450-3h	rosa	SnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -25%Co	25Co450-3h	rosa	SnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -40%Co	50Co450-3h	rosa	SnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -50%Co	50Co450-3h	rosa	SnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
CuO	Cu450-3h	celeste	CuO
SnO <sub>2</sub> -5%Cu	5Cu450-3h	amarillo	SnO <sub>2</sub> , CuO
SnO <sub>2</sub> -10%Cu	10Cu450-3h	amarillo	SnO <sub>2</sub> , CuO
SnO <sub>2</sub> -15%Cu	15Cu450-3h	verde	SnO <sub>2</sub> , CuO
SnO <sub>2</sub> -20%Cu	20Cu450-3h	verde	SnO <sub>2</sub> , CuO
SnO <sub>2</sub> -25%Cu	25Cu450-3h	verde	SnO <sub>2</sub> , CuO
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn450-3h	amarillo pálido	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub> -5%Mn	5Mn450-3h	amarillo pálido	SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -10%Mn	10Mn450-3h	amarillo	SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub> -15%Mn	15Mn450-3h	amarillo	SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub> -20%Mn	20Mn450-3h	ámbar	SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub> -25%Mn	25Mn450-3h	ámbar	SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub> -40%Mn	40Mn450-3h	ámbar	SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SnO <sub>2</sub> -50%Mn	50Mn450-3h	ámbar	SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 3.2 Difracción de Rayos X (XRD) para polvos

Se utilizó el método de difracción de rayos X para polvos con la finalidad de obtener información sobre la estructura cristalina de las mezclas y la identificación de las fases presentes, los resultados de este método de caracterización se presentan a continuación. Todos los patrones de difracción de rayos X utilizados como comparación pertenecen a la calidad máxima en la base de datos etiquetado con el símbolo “\*” (estrella o asterisco)

#### 3.2.1 Difracción de Rayos X para polvos de SnO<sub>2</sub> sintetizados

La síntesis de SnO<sub>2</sub> vía método Pechini y calcinado a 450 °C durante 3 horas generó un polvo gris cuyo patrón de difracción de rayos X coincide con el patrón estándar de la casiterita (JCPDS 00-41-1445) con estructura tetragonal, la figura 21 muestra el espectro de difracción de rayos X para SnO<sub>2</sub> sintetizado vía método Pechini y calcinado a 450 °C durante 3 horas. Los picos de difracción están bien definidos por lo que se tiene un alto grado de cristalinidad, todas las señales de difracción coinciden con el patrón y sus intensidades relativas, indicando la ausencia de orientación preferencial en el crecimiento de los cristales de SnO<sub>2</sub>.

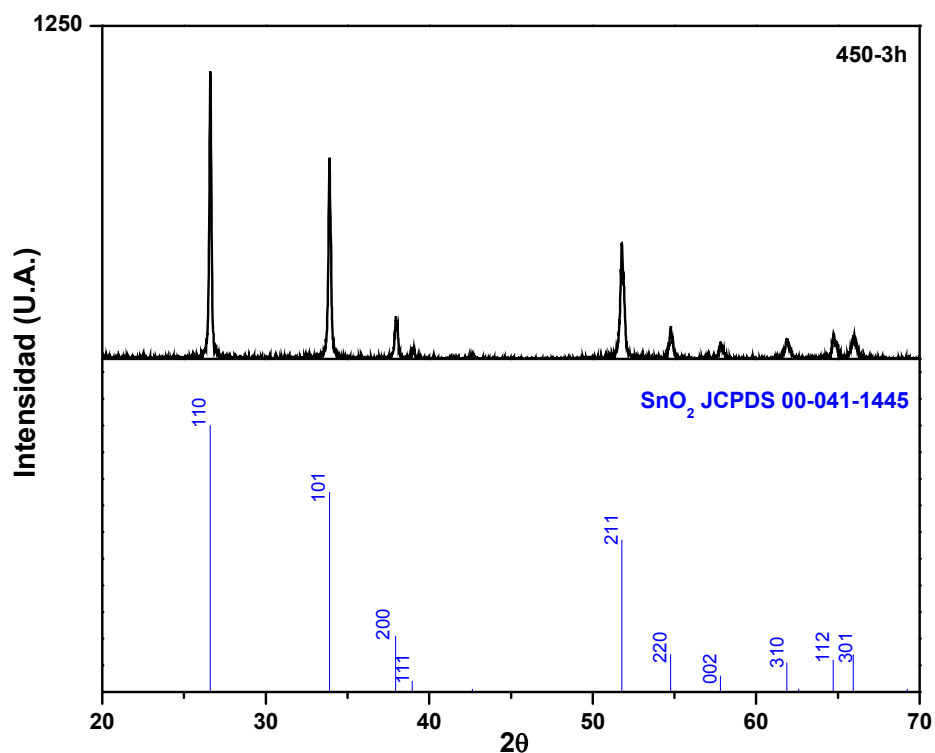


Figura 21. Difractograma para SnO<sub>2</sub> sintetizado vía método Pechini clásico.

### 3.2.2 Difracción de Rayos X para polvos de las mezclas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas

Las mezclas de óxidos de estaño con M (M = Cu, Co o Mn) presentan como fase principal la estructura tetragonal llamada mineralógicamente casiterita (SnO<sub>2</sub>) y una segunda y tercera fase cristalina (en el caso de las mezclas con Mn) producto de la adiciones de óxidos de Co, Cu o Mn. La figura 22 presenta los difractogramas para las mezclas de óxidos de estaño sintetizadas vía método Pechini clásico con adiciones de 15 % de M comparado contra el patrón de casiterita (JCPDS 00-41-1445).

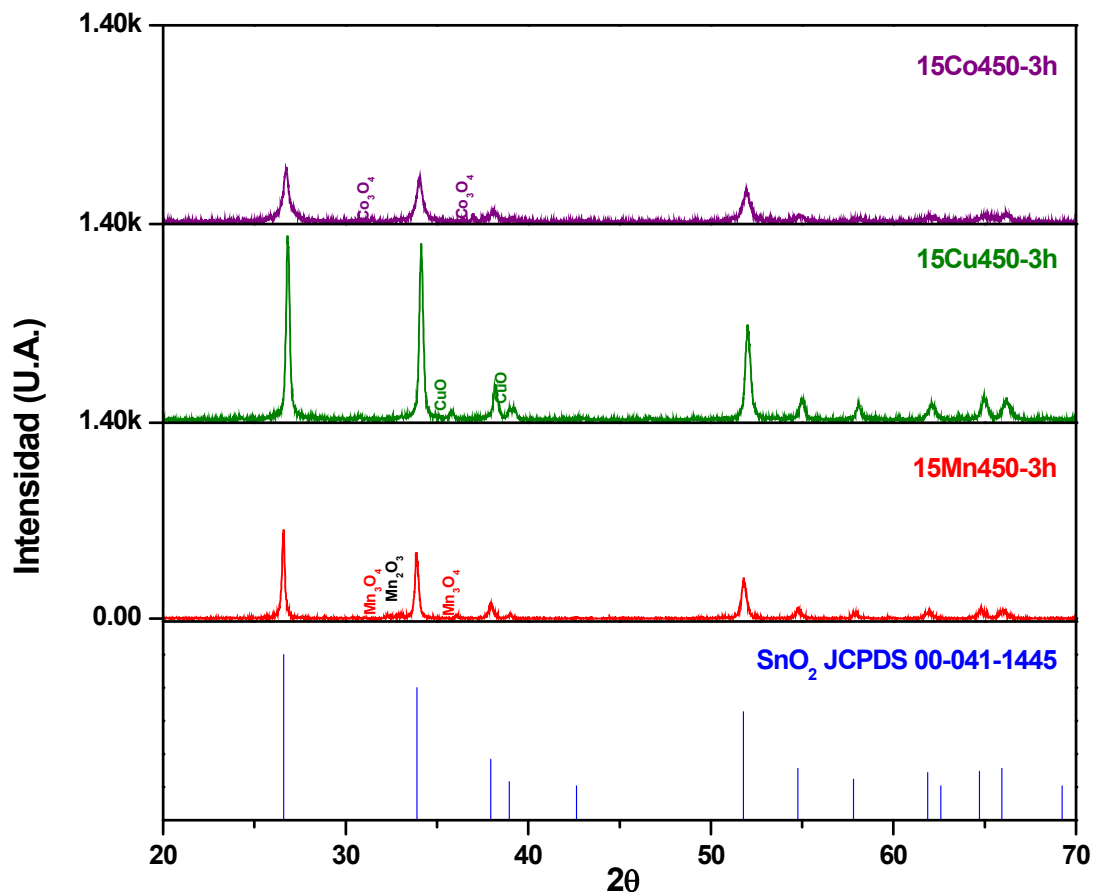


Figura 22. Comparación entre patrón de SnO<sub>2</sub> y las mezclas de óxidos (15 % mol de Cu, Co y Mn).

Al igual que para el SnO<sub>2</sub> sintetizado, los picos de difracción para las mezclas de óxidos se encuentran bien definidos con alto grado de cristalinidad de la muestra, la adición de óxidos de M no parece presentar direccionamiento del crecimiento de los cristales de SnO<sub>2</sub>. Las fases cristalinas encontradas en las mezclas de óxidos de M sintetizadas son CuO conocido mineralógicamente como tenorita con estructura cristalina monoclinica, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> la cual es una estructura tipo espinela AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ver figura 23) con el Co<sup>2+</sup> ocupando los sitios

tetraédricos (A) y los iones  $\text{Co}^{3+}$  los sitios octaédricos (B), en el caso de manganeso se tienen dos fases cristalinas adicionales a la del  $\text{SnO}_2$  las cuales son:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , al igual que para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  presenta una estructura tipo espinela con iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ .  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  es el óxido de manganeso más estable y en él se transforman los demás óxidos, hidróxidos o ácidos de manganeso al ser calcinados<sup>66</sup> por lo que el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  debe ser un intermediario en estado reducido (debido a la atmósfera reductora durante la calcinación/combustión de la resina) durante la formación de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  encontrándose siempre como la fase en menor proporción.

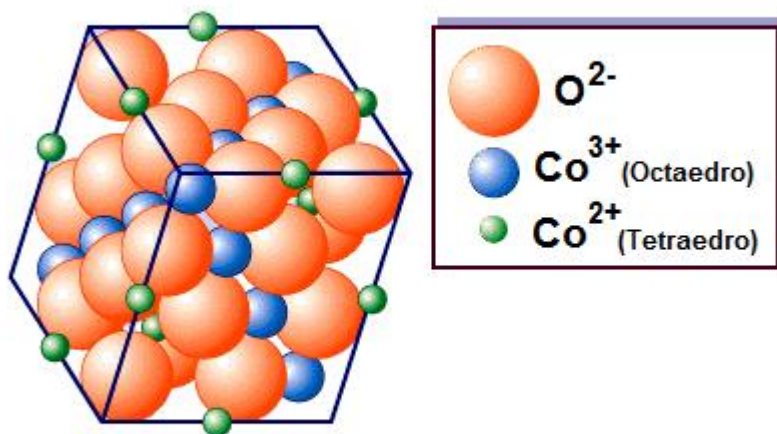


Figura 23. Estructura tipo espinela  $\text{AB}_2\text{O}_4$  para el óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$

En la figura 24, 25 y 26 se presenta la región de los difractogramas en las que se da la aparición de los picos de difracción principales y más intensos de



las fases de los óxidos de M, los picos de difracción característicos para CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crecen conforme se adiciona cada vez más porcentaje de M mientras que los picos de difracción para SnO<sub>2</sub> disminuyen debido a que la relación entre los óxidos SnO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> cambia teniéndose cada vez mayor cantidad de óxido M y menor cantidad de SnO<sub>2</sub>. Los planos de difracción principales para cada fase estudiada y el patrón estándar de difracción de rayos X se presentan en la tabla VIII.

**TABLA VIII**  
**PLANOS DE DIFRACCIÓN PRINCIPALES Y PATRÓN JCPDS PARA LOS ÓXIDOS SINTETIZADOS**

Óxido	Plano de difracción	Patrón JCPDS
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	220	00-042-1467
	311	
CuO	002	00-045-0937
	-111	
	111	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	112	00-024-0734
	200	
	103	
	202	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	222	01-071-0635

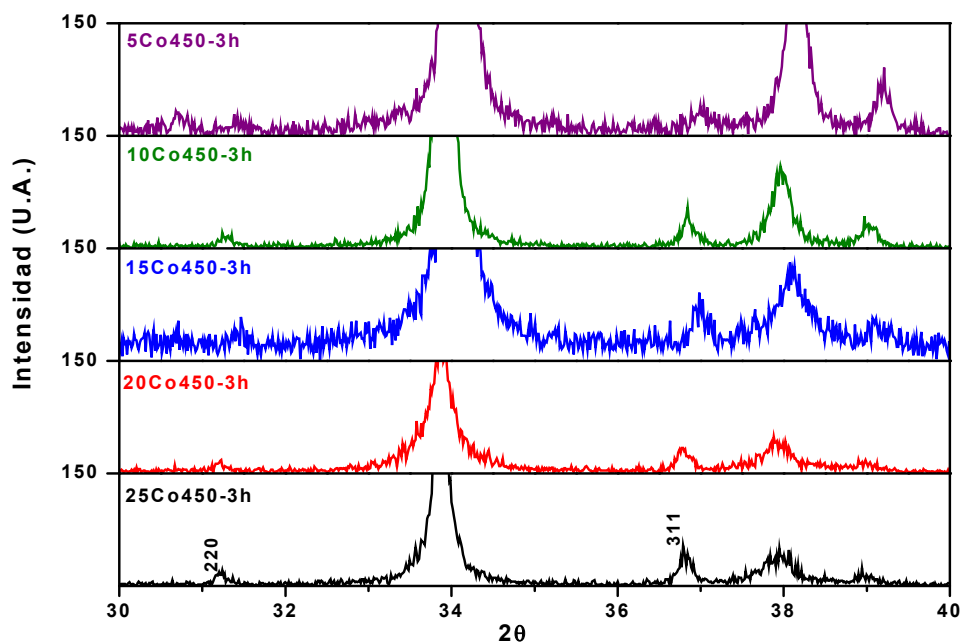


Figura 24. Patrones de Difracción de las mezclas de óxidos sintetizados para las composiciones de SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

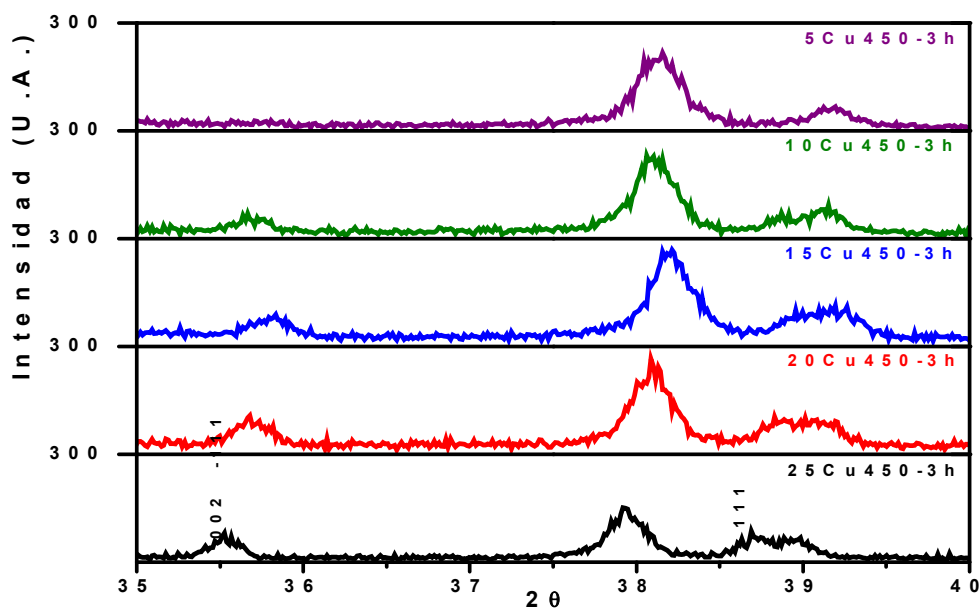


Figura 25. Patrones de Difracción de las mezclas de óxidos sintetizados para las composiciones de SnO<sub>2</sub>-CuO.

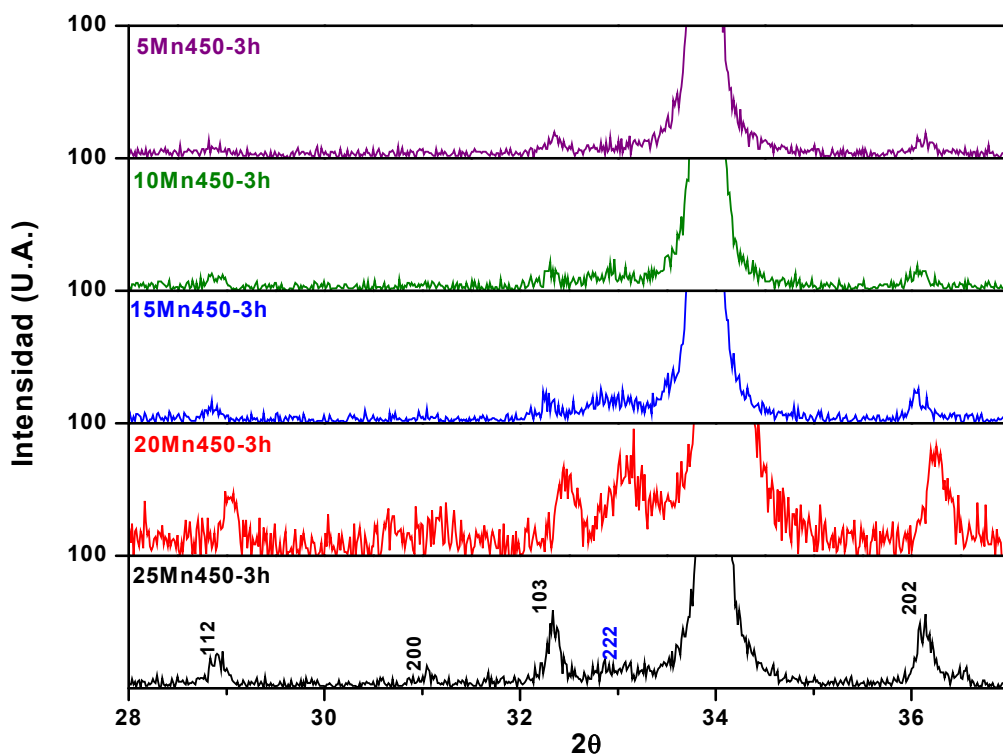


Figura 26. Patrones de Difracción de las mezclas de óxidos sintetizados para las composiciones de  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

Los planos de difracción estudiados fueron comparados con los patrones de difracción JCPDS correspondientes para  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (00-045-0937, 00-042-1467, 00-024-0734 y 01-071-0635 respectivamente). Es posible apreciar una distorsión de la red cristalina debido aparentemente a la formación de pequeñas cantidades de solución sólida, observable por un ligero desplazamiento de los picos de difracción hacia la derecha, esto podría comprobarse utilizando un análisis más detallado como el método de Rietveld

y/o la introducción de un estándar interno como podría ser silicio para obtener una posición absoluta de los picos de difracción.

### **3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía (EDS)**

La morfología de las partículas de los óxidos sintetizados mediante el método Pechini fue observada a través de SEM, también fue posible la identificación de la composición de las fases presentes utilizando el análisis de dispersión de energía EDS incorporado en el equipo.

#### **3.3.1 Microscopía electrónica de barrido para SnO<sub>2</sub> sintetizado**

En la figura 27 puede observarse la morfología de las partículas de SnO<sub>2</sub>, las cuales presentan aglomerados irregulares con tamaños que superan 10 micrómetros y aglomerados esferoides con tamaños alrededor de 1 a 3 micrómetros, ambos constituidos de cristales laminares con forma rectangular de SnO<sub>2</sub>. Las microscopías de SnO<sub>2</sub> sintetizado, muestran superficies irregulares poco porosas por lo que es de esperar áreas superficiales bajas en las mezclas con morfologías similares. La comprobación de la presencia de óxido de estaño en las partículas se llevó a cabo utilizando un analizador de dispersión de energía (EDS) acoplado al SEM cuyo resultado se muestra en la figura 28 encontrándose solamente las señales características para estaño y oxígeno por lo que las morfologías encontradas son propias del SnO<sub>2</sub>.

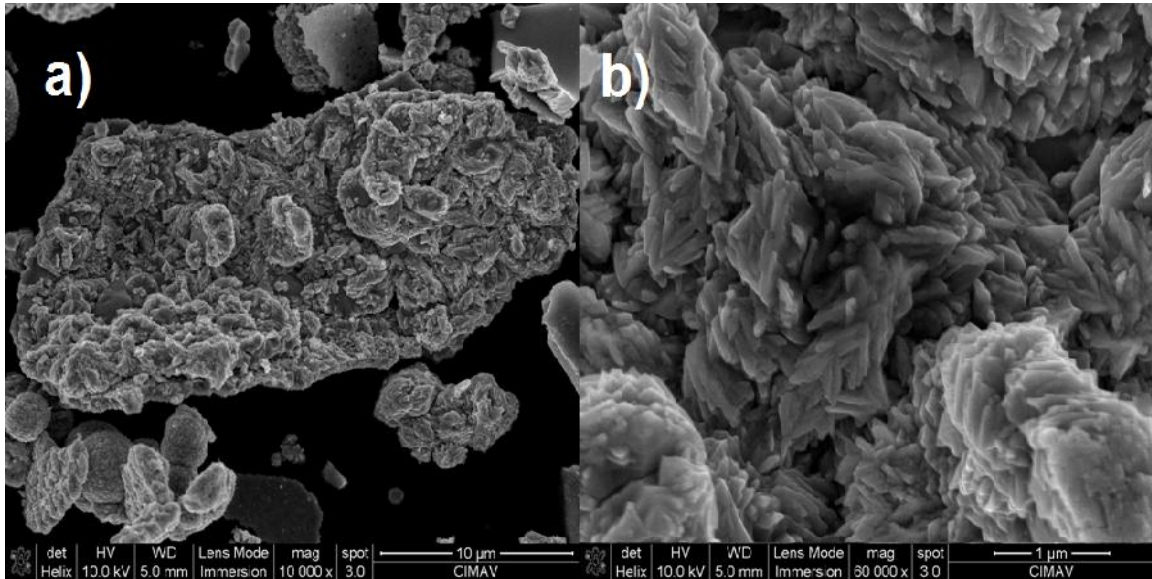


Figura 27. Microscopía electrónica de Barrido de  $\text{SnO}_2$  sintetizado por el método Pechini y calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas a) Aglomerados de  $\text{SnO}_2$   
b) Cristales laminares  $\text{SnO}_2$

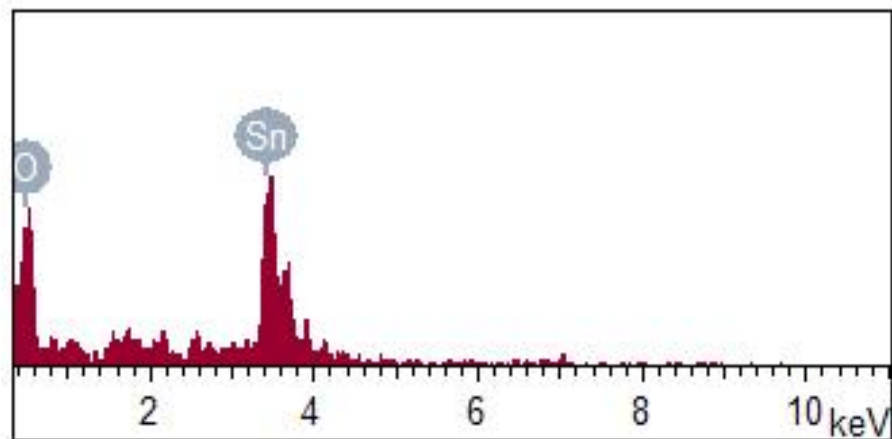


Figura 28. Análisis de dispersión de energía para la muestra Sn450-3h

### 3.3.1 Microscopía electrónica de barrido para las mezclas de óxidos de M

La figura 29 muestra la microscopía para las mezclas de óxidos SnO<sub>2</sub>-15% M. Es posible apreciar diferentes morfologías para cada una de las fases cristalinas, la figura 29a muestra la morfología para el SnO<sub>2</sub> comparada contra las mezclas de óxido de M con adiciones de 15 %. En el caso de las adiciones de óxidos de M el tamaño de partícula es variable pero más pequeño que para el SnO<sub>2</sub> sintetizado sin adiciones de óxidos de M, la adición de óxido de cobalto lleva a la formación de microestructuras con morfologías octaédricas con tamaños variables alrededor de los 0.5 a 1.5 micrómetros (figura 29b), el óxido de manganeso presentó una microestructura fibrosa (figura 29c), finalmente el óxido de cobre tiene una estructura con formas rectangulares (prismas con bordes anchos) con un tamaño alrededor de 1 micrómetro como puede apreciarse en la figura 29d.

La adición de óxidos de M no disminuyó considerablemente el tamaño de las partículas formadas, solo modificó ligeramente la morfología de las microestructuras del óxido de estaño encontrándose aglomerados de partículas esferoides y menos escamosas para el óxido de estaño y microestructuras con morfología constante pero de tamaño variable para las mezclas de óxidos sintetizadas vía método Pechini y calcinados a 450 °C durante 3 horas.

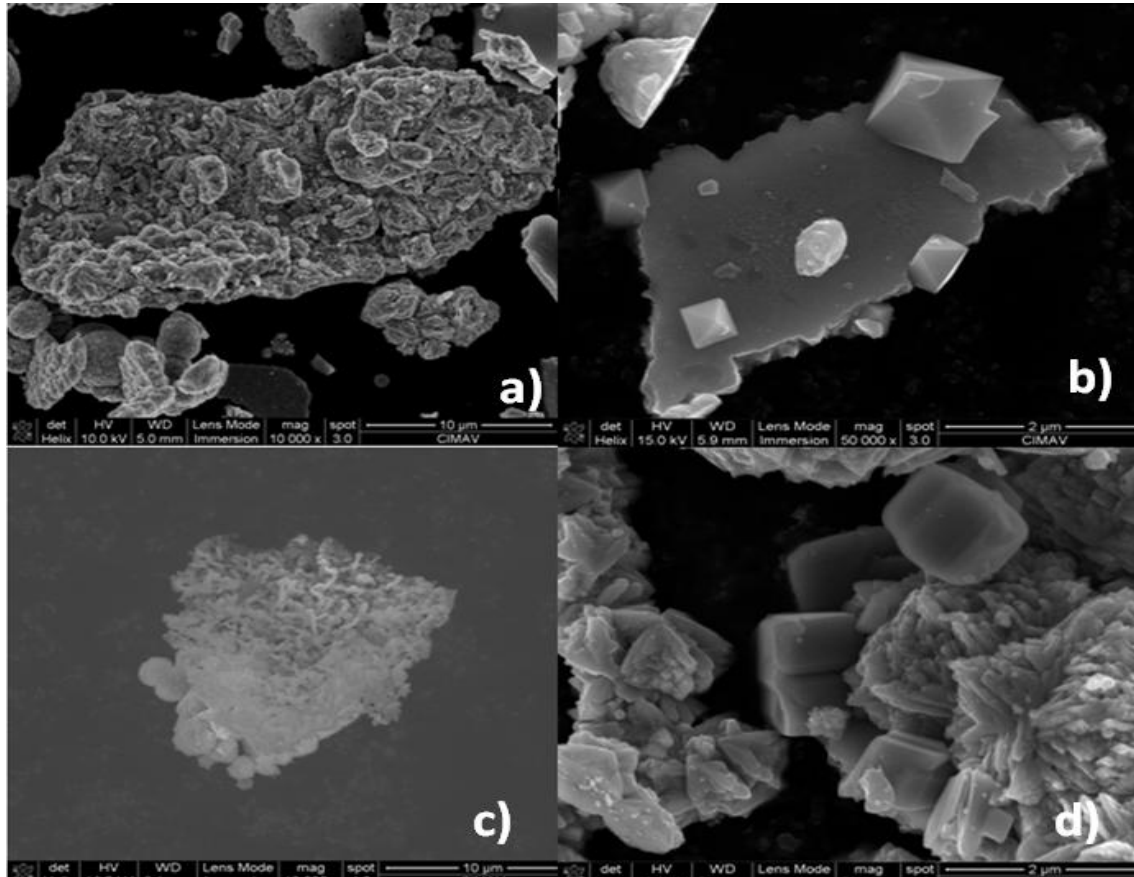


Figura 29. Microscopía Electrónica de Barrido de los óxidos sintetizados por el método Pechini y calcinado a 450 °C durante 3 horas a)  $\text{SnO}_2$  b)  $\text{SnO}_2$ -15% $\text{Co}_3\text{O}_4$  c)  $\text{SnO}_2$ -15%( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) d)  $\text{SnO}_2$ -15% $\text{CuO}$ .

La morfología octaédrica para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es debida al efecto de los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en el medio y al ambiente reductor de la resina durante la calcinación, Wang *et al.*<sup>67</sup> explica que es posible la obtención de octaedros sólidos y huecos variando la concentración de los iones cloruro, esta morfología es adoptada en las estructuras cristalinas de tipo cúbico centrada en el cuerpo, a diferencia de otros sistemas como el  $\text{CuO}$  (estructura monoclinica) en la cual no se obtuvieron morfologías octaédricas como se observa en la figura 29.

En este trabajo, los iones cloruro provienen de la solución ( $\text{SnCl}_2$  en medio  $\text{HCl}$ ) utilizada como precursor y fuente de ion estaño (II). En la figura 30 puede observarse el efecto de los iones cloruro sobre la morfología del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  conforme se incrementa la cantidad de M, la ausencia de iones cloruro no generó microestructuras regulares o de forma definida, favoreciendo solamente aglomerados gruesos de las partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

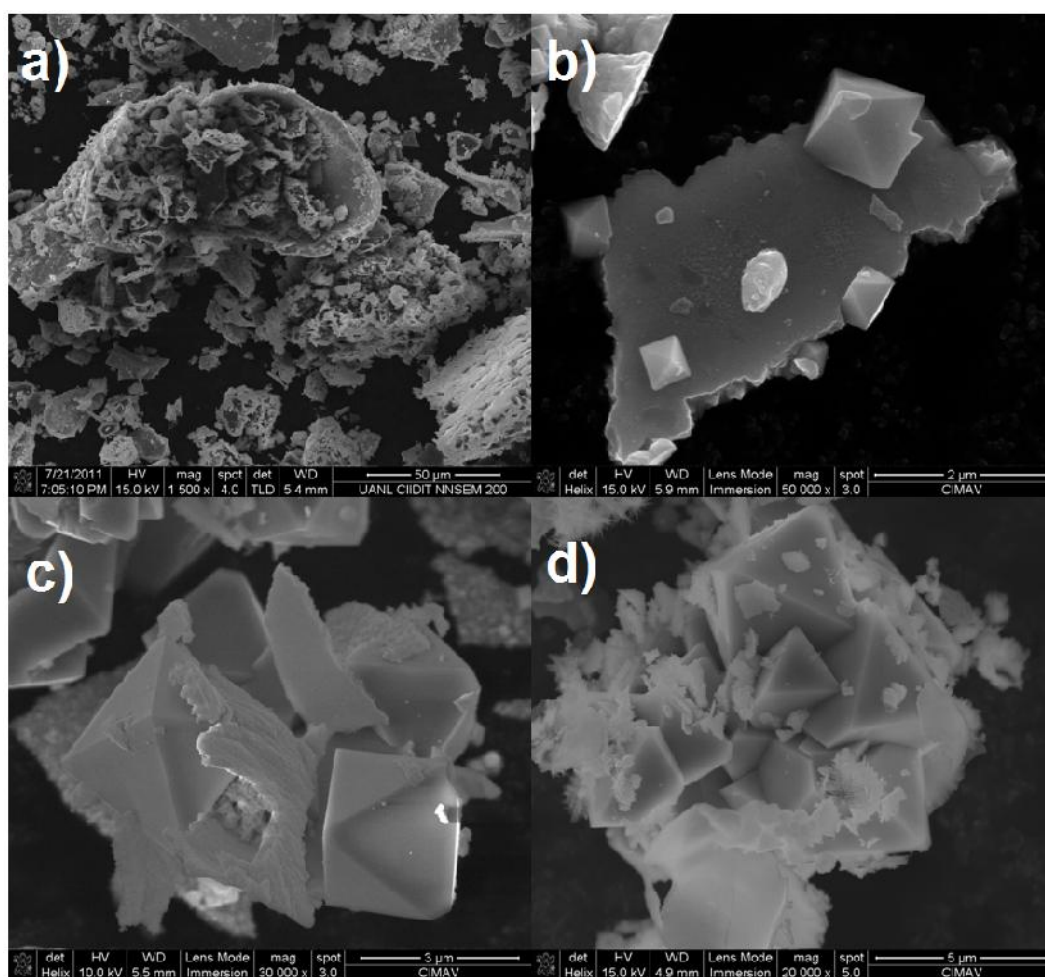


Figura 30. Microscopía Electrónica de Barrido para la mezcla  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ausencia de  $\text{Cl}^-$ ) b) 15 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  c) 25 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  d) 40 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



La comprobación de las fases observadas mediante la microscopía, se llevó a cabo con un análisis de dispersión de energía puntual. El resultado del análisis de energía (EDS) se presenta en la figura 31.

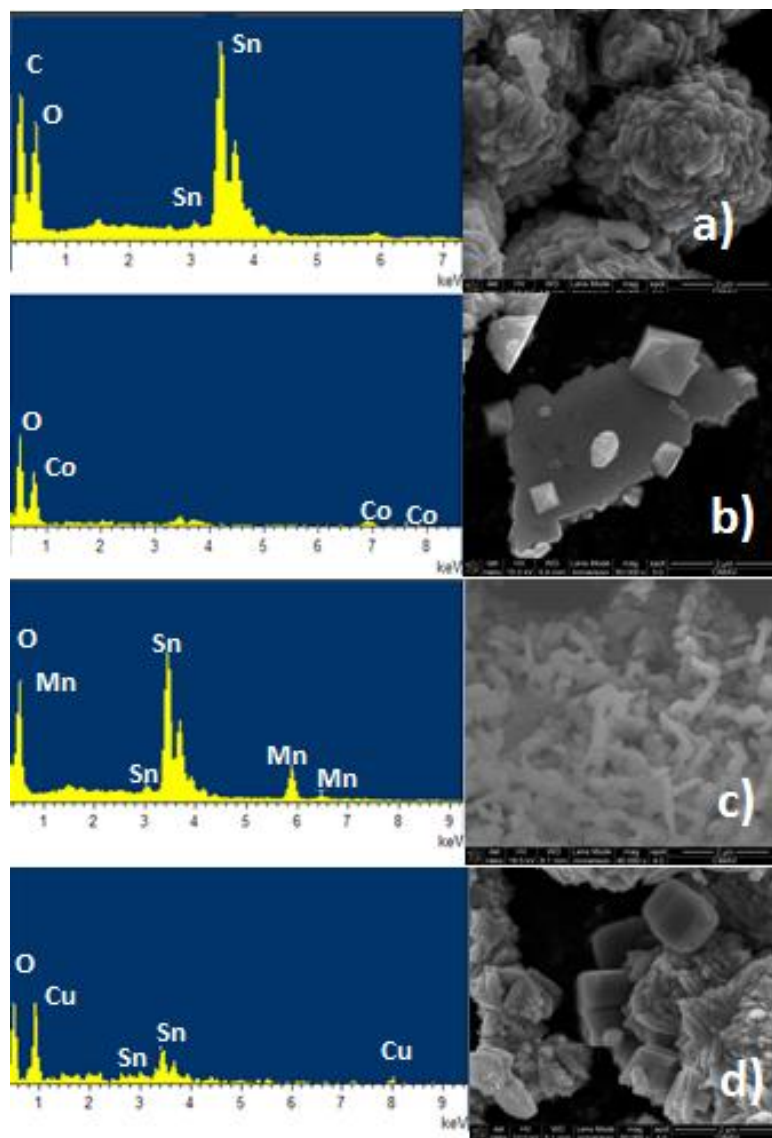


Figura 31. Análisis de dispersión de energía para a)  $\text{SnO}_2$ , b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , c)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y d)  $\text{CuO}$ .

El análisis EDS se realizó en las diferentes morfologías encontradas, las cuales resultaron ser las microestructuras de los óxidos identificados por el análisis de difracción de rayos X. En el análisis de dispersión de energía en la figura 31a se puede observar una señal a 0.3 keV atribuida al carbono, esta señal es debida a la utilización de cinta de carbón conductor sobre la cual es depositada la muestra, en el caso de la identificación de los óxidos metálicos se tienen para el estaño tres señales en el intervalo de 3 a 4 keV, el cobalto presentó tres señales en 0.75, 7 y 7.5 keV, el manganeso tres señales a 1.5, 6 y 6.5 keV, finalmente el cobre presenta solamente 2 señales características en 1 y 8 keV.

El análisis por EDS es suficiente para distinguir el elemento presente en el área o punto estudiado durante la microscopía, sin embargo no es específico para distinguir los estados de oxidación de los elementos evaluados.

### **. 3.4 Análisis Textural Brunauer Emmett Teller (BET)**

Las áreas superficiales específicas de los óxidos sintetizados se presentan en la tabla IX, en general el área superficial de los óxidos sintetizados es baja por lo que abordar en su distribución de poros tendría poco sentido. Sin embargo, aún así se presentará la distribución de poro para las muestras que mostraron área superficial específica superior a los 10 m<sup>2</sup>/g. Las áreas superficiales para la mezcla de óxidos de los sistemas SnO<sub>2</sub>-CuO y SnO<sub>2</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presentan un incremento considerable con las adiciones de

óxidos de Cu y Mn respectivamente, en el caso de sistema  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  se presentó un incremento considerable con un máximo a la composición de 15 % de óxido de cobalto, la presencia de la microestructura octaédrica presentó una ventaja sobre otras morfologías favoreciendo la capacitancia de los electrodos como se mostró en la ecuación 2 del capítulo 1. Sin embargo, el decaimiento en área superficial observado en las composiciones con adición superior a 15 % para el sistema Sn-Co probablemente es debido a la formación de aglomerados de partículas octaédricas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  conforme se incrementa la composición de óxido de Co así como a la formación de estructuras más grandes (ver figura 30).

**TABLA IX**  
**ÁREAS SUPERFICIALES PARA LAS MEZCLAS DE ÓXIDOS SINTETIZADOS**

<b>Muestra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
5Cu450-3h	0.00	5Co450-3h	0.31	5Mn450-3h	0.47
10Cu450-3h	0.89	10Co450-3h	0.61	10Mn450-3h	1.61
15Cu450-3h	0.02	15Co450-3h	20.30	15Mn450-3h	0.93
20Cu450-3h	1.54	20Co450-3h	18.02	20Mn450-3h	1.78
25Cu450-3h	-----	25Co450-3h	3.43	25Mn450-3h	0.80

La temperatura de desgasificación fue de 100 °C durante 12 horas

La figura 32 muestra el área superficial de las muestras sintetizadas conforme se incrementa la cantidad de óxido de M añadido así como el área promedio “A<sub>p</sub>” para cada sistema.

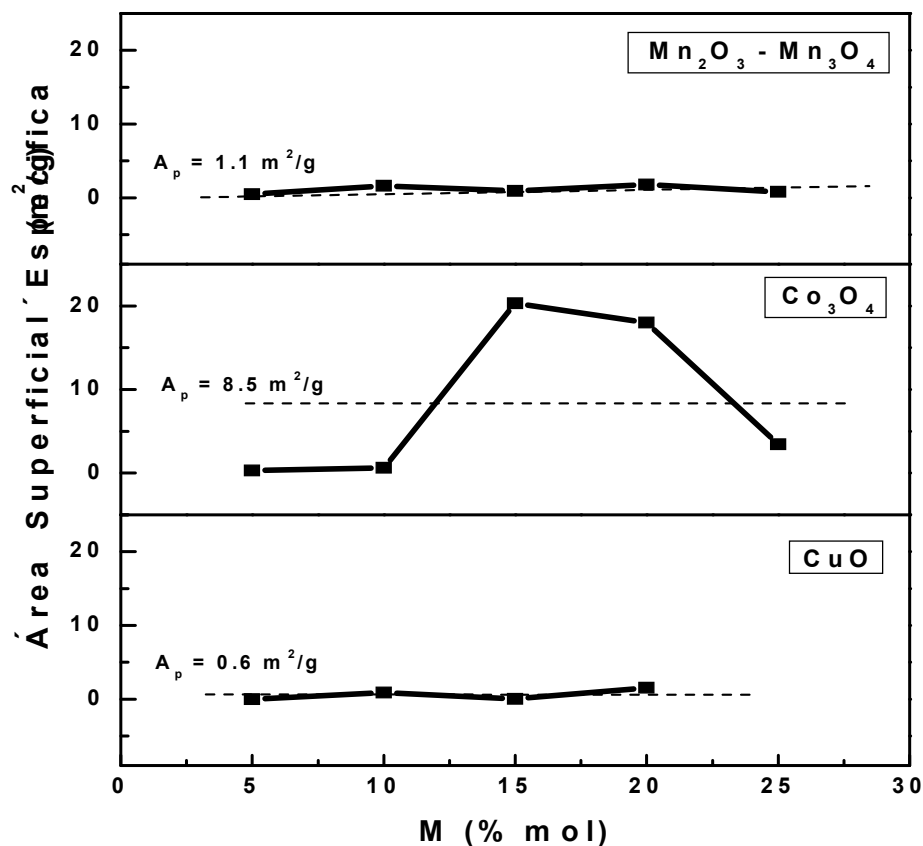


Figura 32. Áreas superficiales en función de la composición para los sistemas de óxidos sintetizados.

La distribución de poros para las muestras con área superficial superior a los  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  se presenta en la figura 33 (15Co450-3h y 20Co450-3h). El área superficial específica para 15Co450-3h es mayor que para 20Co450-3h ( $20.30$  y  $18.02 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente), sin embargo el tipo de poros presentes presentó la misma tendencia en general, la mayor abundancia de poro se presentó entre los  $20$  y  $80 \text{ \AA}$ , región que pertenece a los mesoporos.

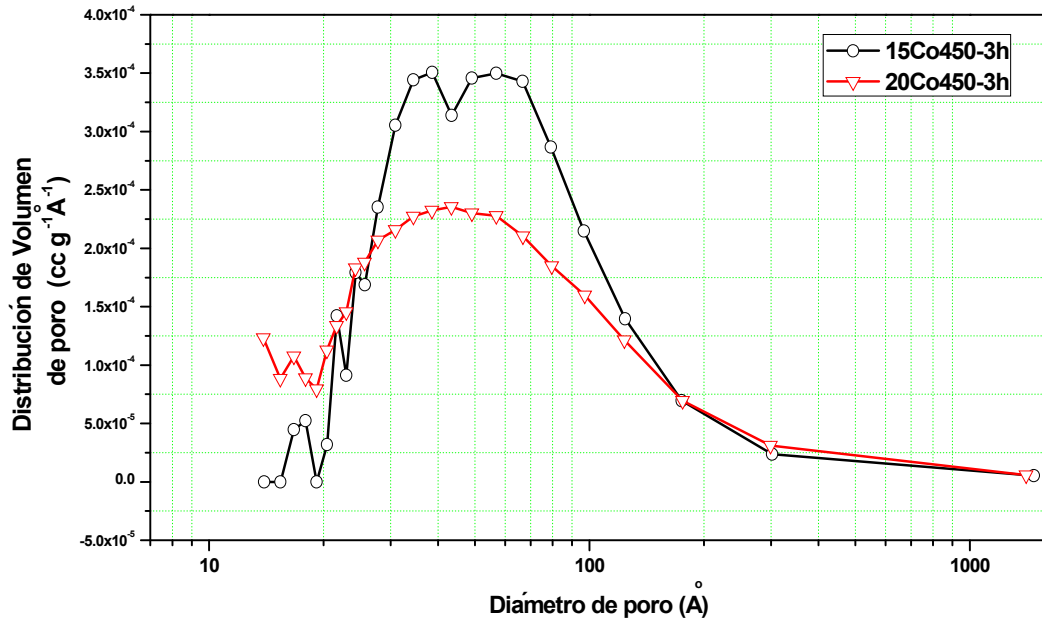


Figura 33. Distribución de poros para las muestras 15Co450-3h y 20Co450-3h.

Como se deduce de la Tabla IX y de la figura 32 el método Pechini no favoreció la obtención de áreas superficiales elevadas posiblemente debido a que las partículas de los óxidos sintetizados tienen un tamaño micrométrico, disminuyendo considerablemente el área superficial en comparación con los materiales con partículas de orden nano. El incremento del área superficial en el caso del sistema de óxidos Sn-Co es debido a la presencia de partículas octaédricas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con áreas superficiales semejantes a las reportadas en la literatura por Wang *et al* (18.1 y 10.1  $\text{m}^2/\text{g}$ )<sup>67</sup>, en el caso de las composiciones con adición de 15 y 20 % de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sin embargo en la mezcla 25Co450-3h el área superficial disminuye posiblemente debido a una saturación de octaedros en la superficie ocultando la porosidad (mesoporosidad) lograda con las

adiciones inferiores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La figura 34 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno para las mezclas 15Co450-3h, 20Co450-3h y 25Co450-3h, las muestras con adición de 15 y 20 % presentan isotermas de adsorción tipo IV correspondiente a materiales mesoporosos (1.5-100 nm) lo cual está de acuerdo con la distribución de poro mostrada en la figura 30. Sin embargo, la mezcla con adición de 25 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con baja área superficial ( $3.43 \text{ m}^2/\text{g}$ ) presenta un comportamiento en el que la cantidad de nitrógeno adsorbido es casi constante al incrementar la presión, debido a la ausencia de poros. El volumen adsorbido se debe a la capa principal de  $\text{N}_2$  adsorbido formada a presiones relativas bajas y se mantiene casi constante durante el incremento de presión hasta la formación de multicapas a presiones elevadas, este mismo efecto sucede en las mezclas de óxidos Sn-Mn y Sn-Cu con baja área superficial como se muestra en la figura 35 y 36 donde el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material solo se hace considerable a presiones altas debido a la formación de multicapas. La obtención de partículas más pequeñas pudo haberse logrado utilizando un poliácido orgánico diferente al ácido cítrico modificando la separación de las partículas durante el calcinado (ácido orgánico de cadena larga), además de modificar los tiempos de calcinado y/o temperaturas, en este caso el control de las temperaturas y tiempos fue en función de la obtención de la menor cantidad de fases posibles del óxido de M y la disminución del material orgánico y/o carbón remanente.

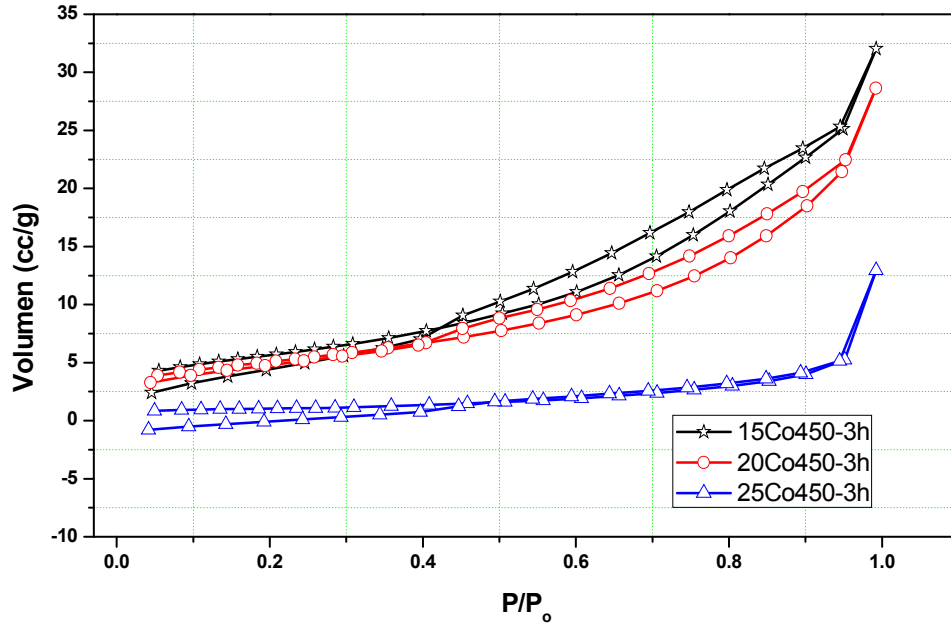


Figura 34. Isothermas de adsorción de nitrógeno para las mezclas de óxidos de Sn-Co con adiciones de 15, 20 y 25 %.

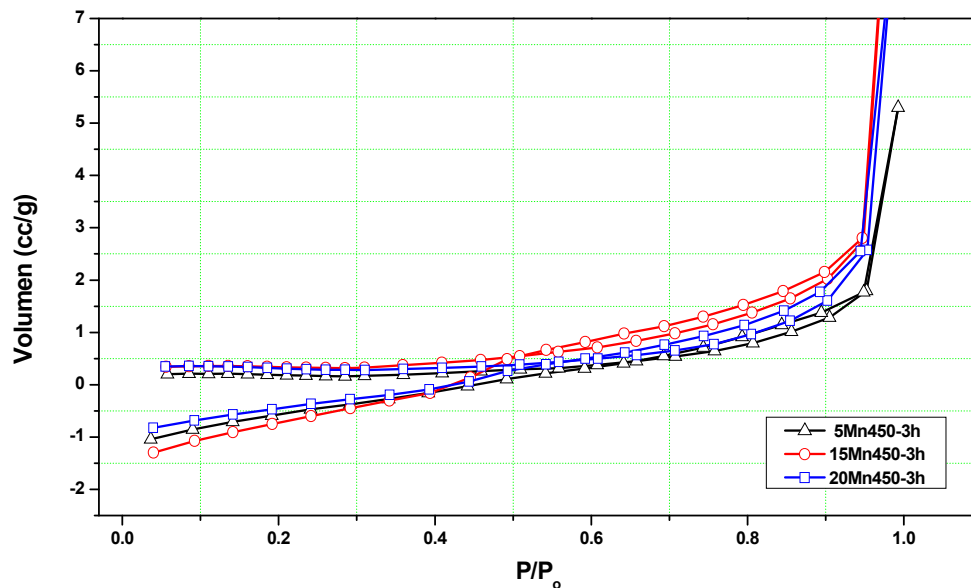


Figura 35. Isothermas de adsorción de nitrógeno para las mezclas de óxidos de Sn-Mn con adiciones de 5, 15 y 25 %.

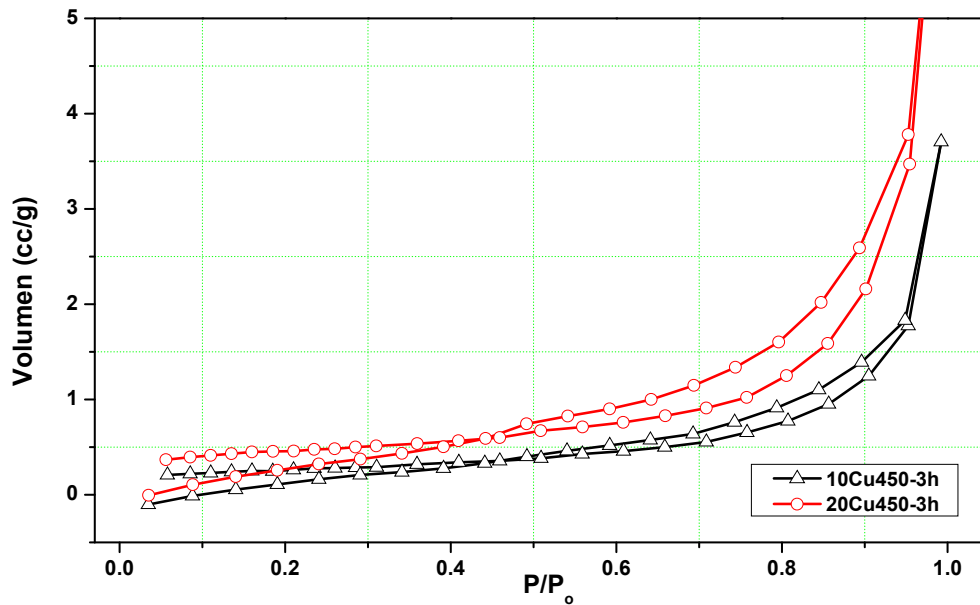


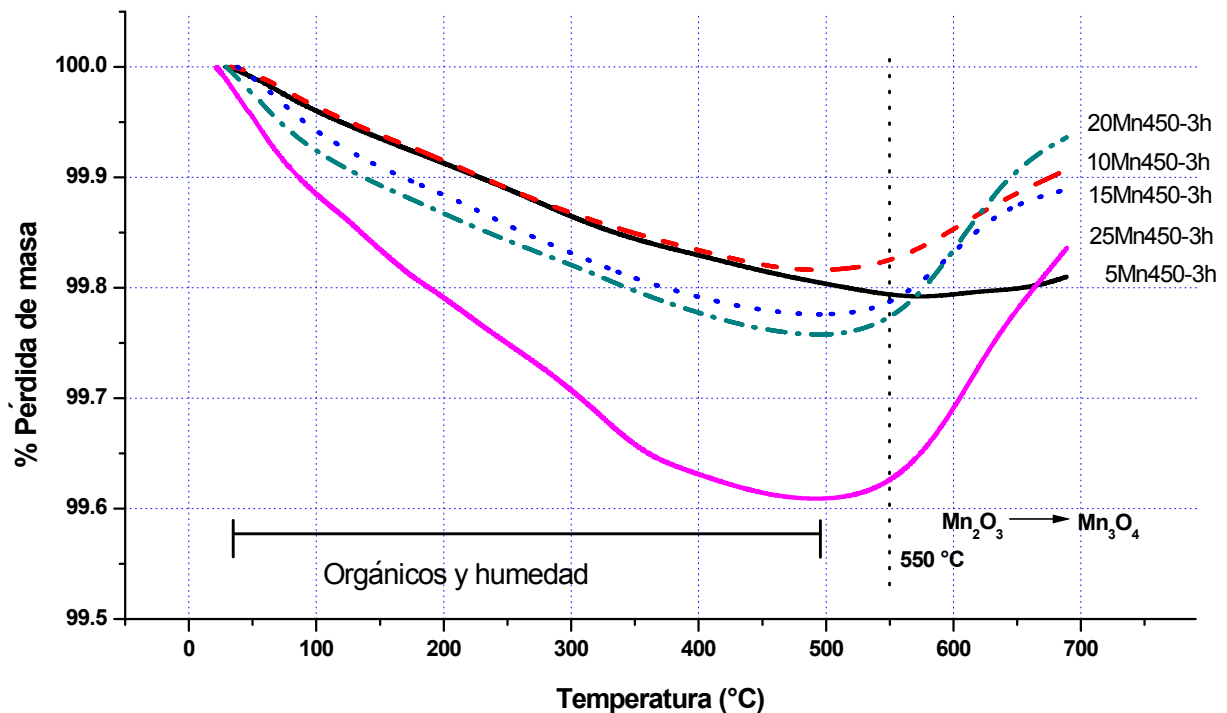
Figura 36. Isotermas de adsorción de nitrógeno para las mezclas de óxidos de Sn-Cu con adiciones de 10 y 20 %.

### 3.5 Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Los análisis térmicos de las muestras revelaron una amplia estabilidad térmica hasta 600 °C, con pérdidas en peso mínimas debidas a la eliminación de restos de humedad y residuos de material orgánico provenientes de la calcinación de la resina, en el caso del sistema Sn-Mn donde coexisten dos fases de óxido de manganeso ( $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ ) la fase minoritaria  $Mn_2O_3$  se encuentra en un estado reducido (debido a la atmósfera reductora generada durante la combustión de la resina) en comparación con la de mayor proporción



$Mn_3O_4$ . La fase  $Mn_2O_3$  se oxida a la fase  $Mn_3O_4$  cuando es calentada alrededor de los 500 °C en atmósfera de aire como se muestra en la figura 37, la cual presenta los resultados del análisis termogravimétrico para las mezclas con



adiciones 5, 10, 15, 20 y 25 % de óxido de manganeso.

Figura 37. Análisis termogravimétrico para las mezclas de óxidos Sn-Mn.

En la figura 38 se muestra el análisis termogravimétrico acoplado a un análisis térmico diferencial para la muestra 25Mn450-3h, en ella es posible observar los eventos endotérmicos relativos a la pérdida de gases y humedad a partir de los 60 °C, posteriormente se tienen varios eventos exotérmicos (3 señales) a 233, 338 y 470 °C, las primeras dos señales corresponden a la

combustión de los orgánicos remanentes mientras que la última señal exotérmica con ganancia en peso es debida a la oxidación de  $Mn_2O_4$  el cual es el componente en menor proporción y en estado reducido (en comparación con  $Mn_3O_4$ ).

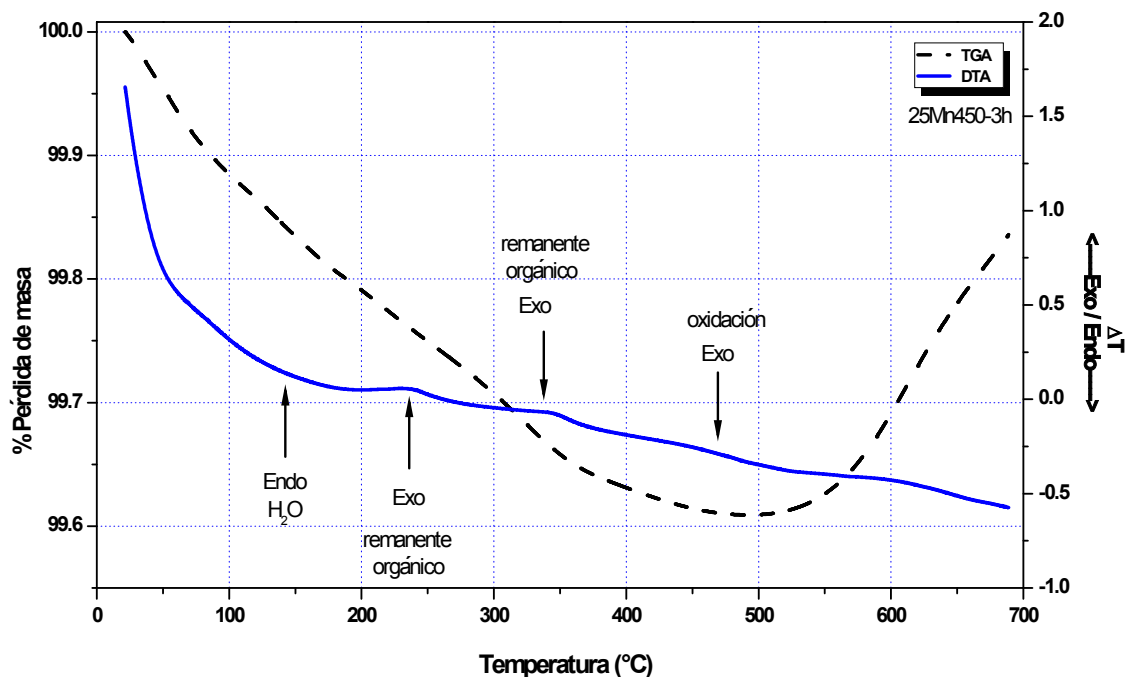


Figura 38. Análisis termogravimétrico-térmico diferencial para la mezcla 25Mn450-3h

En general, todas las muestras en un mismo sistema presentaron el mismo comportamiento y tendencia. En las figuras 39 y 40, se presenta respectivamente el análisis termogravimétrico acoplado a un análisis térmico diferencial, para una muestra representativa de los sistemas Sn-Cu y Sn-Co.

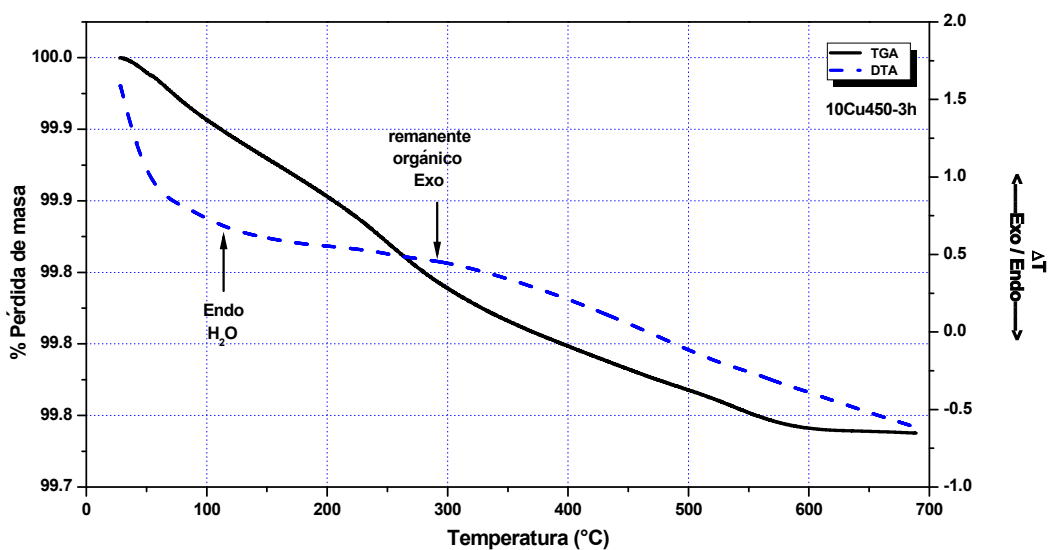


Figura 39. Análisis termogravimétrico-térmico diferencial para la mezcla  
10Cu450-3h

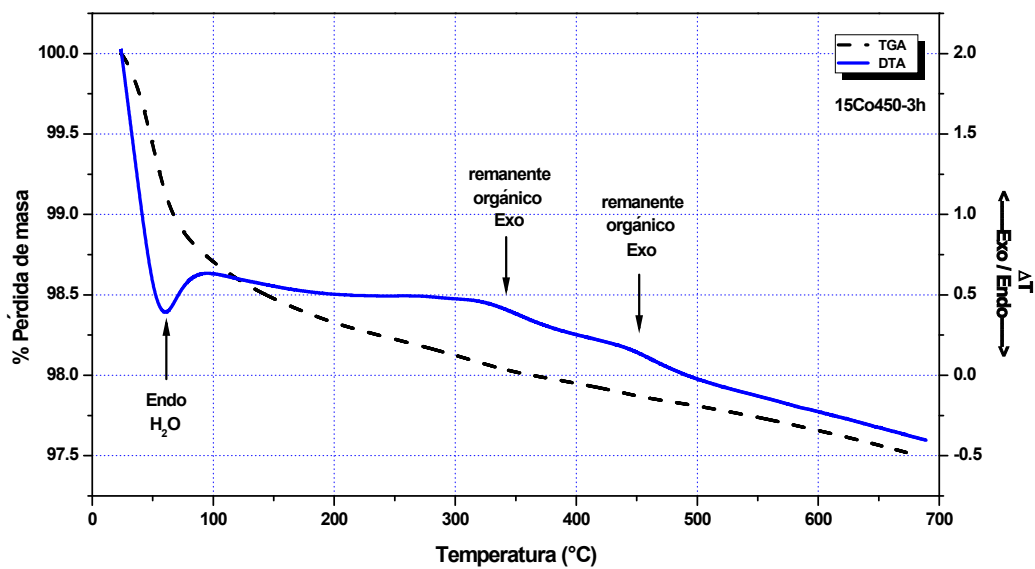


Figura 40. Análisis termogravimétrico-térmico diferencial para la mezcla  
15Co450-3h

La tabla X presenta las pérdidas de peso promedio asociadas a los eventos térmicos en cada uno de los sistemas de mezclas de óxidos, base estaño, sintetizados vía método Pechini y calcinados a 450 °C durante 3 horas, el material que presentó un pérdida de masa mayor fue el sistema Sn-Co debido a su mayor área superficial específica ( $A_s$ ) la cual lo torna propenso a captar una mayor cantidad de humedad y gases del medio ambiente., así como una probabilidad mayor de retener carbón ocluido en sus poros.

**TABLA X**  
**PORCENTAJES DE PÉRDIDA DE MASA DEBIDA A LOS EVENTOS**  
**TÉRMICOS EN LOS SISTEMAS DE MEZCLAS DE ÓXIDOS SINTETIZADOS**

<b>Sistema</b>	<b>Pérdida total (%)</b>	<b>Gases y Humedad (%)</b>	<b>Remanentes orgánicos (%)</b>	<b>Oxidación (%)</b>
<b>Sn-Cu</b>	0.31	0.05	0.26	No
<b>Sn-Co</b>	1.19	0.57	0.62	No
<b>Sn-Mn</b>	0.25	0.07	0.18	0.12

Las temperaturas tomadas como base para los eventos térmicos fueron 100 °C para la pérdida por humedad en todos los sistemas, 500 ° para la pérdida de remanentes orgánicos y 500 °C para la oxidación en el caso del sistema Sn-Mn, 680 °C para la pérdida de orgánicos en los sistemas Sn-Co y Sn-Cu.

El efecto del área superficial sobre la captación de humedad y gases del medio ambiente de los óxidos del sistema Sn-Co se puede apreciar en la figura 41, donde las mezclas con área superficial mayor presentan una definición del evento endotérmico alrededor de los 70 °C, es de esperarse que las mezclas de

óxidos de estaño presenten buena mojabilidad de su superficie mesoporosa cuando se utilice como material de electrodo.

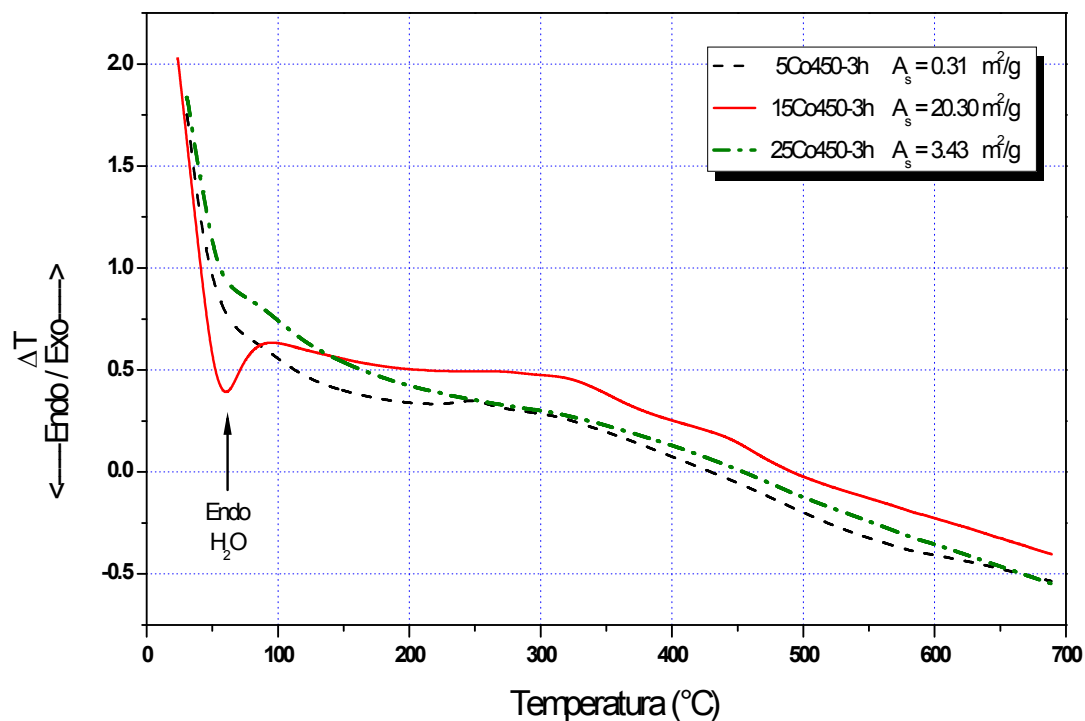


Figura 41. Análisis térmico diferencial para algunas composiciones de óxidos del sistema Sn-Co

### 3.6 Voltametría cíclica (CV) para las mezclas de óxidos sintetizadas

Mediante el estudio de voltametría cíclica con electrodos preparados a partir de las mezclas de óxidos, es posible evaluar la ventana de potencial en la que el material no presenta reacciones farádicas que pudieran llevar a la descomposición del material utilizado como electrodo, permite también evaluar

la cantidad de carga almacenada en el electrodo y definir la velocidad de barrido más apropiada para el proceso de almacenamiento de carga.

### 3.6.1 Efecto del electrolito y ventana de potencial del los sistemas de óxidos

El electrolito utilizado en la celda electroquímica tiene efecto directo sobre la ventana de potencial del sistema así como también sobre la capacitancia y velocidad de carga del material, en la figura 42 se muestra el efecto del electrolito sobre la ventana de potencial para la mezcla de óxidos 15Mn450-3h.

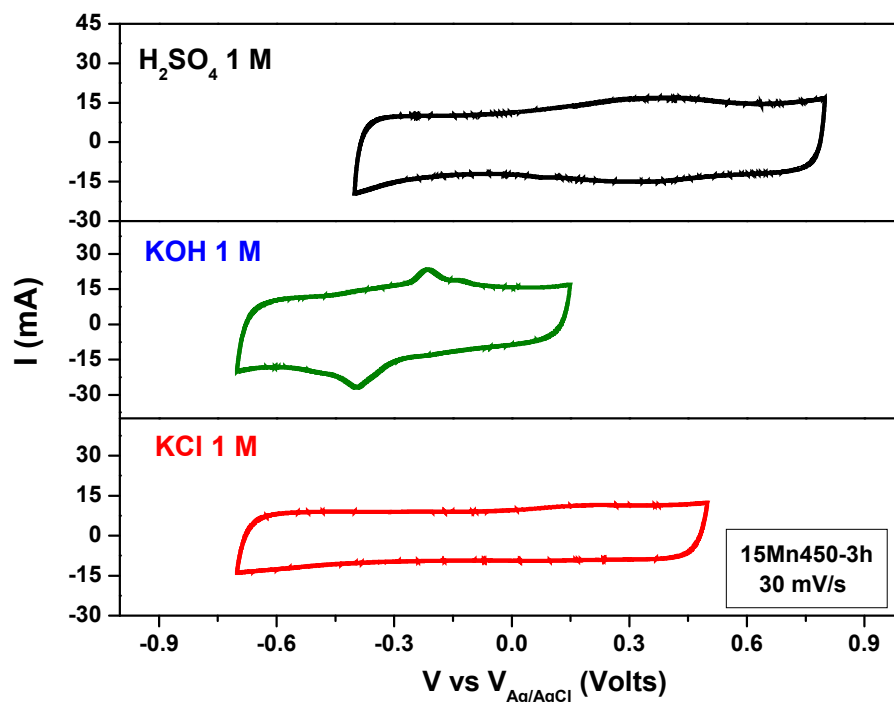


Figura 42. Efecto del electrolito sobre la ventana de potencial para 15Mn450-3h a una velocidad de barrido de 30 mV/s

La muestra 15Mn450-3h (figura 42) presentó procesos farádicos aparentemente cuasireversibles pero que llevaron al material a la disolución de Mn lo que cambiaba la composición del electrodo y su deterioro en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M) y básico (KOH 1 M), en el caso del electrolito KCl 1 M se generó un sólido café en suspensión, por lo que finalmente se utilizó sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5 M) como electrolito para evitar este efecto durante la medición de las voltametrías cíclicas. Las ventanas de potencial para cada sistema así como el medio utilizado se presentan en la tabla XI.

**TABLA XI**  
**ELECTROLITO Y VENTANA DE POTENCIAL DE TRABAJO PARA LOS**  
**SISTEMAS DE MEZCLAS DE ÓXIDOS SINTETIZADOS**

<b>Sistema</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Ventana de potencial (V)</b>
Sn-Co	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M	0.7
Sn-Cu	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M	0.5
Sn-Mn	$\text{K}_2\text{SO}_4$ 1M	0.6

El efecto de la velocidad de barrido sobre las mezclas de óxidos de los sistemas Sn-Cu, Sn-Co y Sn-Mn con 15 % de adición se presenta en las figuras 43, 44 y 45 respectivamente.

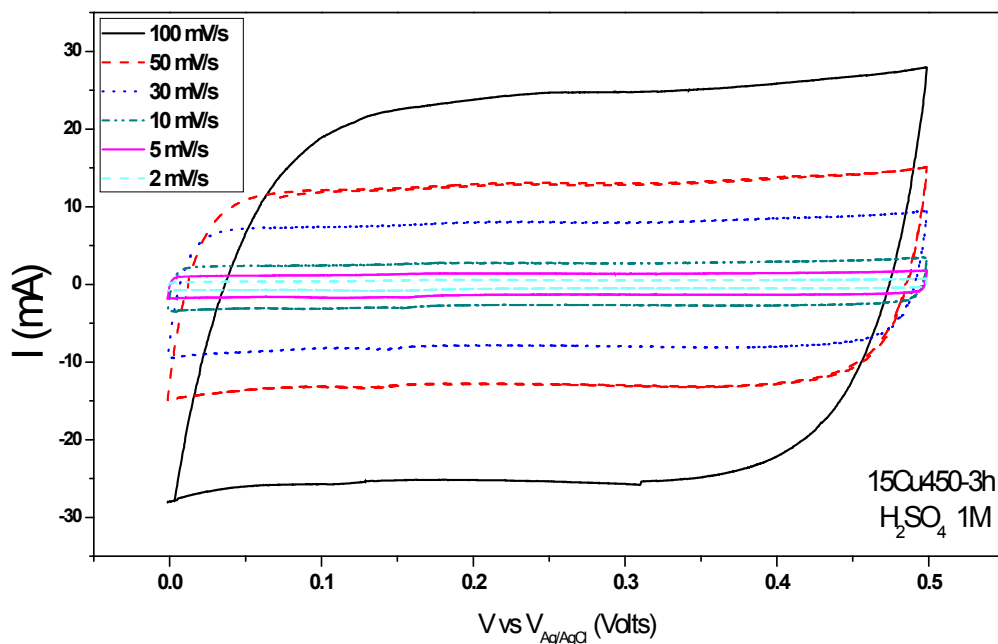


Figura 43. Voltametría cíclica para 15Cu450-3h en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a diferentes velocidades de barrido

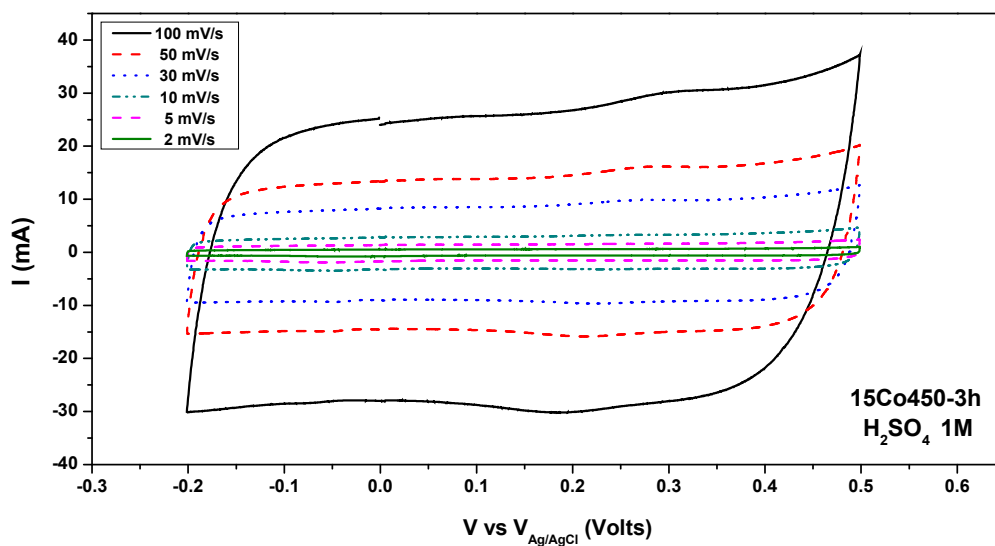


Figura 44. Voltametría cíclica para 15Co450-3h en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a diferentes velocidades de barrido



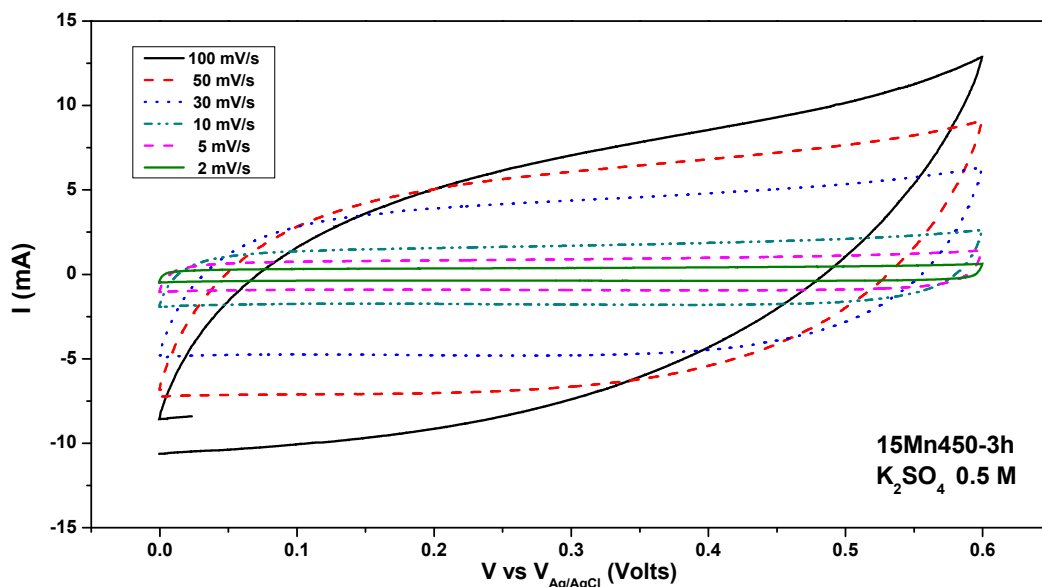


Figura 45. Voltametría cíclica para 15Mn450-3h en medio K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a diferentes velocidades de barrido

Los sistemas de óxidos de Sn-Cu y Sn-Co no presentan polarización del sistema a altas velocidades de barrido, en contraste con el sistema Sn-Mn donde la forma plana del voltagrama se pierde debido a este efecto, lo que indica que la carga o descarga del electrodo de 15Mn450-3h no puede llevarse a cabo en su totalidad debido principalmente a problemas de difusión de los iones hacia la superficie del electrodo y/o hacia el interior de sus poros<sup>68</sup>. También podría deberse a una baja conductividad del electrolito K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado cuya concentración es 1/2 la concentración del electrolito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado en los otros sistemas. Además, por razones de solubilidad (120 g/L) no es posible la preparación de electrolito de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> más concentrado en agua a 25 °C.<sup>69</sup> Bajo

una problemática de difusión, la velocidad de barrido tiene un efecto sobre la cantidad de carga almacenada, en la que a menor velocidad de barrido se tiene una capacitancia más elevada porque se cuenta con el tiempo suficiente para el acceso de iones en los poros del material y sobre su superficie. En el sistema de óxidos Sn-Mn es necesario utilizar una velocidad de 10 mV/s o inferior para reducir el efecto de polarización, por el contrario en los sistemas Sn-Cu y Sn-Co se pueden utilizar velocidades superiores lo que presenta ventaja para los tiempos de carga y descarga.

### 3.6.2 Capacitancia del óxido de estaño sintetizado

La capacitancia del dióxido de estaño sintetizado vía método Pechini y calcinado a 450 °C durante 3 horas presentó una variación considerable en su capacitancia en función del electrolito utilizado como se muestra en la figura 46 y se resume en la tabla XII. Los electrolitos utilizados fueron H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, KOH 1 M, KCl 1 M y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M obteniéndose una capacitancia específica de 17.8, 9.38, 8.77 y 6.20 F/g respectivamente, la figura 46 compara los resultados obtenidos de capacitancia específica para el SnO<sub>2</sub> sintetizado, contra los valores reportados para SnO<sub>2</sub> utilizados como electrodo preparado en bulto (bulk). La tabla XII presenta un resumen de los datos de los sistemas de SnO<sub>2</sub> mostrados en la figura 46.

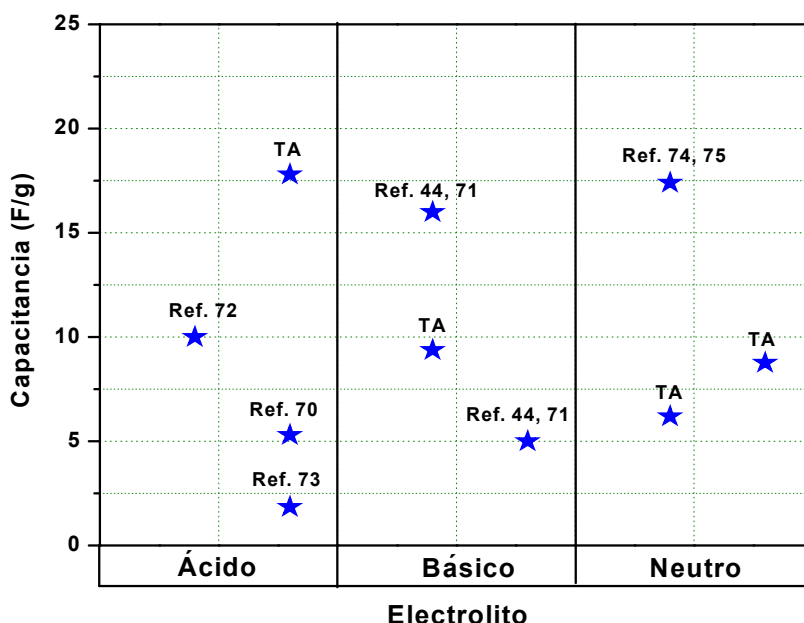


Figura 46. Capacitancias específicas para SnO<sub>2</sub> sintetizado y comparado con valores de literatura para material en bulto (bulk). TA = Trabajo actual

**TABLA XII**

**CAPACITANCIA ESPECÍFICA PARA SnO<sub>2</sub> UTILIZADO COMO MATERIAL EN BULTO (BULK) EN DIFERENTES ELECTROLITOS**

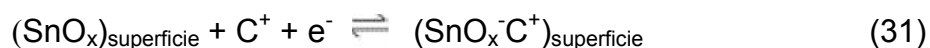
Óxido	Electrolito	Capacitancia (F/g)	Referencia	Año
SnO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.4	70	2007
Xerogel SnO <sub>2</sub>	1 M KOH	16	44, 71	2002
Xerogel SnO <sub>2</sub> tratado con HDMS*	1 M KOH	5	44, 71	2002
SnO <sub>2</sub> (Sol-gel)	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	72	2003
SnO <sub>2</sub> (Precipitación)	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.8	73	2011
SnO <sub>2</sub> (Hidrotermal)	0.1 M NaCl	17.4	74, 75	2005/2009
SnO <sub>2</sub> (Pechini)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.8	Este trabajo	2011
SnO <sub>2</sub> (Pechini)	1 M KOH	9.4	Este trabajo	2011
SnO <sub>2</sub> (Pechini)	1 M KCl	8.8	Este trabajo	2011
SnO <sub>2</sub> (Pechini)	0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.2	Este trabajo	2011

\* HDMS = Hexametildisilazano (Si((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH)

El incremento de capacitancia para SnO<sub>2</sub> en electrolito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comparado contra el electrolito K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M (el cual presentó el valor más bajo de capacitancia específica) probablemente se debe a la presencia de pseudocapacitancia ocasionada por una mayor interacción entre la superficie del electrodo de SnO<sub>2</sub> y los iones H<sup>+</sup> del electrolito como se puede apreciar en la ecuación 30<sup>76-78</sup>.

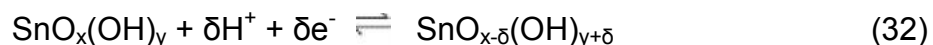


De igual manera, otros iones de metales alcalinos (C<sup>+</sup>) como el K<sup>+</sup> pueden tomar parte en el proceso de carga-descarga del SnO<sub>2</sub> los cuales pueden ser adsorbidos en la superficie<sup>76-78</sup> como se ilustra en la ecuación 31.



La capacitancia de los electrolitos neutros KCl 1 M y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M es de 8.8 y 6.2 respectivamente, donde la diferencia en capacitancia es debida a efectos de polarización en el sistema con electrolito K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como se observó en la figura 45 del apartado anterior. En el caso del electrolito KOH 1 M la diferencia en capacitancia en comparación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se debe a la dificultad para la transferencia de H<sup>+</sup> a partir de los iones OH<sup>-</sup> o el medio acuoso sobre la superficie electroactiva. Análogamente al mecanismo (protón-electrón) propuesto por Zhang *et al.*<sup>79</sup> (para el óxidos de manganeso), se tiene la

ecuación 32, donde  $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$  y  $\text{SnO}_{x-\delta}(\text{OH})_{y+\delta}$  indican las especies oxyhidroxil-Sn a el más alto y bajo estado de oxidación.



El valor más elevado de capacitancia para  $\text{SnO}_2$  reportado es de 285 F/g utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M como electrolito<sup>6</sup> a una velocidad de barrido de 10 mV/s, el óxido fue depositado electroquímicamente a partir de una solución de 0.1 M de  $\text{SnCl}_2$ , este valor es 16 veces superior al obtenido en este trabajo (17.8 F/g) debido a que en comparación con los materiales en bulto (bulk) los depósitos utilizan todo el material depositado para almacenar carga, ya que este se encuentra totalmente disponible y en una capa muy delgada en contacto con el electrolito. Por el contrario, el material en bulto parece utilizar solo el material activo en la superficie expuesta al electrolito. Hay que recordar que en la superficie está presente también la mezcla de carbón y de aglomerante utilizados en la preparación del electrodo.

### 3.6.3 Capacitancia de las mezclas de los sistemas de óxidos sintetizados

La capacitancia específica de los sistemas de mezclas de óxidos sintetizados comparados contra los valores de capacitancia del  $\text{SnO}_2$  sintetizado vía método Pechini y calcinados a 450 °C por 3 horas en los diferentes electrolitos utilizados, se presenta en la figura 47. El sistema Sn-Co presentó la capacitancia específica más alta superando al  $\text{SnO}_2$  por 2.4 F/g

cuando se adicionaba 15 % de óxido de Co, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M. Este incremento no representa un aumento considerable a la carga almacenada por el sistema, probablemente debido al aumento de área superficial en el sistema Sn-Co atribuido a la formación de estructuras octaédricas cristalinas, por lo que se tiene un mayor contacto con los iones de electrolito almacenando más carga por gramo de material activo.

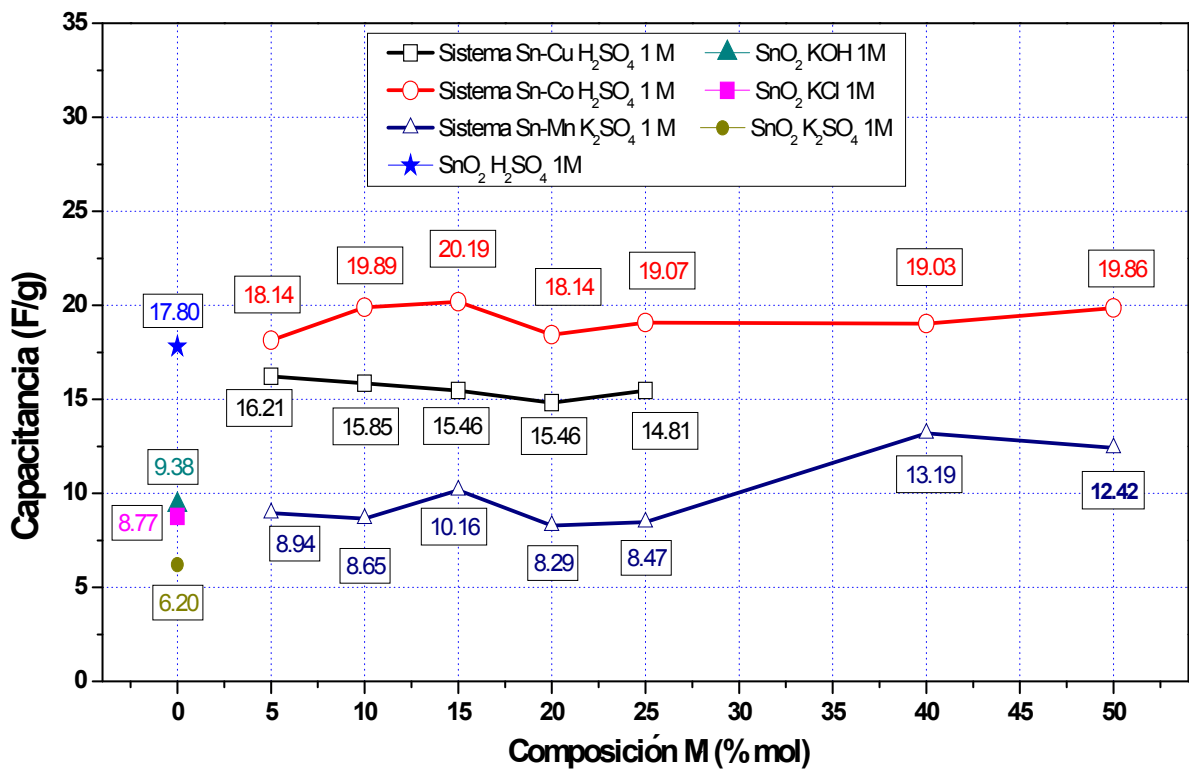


Figura 47. Capacitancias específicas para  $\text{SnO}_2$  y mezclas de óxidos sintetizado vía método Pechini y calcinado a  $450^\circ$  durante 3 horas

En todos los casos la tendencia mostrada por la capacitancia contra el porcentaje de óxido de M adicionado es poco significativa, debido a que la capacitancia de los óxidos de M, presentó en el sistema una contribución similar

a la de SnO<sub>2</sub>. El único efecto considerable fue el incremento en área superficial en el sistema Sn-Co, la cual mostró un incremento en la capacitancia específica de la mezcla unos pocos faradios por gramo por encima del material base (SnO<sub>2</sub>).

El sistema Sn-Co es el único con capacitancia específica superior al óxido base, con la mejor composición sintetizada para la muestra 15Co450-3h. El sistema Sn-Cu se presentó un efecto negativo obteniéndose capacitancias por debajo del óxido base, este efecto también fue observado por Jayalakshmi et al.<sup>75</sup> en el 2009 para esta mezcla de óxidos. El sistema Sn-Mn presentó descomposición y/o disolución en los electrolitos utilizados a excepción de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en el cual tiene una estabilidad limitada (se descompone durante el ciclado).

### **. 3.7 Ciclado carga-descarga a corriente constante**

La técnica a corriente constante de carga-descarga permite evaluar la estabilidad del material de interés cuando es sometido a un ciclado de carga-descarga, también es posible evaluar la evolución de la capacitancia durante el proceso. Los resultados obtenidos en este apartado son para 5Cu450-3h, 10Mn450-3h y 15Co450-3h las cuales son las muestras que mostraron mayor capacitancia en cada sistema.

### 3.7.1 Ciclado carga-descarga a corriente constante para las mezclas de óxidos sinetizados

La figura 48 muestra la comparación del primer ciclo carga-descarga (utilizando una corriente constante de 2 mA) para las muestras con mayor capacitancia de cada sistema. Los tiempos de carga descarga para 5Cu450-3h, 10Mn450-3h y 15Co450-3h son: 96, 117 y 236 segundos respectivamente, correspondiendo a una velocidad de carga-descarga de 4.16, 5.13 y 2.97 mV/seg. La muestra 15Co450-3h presenta la velocidad de carga más lenta atribuido a la dificultad de los iones de electrolito para ingresar en las zonas porosas del material, la caída óhmica en todos los casos se encuentra alrededor de 10 mV en todas las muestras por lo que los materiales no presentan resistencia eléctrica considerable.

La tabla XIII resume el tiempo de descarga ( $t_d$ ), capacitancia (C) y caída óhmica ( $R_o$ ) para los ciclos 1, 100, 500 y 1000 para las muestras 5Cu450-3h y 15Co450-3h, en el caso de 10Mn450-3h solo se presentan los ciclos 1 y 100 debido a que el material presentó generación de un sólido café en suspensión durante el ciclado, por lo que no es posible calcular adecuadamente la capacitancia específica del sistema debido a cambios en masa en el electrodo durante su degradación.



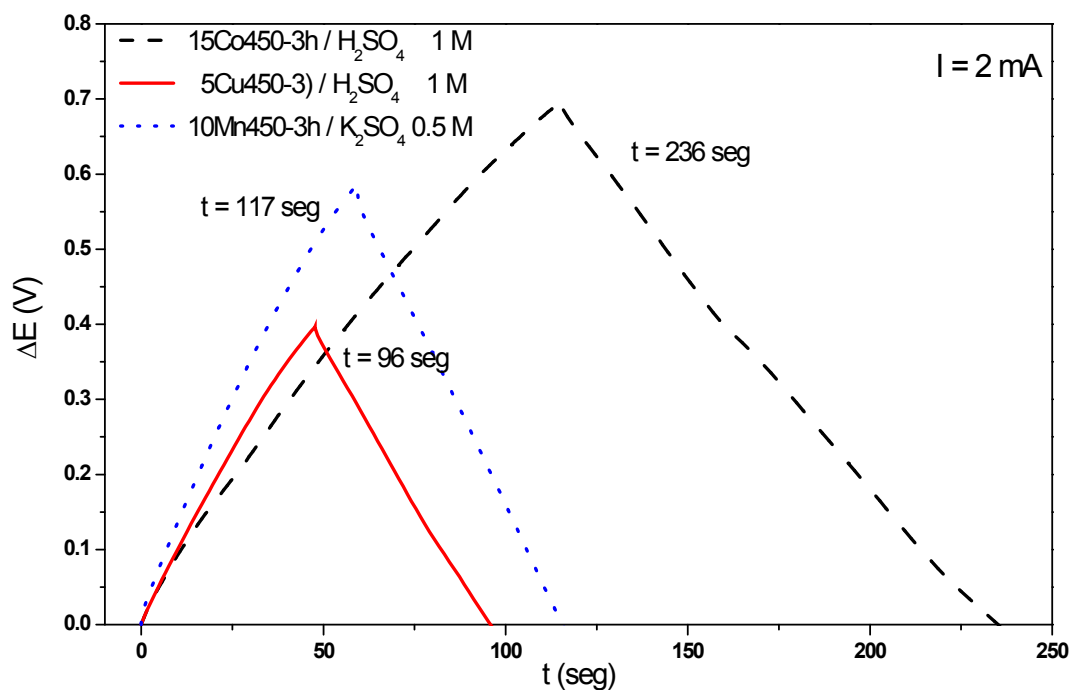


Figura 48. Primer ciclo carga-descarga a una corriente de 2 mA para las muestras 5Cu450-3h, 10Mn450-3h y 15Co450-3h.

TABLA XIII

EVOLUCIÓN DE LA CAPACITANCIA ESPECÍFICA DURANTE EL CICLADO CARGA-DESCARGA

Ciclo	5Cu450-3h			10Mn450-3h			15Co450-3h		
	$t_d$	$R_o$	C	$t_d$	$R_o$	C	$t_d$	$R_o$	C
	(seg)	(mV)	(F/g)	(seg)	(mV)	(F/g)	(seg)	(mV)	(F/g)
1	47	12	13.43	57	14	8.42	119	12	19.35
100	48	10	13.68	59	14	8.72	117	11	19.11
500	50	10	14.25	-----	-----	-----	121	10	19.70
1000	52	10	14.81	-----	-----	-----	123	10	20.03

La corriente de carga utilizada fue de 2 mA

Las figuras 49 y 50 muestran la morfología de los gráficos carga-descarga para 5Cu450-3h y 15Co450-3h respectivamente durante los ciclos 1, 100, 500 y 1000. La forma del gráfico en cada ciclo es similar y mantiene una caída óhmica constante alrededor de los 10 mV por lo que estos materiales presentan estabilidad ante el ciclado manteniendo la capacitancia casi constante incrementándose en ambos casos alrededor de 1 F/g como se puede observar en la figura 51.

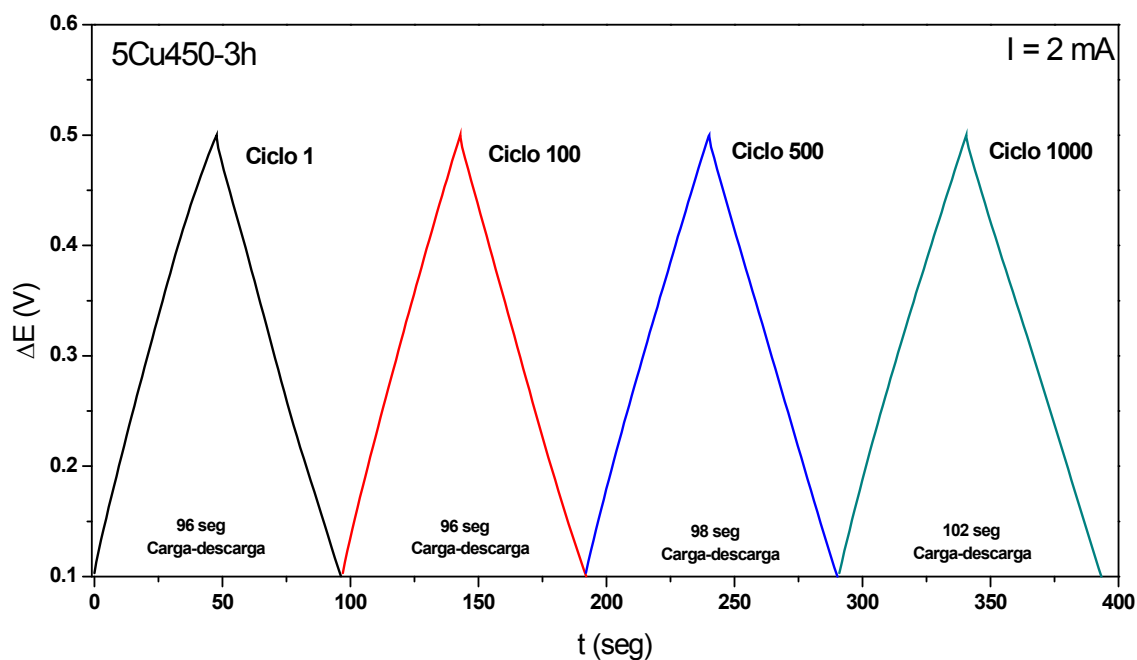


Figura 49. Curvas de ciclado carga-descarga para 5Cu450-3h

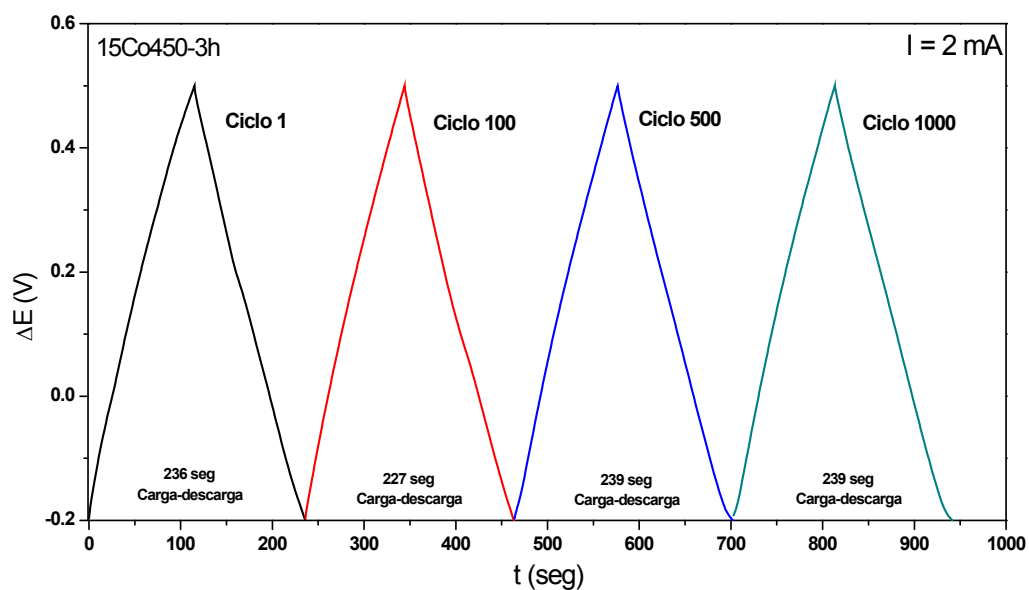


Figura 50. Curvas de ciclado carga-descarga para 15Co450-3h

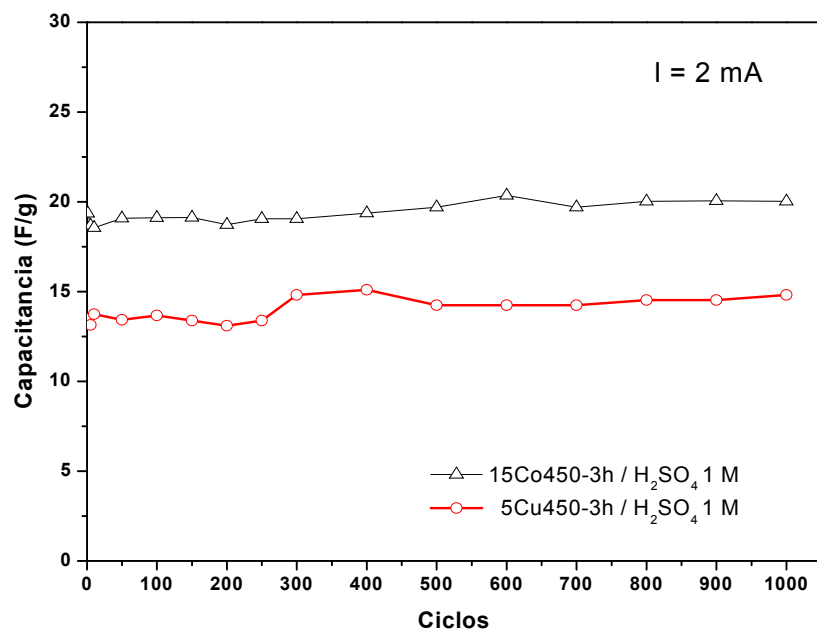


Figura 51. Evolución de la Capacitancia específica durante el ciclado para las muestras 5Cu450-3h y 15Co450-3h

### 3.8 Espectroscopía de impedancia (EIS)

Mediante espectroscopía de impedancia es posible obtener mayor información sobre los procesos electródicos del material utilizado en un sistema electroquímico, en este apartado se presentarán y discutirán los resultados de impedancia a través de gráficos de Nyquist que permiten comprender los eventos que se llevan a cabo en el electrodo cuando está en contacto con el electrolito así como un modelo de circuito equivalente que mejor se ajusta al comportamiento observado.

#### 3.7.1 Espectroscopia de impedancia para las muestras de óxidos sintetizados

La figura 52 presenta el gráfico de Nyquist comparativo para las mezclas de óxidos sintetizadas con adición de 15 % de M. Este gráfico de Nyquist, puede ser separado en 3 regiones principales, alta, media y baja frecuencia, en la región de alta frecuencia es posible observar el comportamiento capacitivo del sistema, cuando este tiende a presentar una pendiente de  $90^\circ$  representa un comportamiento idealizado de capacitancia por formación de doble capa. La desviación de la pendiente de los  $90^\circ$ , indica que el comportamiento no es puramente capacitivo presentando otros procesos resistivos debido a transferencia de carga o pseudocapacitancia. Del gráfico 52, se percibe como la muestra 15Cu450-3h presenta el comportamiento idealizado, 15Co450-3h presenta un comportamiento similar, pero en el caso de la muestra 15Mn450-3h se tiene un ángulo de la espira de alta frecuencia más alejado de los  $90^\circ$ ,

esto es debido a la dificultad de los iones a formar la doble capa eléctrica debido a lo que podrían ser problemas difusionales lo cual concuerda con los valores de capacitancia bajos observados en el sistema. La zona media está relacionada a la resistencia de polarización del material frente a la difusión, la cual es evidente cuando la parte lineal presenta un ángulo cercano a los  $45^\circ$ .

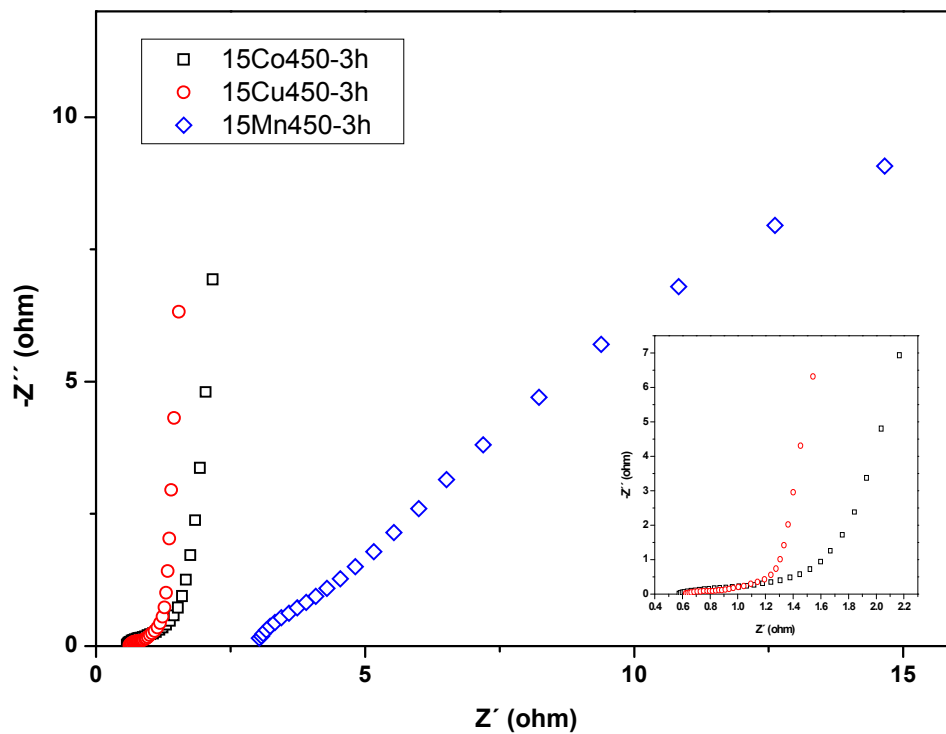


Figura 52. Gráfico de Nyquist para las muestras sintetizadas con 15 % de adición de M

En la figura 52, es posible apreciar que el problema difusional (difusión de Warburg “W”) se presenta en la muestra 15Mn450-3h en contraste con los otros sistemas mostrados. Finalmente, la zona de alta frecuencia está

relacionada con la resistencia equivalente del material (ESR), las muestras 15Co450-3h y 15Cu450-3h presentan una resistencia similar alrededor de los 0.6 ohms, mientras que el sistema 15Mn450-3h presenta una resistencia equivalente superior de 3 ohms.

La figura 53 presenta el diagrama de Nyquist para 3 muestras representativas del sistema Sn-Co, la región de alta frecuencia tiende a inclinarse al aumentar la cantidad de óxido de cobalto en el sistema alejándose del comportamiento capacitivo ideal (por formación de una doble capa eléctrica), esto concuerda con los resultados de capacitancia obtenidos por voltametría cíclica, la muestra 10Co450-3h es la que mostró una capacitancia mayor en comparación a las adiciones de 20 y 40 %, la resistencia equivalente ESR en el material, se mantiene alrededor de los 0.6 ohms, para las tres composiciones mostradas en la figura 53.

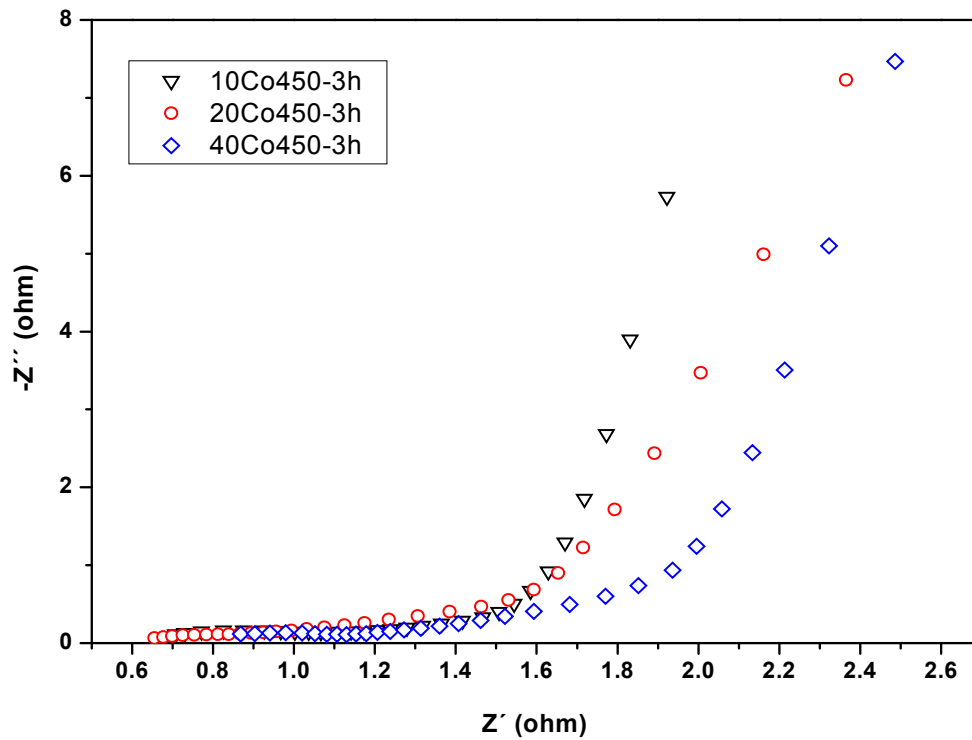


Figura 53. Gráfico de Nyquist para las muestras del sistema Sn-Co con adiciones de 10, 20 y 40 % de óxido de cobalto.

El diagrama de Nyquist para las muestras 5, 15 y 25 % de adición de óxido de cobre se presentan en la figura 54, el comportamiento capacitivo parece ser de doble capa debido a la espira observada a baja frecuencia con un ángulo de inclinación muy cercano a los  $90^\circ$ , la resistencia equivalente en el sistema disminuye conforme se incrementa la cantidad de óxido de estaño añadido disminuyendo desde 0.7 ohms en la muestra 5Cu450-3h hasta 0.4 ohms en 25Cu450-3h, por lo que la adición de óxido de cobre contribuyó a un aumento en la conductividad eléctrica del material reflejada en la disminución de la resistencia equivalente del sistema, sin embargo no se ve reflejada con un incremento considerable en su capacitancia.

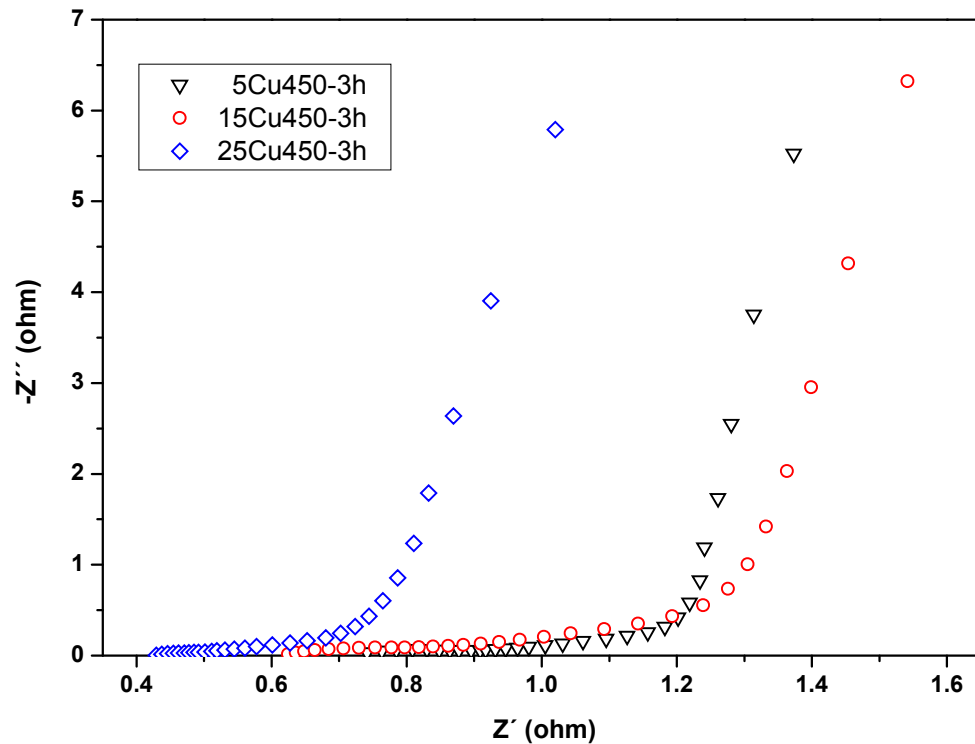


Figura 54. Gráfica de Nyquis para las muestras del sistema Sn-Cu con adiciones de 5, 15 y 25 % de óxido de cobalto.

La figura 55 presenta los gráficos de Nyquist para el sistema Sn-Mn en las composiciones 10, 20 y 40 % de adiciones de óxido de manganeso, donde es posible observar como en la zona de baja y media frecuencia se disminuye la resistencia por difusión tendiendo a un comportamiento capacitivo más idealizado en la muestra 40Mn450-3h, la resistencia equivalente se ve poco afectada con las adiciones de óxido de manganeso, por lo que incrementar la composición de óxido de manganeso contribuye a mejorar las propiedades como capacitor (doble capa eléctrica) del material y el sistema utilizado.



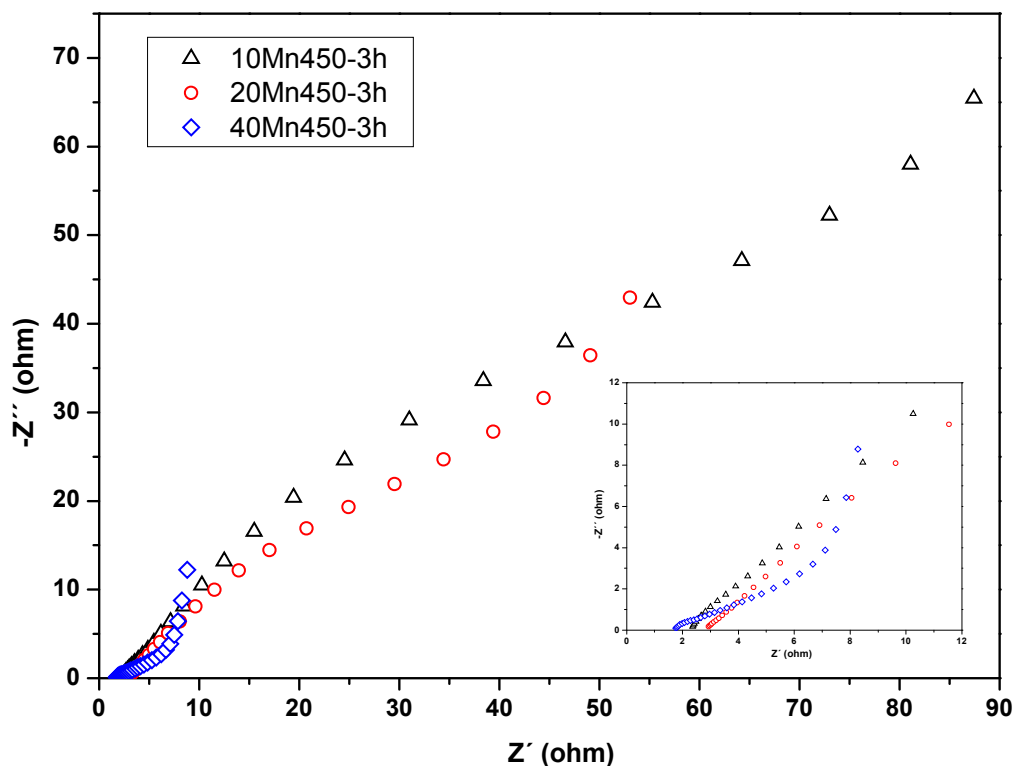


Figura 55. Gráfica de Nyquis para las muestras del sistema Sn-Mn con adiciones de 10, 20 y 40 % de óxido de cobalto.

### 3.7.1 Circuito equivalente para las muestras de óxidos sintetizados

El circuito equivalente para las muestras de óxidos sintetizados se estimó a través de un proceso de simulación de datos utilizando el software ZSimWin 3.21 y se ajustó a los datos medidos para cada una de las muestras. La tabla XIV resume los circuitos equivalentes para cada una de las composiciones y el valor correspondiente de  $\chi^2$  (chi cuadrada) para cada modelo, los circuitos fueron etiquetados utilizando las letras de A-I (9 circuitos). Todos los circuitos presentaron una bondad de ajuste con valor de  $\chi^2$  del orden de  $E^{-4}$ , a

excepción de la composición 20Cu450-3h (orden  $E^{-3}$ ) indicando la existencia de una buena correlación de los datos con los modelos simulados. La representación gráfica de los modelos se presenta junto con los resultados de simulación de datos para los gráficos de Nyquist en las figuras 57 a 60.

**TABLA XIV**  
**CIRCUITOS EQUIVALENTES PARA LAS MEZCLAS DE ÓXIDOS SINTETIZADAS**

Muestra	Circuito	Nomenclatura del circuito	$\chi^2$
5Co450-3h	A	R(Q(R(C(R(C))))))	$7.90 E^{-4}$
10Co450-3h	A	R(Q(R(C(R(C))))))	$3.87 E^{-4}$
15Co450-3h	B	R(Q(R(Q(R(C))))))	$6.11 E^{-4}$
20Co450-3h	B	R(Q(R(Q(R(C))))))	$2.82 E^{-4}$
25Co450-3h	A	R(Q(R(C(R(C))))))	$9.36 E^{-4}$
40Co450-3h	C	R(Q(R(C(R(C(R(C)))))))	$8.55 E^{-4}$
50Co450-3h	C	R(Q(R(C(R(C(R(C)))))))	$1.17 E^{-4}$
5Cu450-3h	D	R(C(R(C(R(C)))))	$9.46 E^{-4}$
10Cu450-3h	E	R(C(R(C(R(C(R(C)))))))	$9.19 E^{-4}$
15Cu450-3h	E	R(C(R(C(R(C(R(C)))))))	$4.13 E^{-4}$
20Cu450-3h	E	R(C(R(C(R(C(R(C)))))))	$1.38 E^{-3}$
25Cu450-3h	E	R(C(R(C(R(C(R(C)))))))	$4.54 E^{-4}$
5Mn450-3h	F	R(Q(R(C(R(W)))))	$4.81 E^{-4}$
10Mn450-3h	F	R(Q(R(C(R(W)))))	$6.35 E^{-4}$
15Mn450-3h	G	R(Q(R(C(R(CW)))))	$1.93 E^{-4}$
20Mn450-3h	G	R(Q(R(C(R(CW)))))	$1.59 E^{-4}$
25Mn450-3h	H	R(Q(R(C(R(C(R(C(R(CW))))))))	$6.05 E^{-4}$
40Mn450-3h	I	R(C(R(C(R(C(R(C(R(C))))))))	$4.13 E^{-4}$
50Mn450-3h	I	R(C(R(C(R(C(R(C(R(C))))))))	$6.32 E^{-4}$

R = Elemento de resistencia, C = Elemento capacitivo, Q = Elemento de fase constante (capacitancia difusa), W = Impedancia de Warburg (Resistencia a la difusión)

La figura 56 ilustra la analogía entre el circuito equivalente y el sistema real electrodo-electrolito, donde el primer elemento R está asociado a la

resistencia del electrolito utilizado, la parte tipo escalera (modelo de líneas de transmisión, ver apéndice C) representa en la parte superior la capacitancia de doble capa en la superficie, los siguientes elementos RC también en paralelo, son puntos capacitivos en el interior de los poros, a mayor cantidad de puntos RC mayor es la longitud de los poros del sistema.

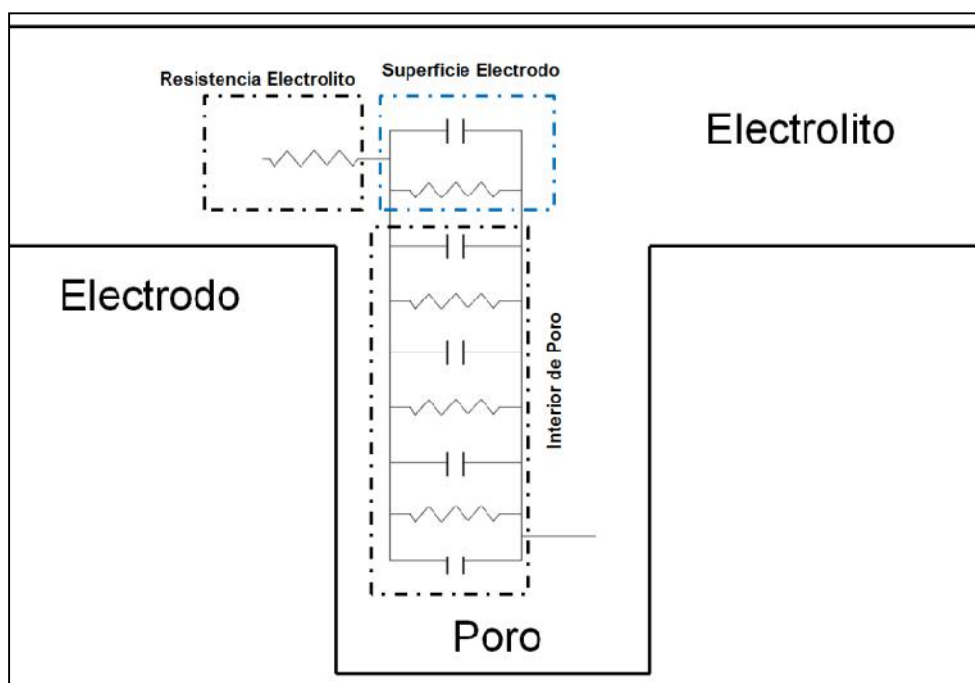


Figura 56. Analogía entre un circuito equivalente y la interface electrodo-electrolito en un sistema electroquímico

La figura 57 presenta el ajuste de los datos de impedancia a los modelos de circuitos equivalentes que describen el comportamiento electroquímico observado en los diagramas de Nyquist para las muestras del sistema Sn-Co.

El comportamiento de las muestras se dividió en 3 circuitos equivalentes, circuito A para las composiciones 5 y 10 % de adición de cobalto, circuito B para la adición de 15, 20 y 25 % y circuito C para 40 y 50 % de adición de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El circuito A representa un sistema con capacitancia difusa no ideal (elemento QR) y capacitancia de doble capa en el interior de los poros, la capacitancia difusa presentada puede ser debida a procesos pseudocapacitivos

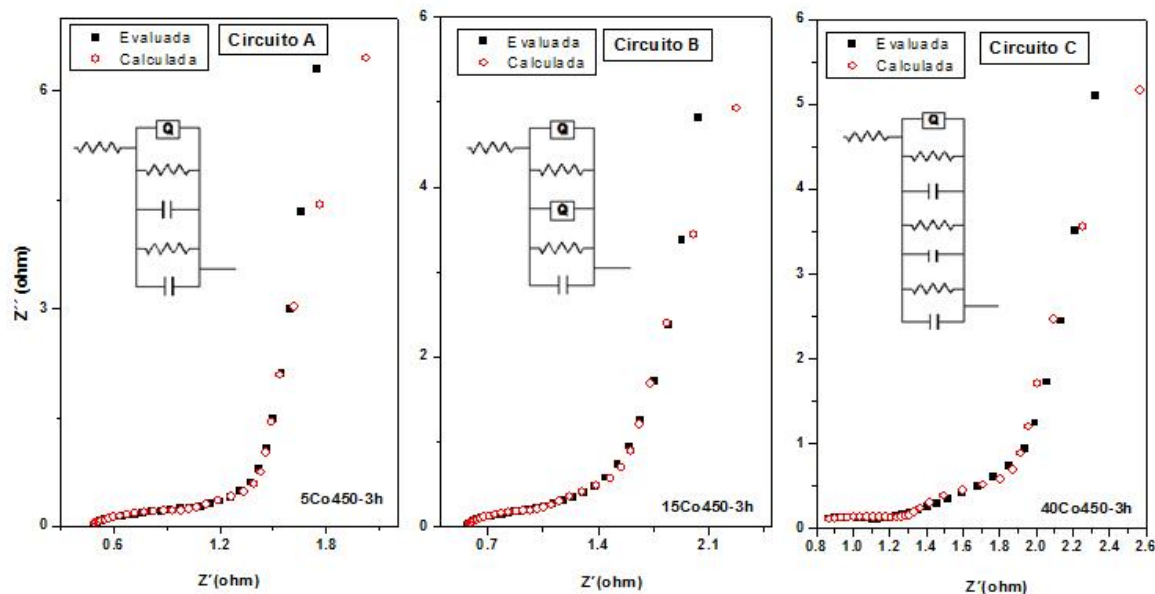


Figura 57. Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes en el sistema Sn-Co

Las composiciones 15Co450-3h, 20Co450-3h y 25Co450-3h presentaron un incremento en el área superficial debido a la formación de estructuras octaédricas (como se discutió en apartados anteriores) y la formación de mesoporos de 2 a 10 nm en el material, lo que permitió una interacción de tipo

pseudocapacitivo evidenciándose como un elemento extra QR en el circuito. En todos los casos el incremento de óxidos de M generó poros más largos como se puede observar en el circuito C para las composiciones 40Co450-3h y 50Co450-3h donde se adicionó un elemento RC extra en la modelación y ajuste de datos del sistema.

Los circuitos equivalentes para el sistema Sn-Cu se presentan en la figura 58, las composiciones se ajustaron a dos modelos, circuito D para la composición con adición de 5 % de óxido de cobre y el circuito E para el resto de las composiciones. En ambos modelos se tienen solo elementos R y C evidenciando un comportamiento cercano al ideal y puramente de doble capa eléctrica, la diferencia entre los circuitos equivalentes D y E es la extensión en la longitud de poro el cual se incrementó a partir de 10 % de óxido de cobre y se mantuvo constante.

El sistema Sn-Mn se ajustó a cuatro circuitos equivalentes F, G, H e I, los cuales se muestran en las figuras 59 y 60. Las composiciones 5 y 10 % se ajustan al circuito F mientras que 15 y 20 % de óxido de manganeso presentan el comportamiento asociado al circuito G, es posible notar la presencia del elemento de impedancia de Warburg (W), el cual se presenta cuando la difusión de las especies iónicas hacia la superficie e interior de los poros se complica, ambos circuitos presentan capacitancias no ideal o difusa y problemas difusivos lo cual fue evidente en los estudios de voltametría cíclica mostrados en los apartados previos, la principal diferencia en los circuitos es el elemento W en

paralelo en el circuito F comparado contra el elemento en serie CW para el Circuito G, esto se puede atribuir a que en el circuito G no solo se tiene resistencia a la difusión en los poros sino también a la formación de doble capa en el interior de los poros, probablemente debido a la morfología que se pudiera presentar en el interior del poro.

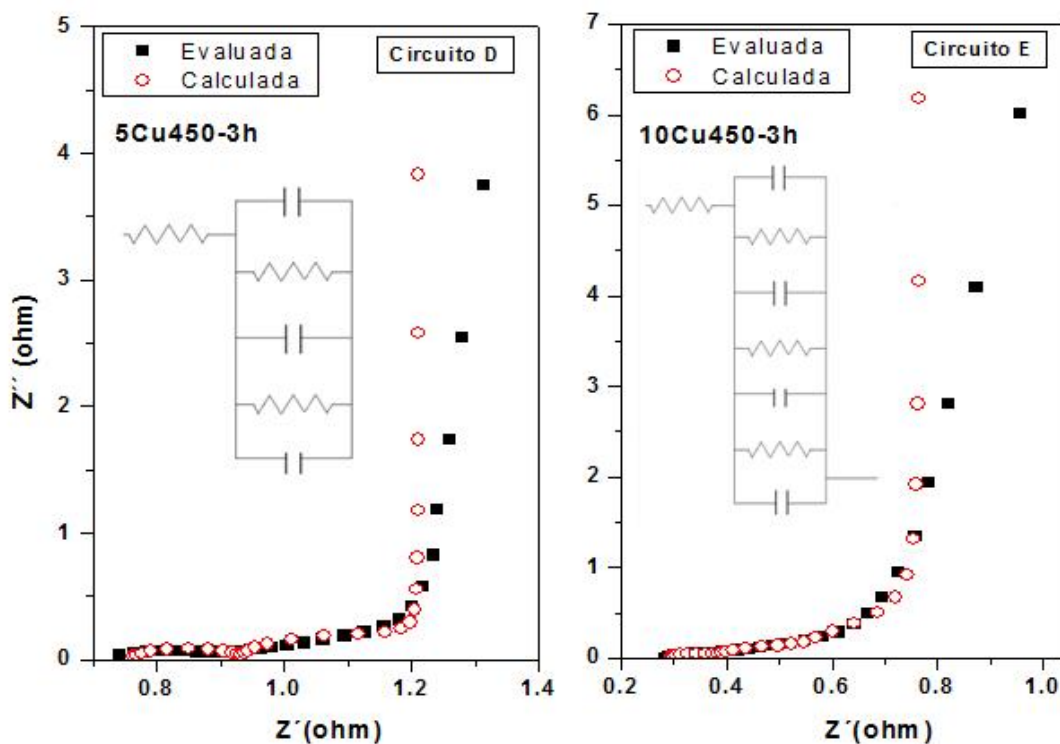


Figura 58. Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes en el sistema Sn-Cu

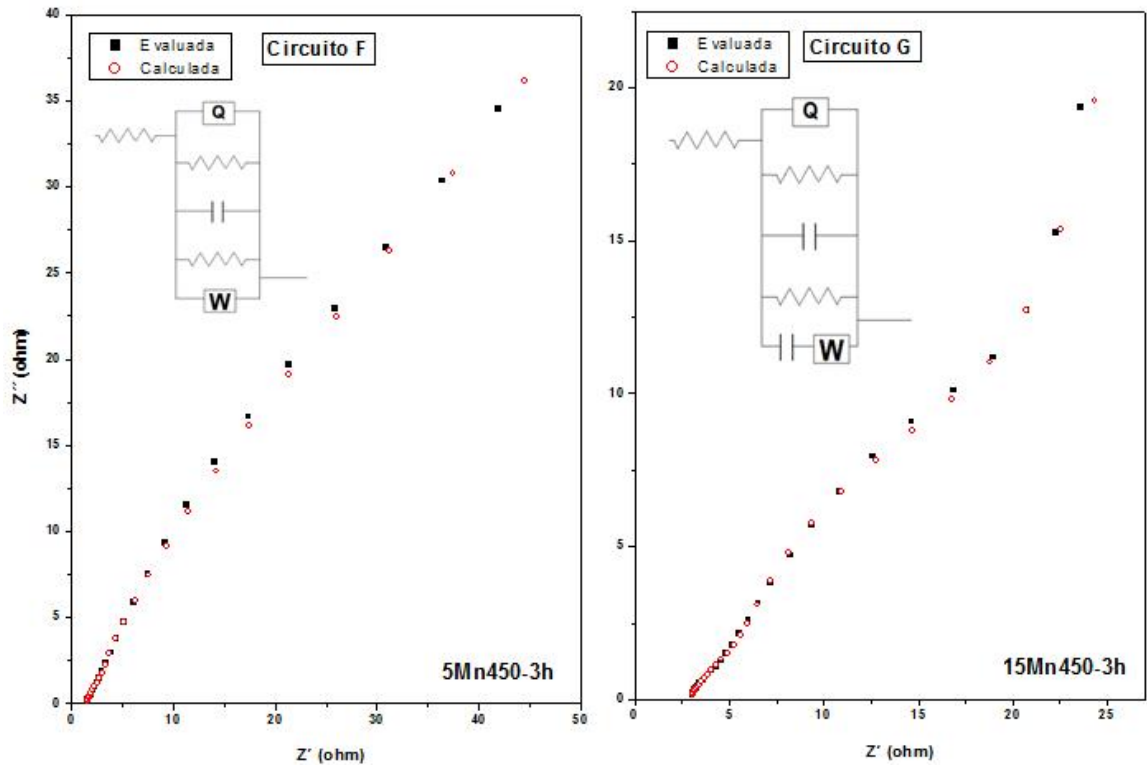


Figura 59. Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes F y G en el sistema Sn-Mn

El circuito H para la composición 25 % de óxido de manganeso presenta el mismo comportamiento que el circuito G pero para poros con una mayor longitud; en el caso de las composiciones 40 y 50 % de óxido de manganeso el comportamiento capacitivo cambia hacia uno más idealizado de almacenamiento de carga por formación de doble capa eléctrica, con poros similares a los encontrados en 25Cu450-3h pero formado solamente por elementos básicos RC, también es evidente la desaparición de los problemas difusionales en el material.

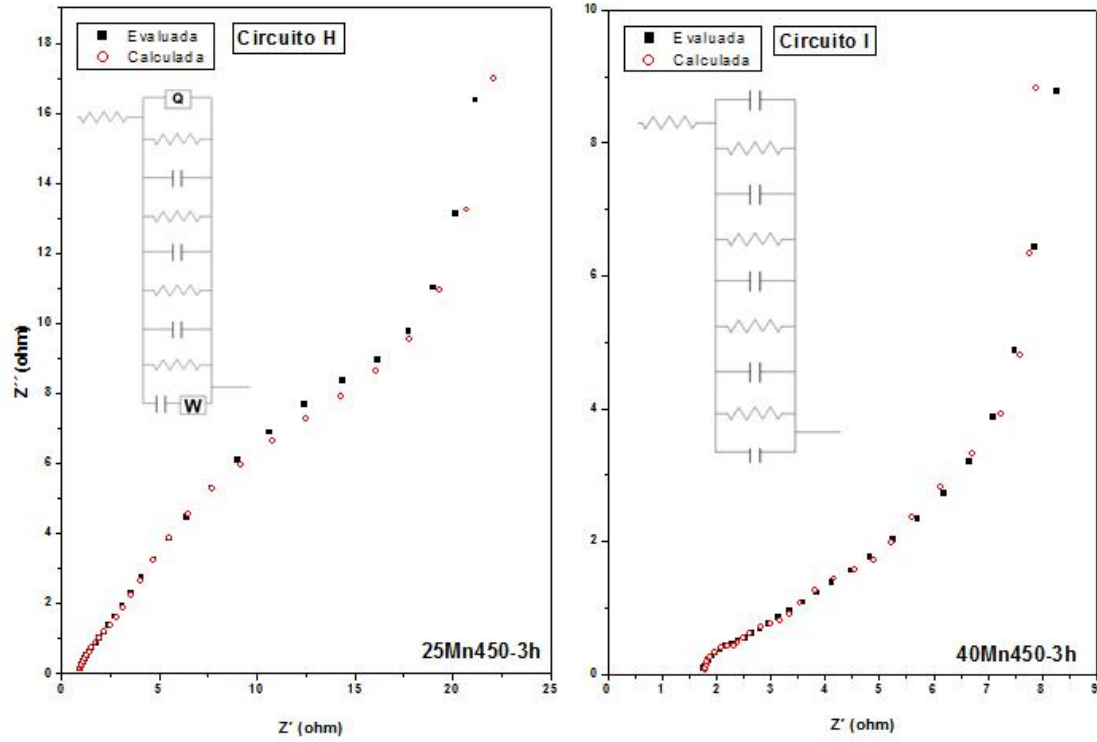


Figura 60. Modelado y ajuste de datos para los circuitos equivalentes H e I en el sistema Sn-Mn



## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1 Conclusiones

Se preparó óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) con estructura tetragonal llamada mineralógicamente casiterita, vía método Pechini clásico y calcinando a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas, también se prepararon 19 mezclas de óxidos de estaño con óxidos de Co, Cu y Mn obteniendo materiales con bajo contenido de carbón (menor a 1 %).

Todas las mezclas de óxidos sintetizadas presentaron solamente 2 fases cristalinas (caracterizadas mediante difracción de rayos X) a excepción del sistema Sn-Mn en el cual se presentan 3 fases. Las fases presentes en el sistema Sn-Co fueron  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con estructura tipo espinela. Se encontraron solamente las fases  $\text{SnO}_2$  y CuO (estructura monoclinica) en el sistema Sn-Cu. El sistema Sn-Mn presentó 3 fases  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y una fase

minoritaria  $Mn_2O_3$  la cual se debe a la atmósfera reductora generada durante la oxidación calcinación de la resina, esta fase puede ser oxidada si la muestra es calentada a 500 °C en atmosfera de aire.

Todos los sistemas presentan buena estabilidad térmica hasta 600 °C, con solamente pérdidas de humedad y remantes orgánicos y/o carbón cuyo contenido aumenta cuando se tienen áreas superficiales altas. El sistema Sn-Mn presentó un evento exotérmico debido a la oxidación de la fase más reducida ( $Mn_2O_3$ ) de óxido de manganeso a 500 °C. Esto puede ser utilizado como un pos-tratamiento para la eliminación de dicha fase.

Las morfologías de las partículas en las mezclas de óxidos no cambia considerablemente conforme se adiciona el óxido de M y está constituida por aglomerados gruesos de las partículas, en el caso del sistema Sn-Co se presenta una morfología de octaedros de  $Co_3O_4$  los cuales dependen de la presencia de iones cloruro en el medio.

El área superficial de las mezclas de óxidos solo se incrementó considerablemente en el sistema Sn-Co con un máximo de 20  $m^2/g$  en la composición 15Co450-3h debido a la introducción de partículas con morfología octaédricas que contribuyen al aumento del área superficial del sistema, sin embargo a composiciones superiores los octaedros de  $Co_3O_4$  forman aglomerados y partículas de mayor tamaño disminuyendo el área superficial y

disminuyendo la cantidad de mesoporos (con tamaño de 20 a 100 nm) formados.

El óxido de estaño sintetizado presentó capacitancias similares a las reportadas para este material sintetizado por diferentes medios y que corresponden a materiales en bulto (bulk), sin embargo solo el sistema Sn-Co en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M presentó capacitancias específicas superiores a el mejor sistema con  $\text{SnO}_2$  (17.8 F/g utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M como electrolito), esto se debe a que el sistema Sn-Co presentó el mayor área superficial.

El sistema Sn-Cu puede ser cargado-descargado rápidamente, necesitando solamente 96 segundos para el proceso completo en la composición 5Cu450-3h, esto se debe a la resistencia equivalente (0.6 ohm) y la caída óhmica (10 mV) bajas, lo que se traduce en una mejor conductividad del sistema, así como la evidencia de un almacenamiento de carga principalmente por formación de doble capa observado por la formación de una espira a baja frecuencia con un ángulo cercano a  $90^\circ$  en el diagrama de Nyquist.

El sistema Sn-Mn presenta problemas difusionales utilizando  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito, esto quedo evidenciado a través de la deformación de las voltametrías cíclicas a velocidades de barrido superiores a 10 mV/s, así como a la espira con ángulo cercano a  $45^\circ$  a baja y media frecuencia en el diagrama de Nyquist, la resistencia equivalente en este sistema (3 ohm) fue la más alta

que se evaluó. El almacenamiento de carga en el sistema Sn-Co es la suma de los mecanismos de formación de doble capa eléctrica y adsorción de protones en su superficie formando especies como  $-\text{SnOOH}$  reversibles lo cual se confirmó al evaluar el circuito equivalente utilizando elementos de fase constante (capacitancia difusa). Los materiales 5Cu450-3h y 15Co450-3h presentaron buena estabilidad del sistema durante el ciclado (1000 ciclos) sin un decaimiento en su capacitancia específica.

Los materiales sintetizados en este trabajo no presentaron un aumento considerable en sus propiedades electroquímicas al incrementar la composición del óxido de M añadido por lo que las composiciones superiores a 15 % y 5 % en el caso de los sistemas Sn-Co y Sn-Cu no presentan ninguna ventaja.

Los materiales 15Co450-3h y 5Cu450-3h podrían ser utilizados como electrodo en capacitores electroquímicos de baja capacitancia en dispositivos que no requieran la entrega de grandes cantidades de energía como podrían ser calculadoras, juguetes o flash de cámaras digitales ya que presentaron buena resistencia al ciclado y una entrega rápida de la carga almacenada.

## 4.2 Recomendaciones

A continuación se presenta una lista de recomendaciones para generar más información sobre los sistemas sintetizados y su comportamiento como electrodo en capacitores electroquímicos.

- Síntesis de los materiales utilizando el método de Pechini pero modificando el poliácido utilizado para generar una variación en la cadena del poliéster y la separación entre las partículas de óxido formada durante el proceso de calcinado.
- Evaluar los sistemas a diferentes temperaturas de calcinado y tiempos de calcinado
- Evaluar la capacitancia y la estabilidad de los sistemas variando las concentraciones del electrolito.
- Utilizar un electrolito-gel que contribuiría a la retención del electrolito evitando fugas en el sistema (aplicado en la construcción de un capacitor electroquímico)
- Evaluar la estabilidad de los electrodos frente el ciclado mayor a 1000 ciclos.

## Referencias

1. Simon P. Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater.* 2008. Vol. 7 845-854.
2. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. 1999 Kluwer.
3. Shi H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim. Acta.* 1996. 1633-1639.
4. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sources.* 1997. 1-14.
5. Shukla A. K., Sampath S., Vijayamohanan K. Electrocheical supercapacitors: energy storage beyond batteries. *Curr. Sci.* 2000. 1656-1661.
6. Prasad K. R., Miura N. Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 2004. 849-852.
7. Zhang H., Zhang M. Synthesis of CuO nanocrystalline and their application as electrode materials for capacitors. *Mat. Chem. Phys.* 2008. 184-187.
8. Zhang H., Feng J., Zhang M. Preparation of flower-like CuO by a simple chemical precipitation method and their application as electrode materials for capacitor. *Mat. Res. Bull.* 2008. 3221-3226.
9. Liu Y., Zhao W., Zhang X. Soft template synthesis of mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> composites for electrochemical capacitors. *Electrochem. Acta.* 2008. 3296-3304.

10. Shinde V. R., Mahadik S. B., Gujar T. P., Lokhande C. D. Supercapacitive cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) thin films by spray pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 2006. 7487-7492.
11. Gao Y., Chen S., Cao D., Wang G., Yin J. Electrochemical capacitance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires arrays supported on nickel foam. *J. Power Sources.* 2010. 1757-1760.
12. Wang B., Park J., Wang C., Ahn H., Wang G.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles embedded into graphene nanosheets: Preparation, characterization, and electrochemical properties for supercapacitors. *Electrochim. Acta.* 2010. 6812-6817.
13. Jiang H., Zhao T., Yan C., Ma J., Li C. Hydrothermal synthesis of novel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nano-octahedrons with enhanced supercapacitors performances. *Nanoscales.* 2010. 2195-2198.
14. Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. OUP-HARLA. México 1993.
15. <http://www.nfpa.org> Accesada 3 de octubre de 2011.
16. <http://www.sigmaaldrich.com> Accesada 3 de octubre de 2011.
17. Jalalzadeh-Azar Ali A. Renewal Resources for Hydrogen. Presented at the renewal hydrogen workshop, NHA hydrogen conference and expo. 2010.
18. [http://www.eia.gov/environment/emissions/ghg\\_report/index.cfm](http://www.eia.gov/environment/emissions/ghg_report/index.cfm) Accesada 23 de septiembre de 2011.
19. Ibarra T. S. Síntesis de nuevos líquidos iónicos base fosfonio para aplicación potencial en capacitores electroquímicos. *Tesis.* 2008.
20. Heather A., Conway B. E. Examination of the double-layer capacitance of an a high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs. *Electrochim. Acta.* 2006. 6510-6520.
21. Srinivasan V., Weidner J. W. Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation. *J. Power Sources.* 2002. 15-20.

22. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. 4889-4899.
23. Sikha G., Popov B. N. Performance optimization of a battery-capacitor hybrid system. *J. Power Sources*. 2004. 130-138.
24. Balducci A., Dugas R., Taberna P.L., Simon P., Plée D., Mastragostino M., Passerini S. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *J. Power Sources*. 2006. 922-927.
25. Wang H., Yoshio M., Thapa A.K., Nakamura H. From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors. *J. Power Sources*. 2007. 1497-1507.
26. Aida T., Murayama I., Yamada K., Morita M. Analyses of capacity loss and improvement of cycle performance for a high-voltage hybrid electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 2007. A798-804.
27. Fang B., Binder L. Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor. *Electrochim. Acta*. 2007 6916-6921.
28. Wang H., Yoshio M. Graphite, a suitable positive electrode material for high-energy electrochemical capacitors. *Electrochem. Commun.* 2006. 1481-1486.
29. Honda Y., Haramoto T., Takeshige M., Shiozaki H., Kitamura T., Ishikawa M. Aligned MWCNT sheet electrodes prepared by transfer methodology providing high-power capacitor performance. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. A106-110.
30. Katakabe T., Kaneko T., Watanabe M., Fukushima T., Aida T. Electric double-layer capacitors using bucky gels consisting of an ionic liquid and carbon nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* 2005. A1913-1916.
31. Xu B., Wu F., Chen S., Zhang C., Cao G., Yang Y. Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors. *Electrochim. Acta*. 2007. 4595-4598.



32. Sivakkumar S.R., Ko J.M., Kim D.Y., Kim B.C., Wallace G.G. Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO<sub>2</sub> composite electrodes for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta.* 2007. 7377-7385.
33. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science.* 2006. 1760-1763.
34. Huang J.S., Sumpter B.G., Meunier V. Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors. *Angew. Chem. Int.* 2008. 520-524.
35. Jayalakshmi M., K Balasubramanian. Simple capacitors to supercapacitors - an overview. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. 1196-1217.
36. Prasad K. R., Miura N. Electrochemically synthesized MnO<sub>2</sub>-based mixed oxides for high performance redox supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 2004. 1004-1008.
37. Cottineau T., Toupin M., Delahaye T., Brousse T., Bélanger D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Appl. Phys. A.* 2006. 599-606.
38. Xu M. W., Bao S. J., Li H. L. Synthesis and characterization of mesoporous nickel oxide for electrochemical capacitor. *J. Solid State Electrochem.* 2007. 372-377.
39. Reddy R. N., Reddy R. G. Sol-gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors. *J. Power Sources.* 2003. 330-337.
40. Rumyantseva M., Safonova O., Boulova M., Ryabova L., Gas'kov M. Dopants in nanocrystalline tin dioxide. *Russ. Chem. Bul. Int. Ed.* 2003. 1151-1171.
41. Prasad K. R., Miura N. Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 2004. 849-852.
42. Chang-zhou Y, Hui D., Bo G., Ling-hao S., Xiao-gang Z. High-voltage aqueous symmetric electrochemical capacitor based on Ru<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O electrodes in 1 M KOH. *J. Solid State Electrochem.* 2008. 1645-1652.

43. Sung-Woo H, Sang Hoon H. Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*. 2007. 451-459.
44. Wu N.L., Han C.Y., Kuo S.L. Enhanced performance of SnO<sub>2</sub> xerogel electrochemical capacitor prepared by novel crystallization process. *J. Power Sources*. 2002. 418-421.
45. Subramanian V., Burke W. W., Zhu H., Wei B., Novel microwave synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and its electrochemical properties. *J. Phys. Chem. C*. 2008. 4550-4556.
46. Shao Y., Tang D. Synthesis of nanocrystalline RuO<sub>2</sub>(60%)-SnO<sub>2</sub>(40%) powders by amorphous citrate route. *J. Wuhan Univ. Technol.* 2007. 626-629.
47. Wu M., Zhang L., Wang D., Xiao C., Zhang S. Cathodic deposition and characterization of tin oxide coatings on graphite for electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*. 2008. 669-674.
48. Selvan R. K., Perelshtein I., Perkas N., Gedanken A. Synthesis of hexagonal-shaped SnO<sub>2</sub> nanocrystals and SnO<sub>2</sub>@C nanocomposites for electrochemical redox supercapacitors. *J. Phys. Chem. C*. 2008. 1825-1830.
49. Hwang S. W., Hyun S. H. Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical capacitors. *J. Power Sources*. 2007. 451-459.
50. Jouhannaud J., Rossignol J., Stuerger D. Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis. *J. Solid State Chem*. 2008. 1439-1444.
51. Prasad K. R., Miura N. Electrochemically synthesized MnO<sub>2</sub>-based mixed oxides for high performance redox supercapacitors. *Electrochem. Commun.* 2004. 1004-1008.
52. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*. 2000. 2483-2498.

53. Ohno H. Electrochemical aspects of ionic liquids. WILEY-INTERSCIENCE. USA 2005.
54. Wasserscheid P., Welton T. Ionic liquids in synthesis. WILEY-VCH. Alemania 2003.
55. Handy S. Room temperature ionic liquids: Different classes and physical properties. *Current Organic Chemistry*. 2005. 959-988.
56. Jampani P., Manivannan A., Prashant N., Kumta N. Advancing the supercapacitor materials and technology frontier for improving power quality. *Electrochem. Soc. Interface*. 2010. 57-62.
57. Wu H. Lei J. H., Chen Y. X., Sun Y. B., Yuan Q. H. The Mechanism of sol-gel synthesis of normal spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with chelation of citric acid. *J. Wuhan Univ. Technol.* 2002. 21-24.
58. Bluthardt C., Fink., C. Flick K., Hagemeyer A., Schlichter M., Volpe A. Aqueous synthesis of high surface area metal oxides. *Catal. Today*. 2008. 132-143.
59. Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J. Recent Advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem Rev.* 2004. 3893-3946.
60. Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology. Processing, characterization and application. Volumen I. *Kluwer academic publisher*.
61. Skoog D., Holler J., Nieman T. Principios de análisis instrumental. McGrawHill. 2001.
62. Luca V. Comparison of size-dependent structural and electronic properties of anatase and rutile nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2009. 6367-6383.
63. <http://www.iesmat.com/img/Productos-QCGeneral/DOCUMENTACION/SURFACE%20AREA%20ANALYSIS%20101.pdf>. Accesado 5 de mayo de 2011. [www.quantachrome.com](http://www.quantachrome.com) Quantachrome Instruments Primer Series.
64. VoB S., Nigmatoulline V., Bele M., Pejovnik S., Besenhard J.O. A method of manufacturing highly conductive composite materials by coating

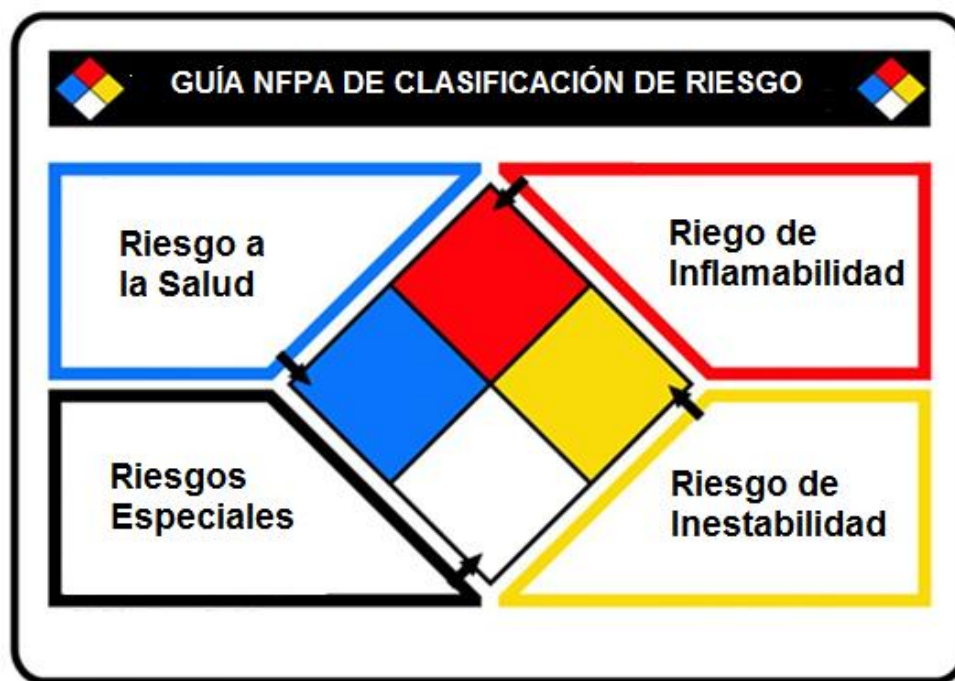
- surfaces of nonconductors with fine particulate conductive substances. *Monatshefte für Chemie*. 2001. 487-497.
65. Orazem M. E., Tribollet B., Electrochemical impedance spectroscopy. WILEY. 2008.
66. Ramos K. Obtención de tetróxido de trimanganeso (Hausmanita) y sulfato de potasio a partir de residuos de laboratorio. *Avances en Química*. 2009. 45-52.
67. Wang X., Yu L., Wu., X.L., Yuan F., Guo Y.G., Ma Y., Yao J. Synthesis of single-crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  octahedral cages with tunable surface aperture and their lithium storage properties. *J. Phys. Chem C*. 2009. 15553-15558.
68. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. *Chem. Mater*. 2002. 3946-3952.
69. Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill. 2002.
70. Hu C.C., Chang K.H., Wang C.C. Two-step hydrothermal synthesis of Ru-Sn oxide composites for electrochemical supercapacitors. *Electrochim. Acta*. 2007. 4411-4418.
71. Wu N.L. Nanocrystalline oxide supercapacitors. *Mat. Chem. Phys*. 2002. 6-11.
72. Kuo S.L., Wu N.L. Composite supercapacitor containing tin oxide and electroplated ruthenium oxide. *Electrochem Solid State Lett*. 2003. A85-A87.
73. Channu V.S.R., Holze R., Wicker S.A. Walker E.H., Williams Q.L., Kalluru R.R. Synthesis and characterization of  $(\text{Ru-Sn})\text{O}_2$  nanoparticles for supercapacitors. *Mat. Sci. App*. 2011. 1175-1179.
74. Rao M.M., Jayalakshmi M., Reddy B.R., Madhavendra S.S., Kantam M.L. Recognizing nano SnO as an electrode material for electrochemical double layer capacitor. *Chem Lett*. 2005. 712.
75. Jayalakshmi M., Balasubramanian K. Hydrothermal Synthesis of  $\text{CuO-SnO}_2$  and  $\text{CuO-SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mixed oxides and their electrochemical

- caracterización in neutral electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009. 571-581.
76. Lokhande C.D., Dubal D.P., Joo Oh-Shim, Metal oxide thin film based supercapacitors. *Curr. App. Phys.* 2011. 255-270.
77. Athouël L., Moser F., Dugas R., Crosnier O., Bélanger D., Brousse T. Variation of the MnO<sub>2</sub> birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. *J. Phys. Chem. C.* 2008. 7270-7277.
78. Yan J. Khoo E., Sumboja A., Lee P.S. Facile coating of manganese oxide on tin oxide nanowires with high-performance capacitive behavior. *Acsnano.* 2010. 4247-4255.
79. Zhang L.L., Wei T., Wang W., Zhao X.S. Manganese oxide-carbon composite as supercapacitor electrode materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2009. 260-267.
80. Cueto G.L.F. Estudio de la naturaleza de la interacción electroquímica del CO<sub>2</sub> con superficies semiconductoras mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Tesis. 2007.
81. De Levie. On porous electrodes in electrolyte solutions. *Electrochim. Acta.* 1963. 751-780.
82. De Levie. On porous electrodes in electrolyte solutions - IV. *Electrochim. Acta.* 1964. 1231-1245.
83. De Levie. The influence of surface Roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochim. Acta.* 1965. 113-130.
84. Bisquert J., Belmonte-García G., Fabregat-Santiago F., Ferriols N.S., Bogdanoff P., Pereira E.C. Doubling exponent models for analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> nanoporous in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B.* 2000. 287-292.

# APÉNDICES

## APÉNDICE A

## CLASIFICACIÓN NFPA Y HOJAS DE SEGURIDAD DE LOS ÓXIDOS SINTETIZADOS (VERSIÓN EN IDIOMA INGLES).

**Riesgo a la Salud**

4 = Puede ser letal

3 = Puede causar daños serios o permanentes

2 = Puede causar incapacitación temporal o daños residuales

1 = Puede causar irritación significativa

0 = Sin riesgo

**Riesgo de Inflamabilidad**

4 = Vaporizará y arderá rápidamente a temperaturas normales

3 = Puede hacer ignición bajo casi todas las temperaturas

2 = Para arder necesita ser calentado a temperaturas superiores a la ambiente

1 = Necesita ser precalentado para que ocurra ignición

0 = No arde

**Riesgo de Inestabilidad**

- 4 = Puede explotar a temperatura y presiones normales
- 3 = Puede explotar con alta temperatura o chispa eléctrica
- 2 = Cambio químico violento a temperaturas o presiones elevadas
- 1 = Normalmente estable. Altas temperaturas lo tornan inestable
- 0 = Estable

**Riesgos Especiales**

- ALK = Alcalino
- ACID = Ácido
- COR = Corrosivo
- OX = Oxidante
- W** = No usar agua

Para especificaciones completas consultar el estándar de la NFPA 704, página web: <http://www.nfpa.org>.

Las hojas de seguridad que se presentan a continuación fueron obtenidas de la página web de sigma-aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com>) y se encuentran en su versión en idioma inglés.



**SIGMA-ALDRICH****Material Safety Data Sheet**Version 3.0  
Revision Date 06/29/2009  
Print Date 09/30/2011**1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION**

Product name : Ruthenium(IV) oxide

Product Number : 63048  
Brand : Riedel

Company : Sigma-Aldrich Quimica, S.A. de C.V.  
Parque Industrial Toluca 2000  
Calle 6 Norte No. 107  
50200 TOLUCA  
MEXICO

Telephone : +52 (0)1-800-007-5300  
Fax : +52 (0)1-800-712-9920  
Emergency Phone # :

**2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS**

Synonyms : Ruthenium dioxide

Formula :  $O_2Ru$

Molecular Weight : 133.07 g/mol

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Concentration
<b>Ruthenium (IV) oxide</b>			
12036-10-1	234-840-6	-	-

**3. HAZARDS IDENTIFICATION****Emergency Overview**

**OSHA Hazards**  
Irritant

**HMIS Classification**

Health Hazard: 2  
Flammability: 0  
Physical hazards: 0

**NFPA Rating**

Health Hazard: 2  
Fire: 0  
Reactivity Hazard: 0

**Potential Health Effects**

**Inhalation** : May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.  
**Skin** : May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.  
**Eyes** : Causes eye irritation.

Riedel - 63048

Sigma-Aldrich Corporation  
www.sigmaaldrich.com

Page 1 of 5

<b>Ingestion</b>	May be harmful if swallowed.
<b>4. FIRST AID MEASURES</b>	
<p><b>General advice</b> Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.</p> <p><b>If inhaled</b> If breathed in, move person into fresh air. If not breathing give artificial respiration. Consult a physician.</p> <p><b>In case of skin contact</b> Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.</p> <p><b>In case of eye contact</b> Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.</p> <p><b>If swallowed</b> Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.</p>	
<b>5. FIRE-FIGHTING MEASURES</b>	
<p><b>Flammable properties</b> Flash point not applicable Ignition temperature no data available</p> <p><b>Suitable extinguishing media</b> Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.</p> <p><b>Special protective equipment for fire-fighters</b> Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.</p>	
<b>6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES</b>	
<p><b>Personal precautions</b> Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing dust. Ensure adequate ventilation.</p> <p><b>Environmental precautions</b> Do not let product enter drains.</p> <p><b>Methods for cleaning up</b> Pick up and arrange disposal without creating dust. Keep in suitable, closed containers for disposal.</p>	
<b>7. HANDLING AND STORAGE</b>	
<p><b>Handling</b> Avoid contact with skin and eyes. Avoid formation of dust and aerosols. Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Normal measures for preventive fire protection.</p> <p><b>Storage</b> Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place. Keep in a dry place.</p>	
Riedel - 83048	Sigma-Aldrich Corporation www.sigmaaldrich.com
Page 2 of 5	

**8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**

Contains no substances with occupational exposure limit values.

**Personal protective equipment****Respiratory protection**

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a dust mask type N95 (US) or type P1 (EN 143) respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

**Hand protection**

Handle with gloves.

**Eye protection**

Safety glasses with side-shields conforming to EN166

**Skin and body protection**

Choose body protection according to the amount and concentration of the dangerous substance at the work place.

**Hygiene measures**

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

**9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES****Appearance**

Form powder

**Safety data**

pH	no data available
Melting point	no data available
Boiling point	no data available
Flash point	not applicable
Ignition temperature	no data available
Lower explosion limit	no data available
Upper explosion limit	no data available
Density	8.97 g/mL at 25 °C (77 °F)
Water solubility	no data available

**10. STABILITY AND REACTIVITY****Storage stability**

Stable under recommended storage conditions.

**Conditions to avoid**

Avoid moisture.

**Materials to avoid**

Strong oxidizing agents Strong oxidizing agents

**Hazardous decomposition products**

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Ruthenium oxide

<p><b>11. TOXICOLOGICAL INFORMATION</b></p> <p><b>Acute toxicity</b>  LD50 Oral - rat - 4,580 mg/kg  Remarks: Behavioral:Somnolence (general depressed activity). Behavioral:Change in motor activity (specific assay). Behavioral:Ataxia.</p> <p><b>Irritation and corrosion</b>  no data available</p> <p><b>Sensitisation</b>  no data available</p> <p><b>Chronic exposure</b></p> <p>IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.</p> <p>ACGIH: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by ACGIH.</p> <p>NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.</p> <p>OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.</p> <p><b>Signs and Symptoms of Exposure</b>  To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.</p> <p><b>Potential Health Effects</b></p> <table> <tr> <td><b>Inhalation</b></td> <td>May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.</td> </tr> <tr> <td><b>Skin</b></td> <td>May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.</td> </tr> <tr> <td><b>Eyes</b></td> <td>Causes eye irritation.</td> </tr> <tr> <td><b>Ingestion</b></td> <td>May be harmful if swallowed.</td> </tr> </table> <p><b>Additional Information</b>  RTECS: VM2654000</p>			<b>Inhalation</b>	May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.	<b>Skin</b>	May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.	<b>Eyes</b>	Causes eye irritation.	<b>Ingestion</b>	May be harmful if swallowed.
<b>Inhalation</b>	May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.									
<b>Skin</b>	May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.									
<b>Eyes</b>	Causes eye irritation.									
<b>Ingestion</b>	May be harmful if swallowed.									
<p><b>12. ECOLOGICAL INFORMATION</b></p> <p><b>Elimination information (persistence and degradability)</b>  no data available</p> <p><b>Ecotoxicity effects</b>  no data available</p> <p><b>Further information on ecology</b>  no data available</p>										
<p><b>13. DISPOSAL CONSIDERATIONS</b></p> <p><b>Product</b>  Observe all federal, state, and local environmental regulations. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material.</p>										
Riedel - 83048	Sigma-Aldrich Corporation www.sigmaaldrich.com	Page 4 of 5								

<p><b>Contaminated packaging</b> Dispose of as unused product.</p>								
<p><b>14. TRANSPORT INFORMATION</b></p> <p><b>DOT (US)</b> Not dangerous goods</p> <p><b>IMDG</b> Not dangerous goods</p> <p><b>IATA</b> Not dangerous goods</p>								
<p><b>15. REGULATORY INFORMATION</b></p> <p><b>OSHA Hazards</b> Irritant</p> <p><b>DSL Status</b> All components of this product are on the Canadian DSL list.</p> <p><b>SARA 302 Components</b> SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302.</p> <p><b>SARA 313 Components</b> SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.</p> <p><b>SARA 311/312 Hazards</b> Acute Health Hazard</p> <p><b>Massachusetts Right To Know Components</b> No components are subject to the Massachusetts Right to Know Act.</p> <p><b>Pennsylvania Right To Know Components</b></p> <table border="0"> <tr> <td>Ruthenium (IV) oxide</td> <td>CAS-No. 12036-10-1</td> <td>Revision Date</td> </tr> </table> <p><b>New Jersey Right To Know Components</b></p> <table border="0"> <tr> <td>Ruthenium (IV) oxide</td> <td>CAS-No. 12036-10-1</td> <td>Revision Date</td> </tr> </table> <p><b>California Prop. 65 Components</b> This product does not contain any chemicals known to State of California to cause cancer, birth, or any other reproductive defects.</p>			Ruthenium (IV) oxide	CAS-No. 12036-10-1	Revision Date	Ruthenium (IV) oxide	CAS-No. 12036-10-1	Revision Date
Ruthenium (IV) oxide	CAS-No. 12036-10-1	Revision Date						
Ruthenium (IV) oxide	CAS-No. 12036-10-1	Revision Date						
<p><b>16. OTHER INFORMATION</b></p> <p><b>Further information</b> Copyright 2009 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.</p>								
Riedel - 83048	Sigma-Aldrich Corporation www.sigmaaldrich.com	Page 5 of 5						

**SIGMA-ALDRICH**[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)**Material Safety Data Sheet**Version 4.0  
Revision Date 07/24/2010  
Print Date 09/30/2011**1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION**

Product name : Tin(IV) oxide

Product Number : 204714  
Brand : Aldrich

Company : Sigma-Aldrich Quimica, S.A. de C.V.  
Parque Industrial Toluca 2000  
Calle 6 Norte No. 107  
50200 TOLUCA  
MEXICO

Telephone : +52 (0)1-800-007-5300  
Fax : +52 (0)1-800-712-9920  
Emergency Phone # :

**2. HAZARDS IDENTIFICATION****Emergency Overview**

**OSHA Hazards**  
Target Organ Effect

**Target Organs**

Lungs

**HMIS Classification**

Health hazard: 0  
Chronic Health Hazard: \*  
Flammability: 0  
Physical hazards: 0

**NFPA Rating**

Health hazard: 0  
Fire: 0  
Reactivity Hazard: 0

**Potential Health Effects**

**Inhalation** May be harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation.  
**Skin** May be harmful if absorbed through skin. May cause skin irritation.  
**Eyes** May cause eye irritation.  
**Ingestion** May be harmful if swallowed.

**3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS**

Synonyms : Stannic oxide

Formula : O<sub>2</sub>Sn  
Molecular Weight : 150.71 g/mol

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Concentration
Tin(IV) oxide			
18282-10-5	242-159-0	-	-

---

#### 4. FIRST AID MEASURES

**If inhaled**

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing give artificial respiration

**In case of skin contact**

Wash off with soap and plenty of water.

**In case of eye contact**

Flush eyes with water as a precaution.

**If swallowed**

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water.

---

#### 5. FIRE-FIGHTING MEASURES

**Suitable extinguishing media**

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

**Special protective equipment for fire-fighters**

Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

---

#### 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

**Personal precautions**

Avoid dust formation.

**Environmental precautions**

Do not let product enter drains.

**Methods and materials for containment and cleaning up**

Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.

---

#### 7. HANDLING AND STORAGE

**Precautions for safe handling**

Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Normal measures for preventive fire protection.

**Conditions for safe storage**

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

Keep in a dry place.

---

#### 8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Contains no substances with occupational exposure limit values.

**Personal protective equipment****Respiratory protection**

Respiratory protection is not required. Where protection from nuisance levels of dusts are desired, use type N95 (US) or type P1 (EN 143) dust masks. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

**Hand protection**

For prolonged or repeated contact use protective gloves.

**Eye protection**

Safety glasses

**Hygiene measures**

General industrial hygiene practice.

---

#### 9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

**Appearance**

Form powder

Colour white

**Safety data**

pH	no data available
Melting point	1,830 °C (2,966 °F)
Boiling point	1,800 - 1,900 °C (3,272 - 3,452 °F) at 1,013 hPa (760 mmHg)
Flash point	not applicable
Ignition temperature	no data available
Lower explosion limit	no data available
Upper explosion limit	no data available
Density	6.95 g/mL at 25 °C (77 °F)
Water solubility	insoluble

**10. STABILITY AND REACTIVITY****Chemical stability**

Stable under recommended storage conditions.

**Conditions to avoid**

no data available

**Materials to avoid**

Strong oxidizing agents, Strong acids, Magnesium, Aluminum, Potassium, Sodium/sodium oxides

**Hazardous decomposition products**

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Tin/tin oxides

**11. TOXICOLOGICAL INFORMATION****Acute toxicity**

LD50 Oral - rat - > 20,000 mg/kg

**Skin corrosion/irritation**

no data available

**Serious eye damage/eye irritation**

no data available

**Respiratory or skin sensitization**

no data available

**Germ cell mutagenicity**

no data available

**Carcinogenicity**

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

ACGIH: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by ACGIH.

NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.

OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.

**Reproductive toxicity**

no data available

**Specific target organ toxicity - single exposure (Globally Harmonized System)**

no data available

**Specific target organ toxicity - repeated exposure (Globally Harmonized System)**

no data available



**Aspiration hazard**

no data available

**Potential health effects**

<b>Inhalation</b>	May be harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation.
<b>Ingestion</b>	May be harmful if swallowed.
<b>Skin</b>	May be harmful if absorbed through skin. May cause skin irritation.
<b>Eyes</b>	May cause eye irritation.

**Signs and Symptoms of Exposure**

Inorganic tin salts are poorly absorbed into the body. When parenterally administered tin salts are highly toxic. Tin oxide inhaled as a dust or fume leads to a benign pneumoconiosis with no sign of interference with pulmonary function. Deposited dust appears nodular with the particles being mostly extracellular. No necrosis, foreign-body giant-cell reaction, or collagen formation has been seen. Tin salts that have gained access to the blood stream are highly toxic and produce neurologic damage and paralysis. With most common tin salts, the toxicity profile is complicated by hydrolysis in body fluids producing unphysiologic pH values. The reported symptoms of hyperemia, vascular changes with bleeding in the central nervous system, liver, heart, and other organs may be due to tin itself or to the unphysiological pH changes. Ingestion produces vomiting due to the gastric irritation from the activity and astringency of tin compounds. Injection of inorganic tin salts produces diarrhea, muscle paralysis, and twitching.

**Additional Information**

RTECS: XQ4000000

**12. ECOLOGICAL INFORMATION****Toxicity**

no data available

**Persistence and degradability**

no data available

**Bioaccumulative potential**

no data available

**Mobility in soil**

no data available

**PBT and vPvB assessment**

no data available

**Other adverse effects**

no data available

**13. DISPOSAL CONSIDERATIONS****Product**

Observe all federal, state, and local environmental regulations.

**Contaminated packaging**

Dispose of as unused product.

**14. TRANSPORT INFORMATION****DOT (US)**

Not dangerous goods

**IMDG**

Not dangerous goods

**IATA**

Not dangerous goods

**15. REGULATORY INFORMATION****OSHA Hazards**

Target Organ Effect

**DSL Status**

All components of this product are on the Canadian DSL list.

**SARA 302 Components**

SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302.

**SARA 313 Components**

SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

**SARA 311/312 Hazards**

Chronic Health Hazard

**Massachusetts Right To Know Components**

No components are subject to the Massachusetts Right to Know Act.

**Pennsylvania Right To Know Components**

	CAS-No.	Revision Date
Tin(IV) oxide	18282-10-5	2007-03-01

**New Jersey Right To Know Components**

	CAS-No.	Revision Date
Tin(IV) oxide	18282-10-5	2007-03-01

**California Prop. 65 Components**

This product does not contain any chemicals known to State of California to cause cancer, birth defects, or any other reproductive harm.

---

**16. OTHER INFORMATION****Further information**

Copyright 2010 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

---

**SIGMA-ALDRICH**[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)**Material Safety Data Sheet**Version 4.1  
Revision Date 09/02/2010  
Print Date 09/30/2011**1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION**

Product name : Copper(II) oxide

Product Number : 203130  
Brand : Aldrich

Company : Sigma-Aldrich Quimica, S.A. de C.V.  
Parque Industrial Toluca 2000  
Calle 6 Norte No. 107  
50200 TOLUCA  
MEXICO

Telephone : +52 (0)1-800-007-5300  
Fax : +52 (0)1-800-712-9920  
Emergency Phone # :

**2. HAZARDS IDENTIFICATION****Emergency Overview****OSHA Hazards**

Toxic by ingestion

**GHS Label elements, including precautionary statements**

Pictogram



Signal word : Warning

Hazard statement(s)

H302 : Harmful if swallowed.

H410 : Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statement(s)

P273 : Avoid release to the environment.

P501 : Dispose of contents/ container to an approved waste disposal plant.

**HMIS Classification**

Health hazard: 2

Flammability: 0

Physical hazards: 0

**NFPA Rating**

Health hazard: 2

Fire: 0

Reactivity Hazard: 0

**Potential Health Effects**

Inhalation : May be harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation.

Skin : May be harmful if absorbed through skin. May cause skin irritation.

Eyes : May cause eye irritation.

Ingestion : Toxic if swallowed.

**3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS**

Synonyms : Cupric oxide

Formula : CuO  
 Molecular Weight : 79.55 g/mol

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Concentration
<b>Copper oxide</b>			
1317-38-0	215-269-1	-	-

---

#### 4. FIRST AID MEASURES

**General advice**

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.

**If inhaled**

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.

**In case of skin contact**

Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

**In case of eye contact**

Flush eyes with water as a precaution.

**If swallowed**

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

---

#### 5. FIRE-FIGHTING MEASURES

**Suitable extinguishing media**

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

**Special protective equipment for fire-fighters**

Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

---

#### 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

**Personal precautions**

Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing vapors, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Avoid breathing dust.

**Environmental precautions**

Prevent further leakage or spillage if safe to do so. Do not let product enter drains. Discharge into the environment must be avoided.

**Methods and materials for containment and cleaning up**

Pick up and arrange disposal without creating dust. Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.

---

#### 7. HANDLING AND STORAGE

**Precautions for safe handling**

Avoid contact with skin and eyes. Avoid formation of dust and aerosols. Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Normal measures for preventive fire protection.

**Conditions for safe storage**

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

Keep in a dry place.

## 8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Contains no substances with occupational exposure limit values.

### Personal protective equipment

#### Respiratory protection

For nuisance exposures use type P95 (US) or type P1 (EU EN 143) particle respirator. For higher level protection use type OV/AG/P99 (US) or type ABEK-P2 (EU EN 143) respirator cartridges. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

#### Hand protection

Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

#### Eye protection

Safety glasses with side-shields conforming to EN166 Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

#### Skin and body protection

Complete suit protecting against chemicals. The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

#### Hygiene measures

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

## 9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

### Appearance

Form	powder
Colour	black

### Safety data

pH	no data available
Melting point	1,336 °C (2,437 °F)
Boiling point	no data available
Flash point	not applicable
Ignition temperature	no data available
Lower explosion limit	no data available
Upper explosion limit	no data available
Density	6.320 g/cm <sup>3</sup>
Water solubility	no data available

## 10. STABILITY AND REACTIVITY

### Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

### Conditions to avoid

no data available

### Materials to avoid

Reducing agents, Hydrogen sulfide gas, Aluminum, Alkali metals, Powdered metals

### Hazardous decomposition products

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Copper oxides

## 11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

**Acute toxicity**

LD50 Oral - rat - 470 mg/kg

**Skin corrosion/irritation**

no data available

**Serious eye damage/eye irritation**

no data available

**Respiratory or skin sensitization**

no data available

**Germ cell mutagenicity**

no data available

**Carcinogenicity**

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

ACGIH: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by ACGIH.

NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.

OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.

**Reproductive toxicity**

no data available

**Specific target organ toxicity - single exposure (Globally Harmonized System)**

no data available

**Specific target organ toxicity - repeated exposure (Globally Harmonized System)**

no data available

**Aspiration hazard**

no data available

**Potential health effects**

<b>Inhalation</b>	May be harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation.
<b>Ingestion</b>	Toxic if swallowed.
<b>Skin</b>	May be harmful if absorbed through skin. May cause skin irritation.
<b>Eyes</b>	May cause eye irritation.

**Signs and Symptoms of Exposure**

Symptoms of systemic copper poisoning may include: capillary damage, headache, cold sweat, weak pulse, and kidney and liver damage, central nervous system excitation followed by depression, jaundice, convulsions, paralysis, and coma. Death may occur from shock or renal failure. Chronic copper poisoning is typified by hepatic cirrhosis, brain damage and demyelination, kidney defects, and copper deposition in the cornea as exemplified by humans with Wilson's disease. It has also been reported that copper poisoning has lead to hemolytic anemia and accelerates arteriosclerosis. To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

**Additional Information**

RTECS: GL7900000

**12. ECOLOGICAL INFORMATION****Toxicity**

Toxicity to fish	LC50 - <i>Oncorhynchus mykiss</i> (rainbow trout) - 25.4 mg/l - 96 h
Toxicity to daphnia and other aquatic invertebrates.	EC50 - <i>Daphnia magna</i> (Water flea) - 0.011 - 0.039 mg/l - 48 h

**Persistence and degradability**

The methods for determining the biological degradability are not applicable to inorganic substances.

**Bioaccumulative potential**

no data available

**Mobility in soil**

no data available

**PBT and vPvB assessment**

no data available

**Other adverse effects**

An environmental hazard cannot be excluded in the event of unprofessional handling or disposal.

Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

**13. DISPOSAL CONSIDERATIONS****Product**

Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material. Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber.

**Contaminated packaging**

Dispose of as unused product.

**14. TRANSPORT INFORMATION****DOT (US)**

Not dangerous goods

**IMDG**

UN-Number: 3077 Class: 9 Packing group: III EMS-No: F-A, S-F

Proper shipping name: ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCE, SOLID, N.O.S. (Copper oxide)

Marine pollutant: Marine pollutant

**IATA**

UN-Number: 3077 Class: 9 Packing group: III

Proper shipping name: Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s. (Copper oxide)

**Further information**

EHS-Mark required (ADR 2.2.9.1.10, IMDG code 2.10.3) for single packagings and combination packagings containing inner packagings with Dangerous Goods &gt; 5L for liquids or &gt; 5kg for solids.

**15. REGULATORY INFORMATION****OSHA Hazards**

Toxic by ingestion

**DSL Status**

All components of this product are on the Canadian DSL list.

**SARA 302 Components**

SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302.

**SARA 313 Components**

SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

**SARA 311/312 Hazards**

Acute Health Hazard

**Massachusetts Right To Know Components**

No components are subject to the Massachusetts Right to Know Act.

**Pennsylvania Right To Know Components**

Copper oxide

CAS-No:  
1317-38-0

Revision Date

**New Jersey Right To Know Components**

Copper oxide

CAS-No.  
1317-38-0

Revision Date

**California Prop. 65 Components**

This product does not contain any chemicals known to State of California to cause cancer, birth defects, or any other reproductive harm.

---

**16. OTHER INFORMATION****Further information**

Copyright 2010 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

---



**SIGMA-ALDRICH**[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)**Material Safety Data Sheet**Version 4.0  
Revision Date 03/13/2010  
Print Date 09/30/2011**1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION**

Product name : Cobalt(II,III) oxide

Product Number : 203114  
Brand : Aldrich

Company : Sigma-Aldrich Quimica, S.A. de C.V.  
Parque Industrial Toluca 2000  
Calle 6 Norte No. 107  
50200 TOLUCA  
MEXICO

Telephone : +52 (0)1-800-007-5300  
Fax : +52 (0)1-800-712-9920  
Emergency Phone # :

**2. HAZARDS IDENTIFICATION****Emergency Overview****OSHA Hazards**

Target Organ Effect, Skin sensitiser

**Target Organs**

Lungs, Connective tissue.

**GHS Label elements, including precautionary statements**

Pictogram



Signal word

Warning

Hazard statement(s)

H313 May be harmful in contact with skin.  
H317 May cause an allergic skin reaction.  
H351 Suspected of causing cancer.  
H402 Harmful to aquatic life.

Precautionary statement(s)

P280 Wear protective gloves.

**HMIS Classification**

Health hazard: 2  
Chronic Health Hazard: \*  
Flammability: 0  
Physical hazards: 0

**NFPA Rating**

Health hazard: 2  
Fire: 0  
Reactivity Hazard: 0

**Potential Health Effects**

**Inhalation** May be harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation.  
**Skin** May be harmful if absorbed through skin. May cause skin irritation.  
**Eyes** May cause eye irritation.  
**Ingestion** May be harmful if swallowed.

**3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS**

Formula :  $\text{Co}_3\text{O}_4$   
 Molecular Weight : 240.8 g/mol

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Concentration
<b>Tricobalt tetraoxide</b>			
1308-06-1	215-157-2	-	-

**4. FIRST AID MEASURES****General advice**

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.

**If inhaled**

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing give artificial respiration. Consult a physician.

**In case of skin contact**

Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

**In case of eye contact**

Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

**If swallowed**

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

**5. FIRE-FIGHTING MEASURES****Suitable extinguishing media**

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

**Special protective equipment for fire-fighters**

Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

**6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES****Personal precautions**

Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing dust. Ensure adequate ventilation.

**Environmental precautions**

Do not let product enter drains.

**Methods and materials for containment and cleaning up**

Pick up and arrange disposal without creating dust. Keep in suitable, closed containers for disposal.

**7. HANDLING AND STORAGE****Precautions for safe handling**

Avoid formation of dust and aerosols.

Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Normal measures for preventive fire protection.

**Conditions for safe storage**

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

hygroscopic Keep in a dry place.

**8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**

Contains no substances with occupational exposure limit values.

**Personal protective equipment****Respiratory protection**

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a full-face particle respirator type N100 (US) or type P3 (EN 143) respirator cartridges as a backup to engineering controls. If the respirator is the sole means of protection, use a full-face supplied air respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

**Hand protection**

Handle with gloves.

**Eye protection**

Face shield and safety glasses

**Skin and body protection**

Choose body protection according to the amount and concentration of the dangerous substance at the work place.

**Hygiene measures**

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

**9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES****Appearance**

Form powder

**Safety data**

pH	no data available
Melting point	895 °C (1,643 °F) - dec.
Boiling point	no data available
Flash point	not applicable
Ignition temperature	no data available
Lower explosion limit	no data available
Upper explosion limit	no data available
Density	6.11 g/mL at 25 °C (77 °F)
Water solubility	insoluble

**10. STABILITY AND REACTIVITY****Chemical stability**

Stable under recommended storage conditions.

**Conditions to avoid**

Avoid moisture.

**Materials to avoid**

Reducing agents

**Hazardous decomposition products**

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Cobalt/cobalt oxides

**Thermal decomposition**

> 900 °C

**11. TOXICOLOGICAL INFORMATION**

**Acute toxicity**

LD50 Oral - rat - > 5,000 mg/kg

Remarks: Nutritional and Gross Metabolic: Weight loss or decreased weight gain.

LC50 Inhalation - rat - 4 h - >4830 ppm

LD50 Dermal - rat - >2,000 mg/kg

**Skin corrosion/irritation**

Skin - rat - No skin irritation

**Serious eye damage/eye irritation**

no data available

**Respiratory or skin sensitization**

May cause allergic skin reaction.

**Germ cell mutagenicity**

no data available

**Carcinogenicity**

This product is or contains a component that has been reported to be possibly carcinogenic based on its IARC, ACGIH, NTP, or EPA classification.

Limited evidence of carcinogenicity in animal studies

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

ACGIH: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by ACGIH.

NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.

OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.

**Reproductive toxicity**

no data available

**Specific target organ toxicity - single exposure (GHS)**

no data available

**Specific target organ toxicity - repeated exposure (GHS)**

no data available

**Aspiration hazard**

no data available

**Potential health effects**

<b>Inhalation</b>	May be harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation.
<b>Ingestion</b>	May be harmful if swallowed.
<b>Skin</b>	May be harmful if absorbed through skin. May cause skin irritation.
<b>Eyes</b>	May cause eye irritation.

**Signs and Symptoms of Exposure**

Effects due to ingestion may include: Burning pain in mouth, throat and stomach., Prolonged or repeated exposure may cause: Fatigue, Cardiac irregularities, Convulsions, Vomiting

**Additional Information**

RTECS: GG2500000

---

**12. ECOLOGICAL INFORMATION**

**Toxicity**

Toxicity to fish	LC50 - Danio rerio (zebra fish) - > 136 mg/l - 96 h
Toxicity to daphnia and other aquatic invertebrates.	EC50 - Daphnia magna (Water flea) - > 136 mg/l - 48 h
Toxicity to algae	EC50 - Pseudokirchneriella subcapitata (green algae) - 88 mg/l - 72 h

**Persistence and degradability**

no data available

**Bioaccumulative potential**

no data available

**Mobility in soil**

no data available

**PBT and vPvB assessment**

no data available

**Other adverse effects**

no data available

**13. DISPOSAL CONSIDERATIONS****Product**

Observe all federal, state, and local environmental regulations. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material. Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber.

**Contaminated packaging**

Dispose of as unused product.

**14. TRANSPORT INFORMATION****DOT (US)**

Not dangerous goods

**IMDG**

Not dangerous goods

**IATA**

Not dangerous goods

**15. REGULATORY INFORMATION****OSHA Hazards**

Target Organ Effect, Skin sensitiser

**DSL Status**

All components of this product are on the Canadian DSL list.

**SARA 302 Components**

SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302.

**SARA 313 Components**

SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

**SARA 311/312 Hazards**

Acute Health Hazard, Chronic Health Hazard

**Massachusetts Right To Know Components**

No components are subject to the Massachusetts Right to Know Act.

**Pennsylvania Right To Know Components**

CAS-No.

Revision Date

---

Tricobalt tetroxide	1308-06-1	
<b>New Jersey Right To Know Components</b>		
	CAS-No.	Revision Date
Tricobalt tetroxide	1308-06-1	
<b>California Prop. 65 Components</b>		
This product does not contain any chemicals known to State of California to cause cancer, birth defects, or any other reproductive harm.		

---

**16. OTHER INFORMATION****Further information**

Copyright 2010 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only.  
The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

---

## SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

## Material Safety Data Sheet

Version 4.1  
Revision Date 04/07/2011  
Print Date 09/30/2011

## 1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product name	: Manganese(III) oxide
Product Number	: 463701
Brand	: Aldrich
Supplier	: Sigma-Aldrich Quimica, S.A. de C.V. Parque Industrial Toluca 2000 Calle 6 Norte No. 107 50200 TOLUCA MEXICO
Telephone	: +52 (0)1-800-007-5300
Fax	: +52 (0)1-800-712-9920
Emergency Phone # (For both supplier and manufacturer)	:
Preparation Information	: Sigma-Aldrich Corporation Product Safety - Americas Region 1-800-521-8956

## 2. HAZARDS IDENTIFICATION

## Emergency Overview

## OSHA Hazards

Target Organ Effect, Irritant

## Target Organs

Nerves., Lungs

## GHS Classification

Skin irritation (Category 2)

Eye irritation (Category 2A)

Specific target organ toxicity - single exposure (Category 3)

## GHS Label elements, including precautionary statements

Pictogram



Signal word Warning

Hazard statement(s)

H315	Causes skin irritation.
H319	Causes serious eye irritation.
H335	May cause respiratory irritation.

Precautionary statement(s)

P261	Avoid breathing dust/ fume/ gas/ mist/ vapours/ spray.
P264	Wash skin thoroughly after handling.
P271	Use only outdoors or in a well-ventilated area.
P280	Wear protective gloves/ eye protection/ face protection.
P302 + P352	IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water.
P304 + P340	IF INHALED: Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing.
P305 + P351 + P338	IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if

	present and easy to do. Continue rinsing.
P312	Call a POISON CENTER or doctor/ physician if you feel unwell.
P321	Specific treatment (see supplemental first aid instructions on this label).
P332 + P313	If skin irritation occurs: Get medical advice/ attention.
P337 + P313	If eye irritation persists: Get medical advice/ attention.
P362	Take off contaminated clothing and wash before reuse.
P403 + P233	Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed.
P405	Store locked up.
P501	Dispose of contents/ container to an approved waste disposal plant.
<b>HMIS Classification</b>	
Health hazard:	2
Chronic Health Hazard:	*
Flammability:	0
Physical hazards:	0
<b>NFPA Rating</b>	
Health hazard:	2
Fire:	0
Reactivity Hazard:	0
<b>Potential Health Effects</b>	
Inhalation	May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.
Skin	May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.
Eyes	Causes eye irritation.
Ingestion	May be harmful if swallowed.

### 3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Synonyms	: Manganese sesquioxide
Formula	: Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Molecular Weight	: 157.87 g/mol

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Concentration
<b>Dimanganese trioxide</b>			
1317-34-6	215-264-4	-	-

### 4. FIRST AID MEASURES

<b>General advice</b>	Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.
<b>If inhaled</b>	If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.
<b>In case of skin contact</b>	Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.
<b>In case of eye contact</b>	Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.
<b>If swallowed</b>	Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

### 5. FIRE-FIGHTING MEASURES

<b>Suitable extinguishing media</b>	Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.
<b>Special protective equipment for fire-fighters</b>	Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.



**Hazardous combustion products**

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Manganese/manganese oxides

**6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES****Personal precautions**

Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing vapors, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Evacuate personnel to safe areas. Avoid breathing dust.

**Environmental precautions**

Do not let product enter drains.

**Methods and materials for containment and cleaning up**

Pick up and arrange disposal without creating dust. Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.

**7. HANDLING AND STORAGE****Precautions for safe handling**

Avoid contact with skin and eyes. Avoid formation of dust and aerosols. Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Normal measures for preventive fire protection.

**Conditions for safe storage**

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

**8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**

Contains no substances with occupational exposure limit values.

**Personal protective equipment****Respiratory protection**

For nuisance exposures use type P95 (US) or type P1 (EU EN 143) particle respirator. For higher level protection use type OV/AG/P99 (US) or type ABEK-P2 (EU EN 143) respirator cartridges. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

**Hand protection**

Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

**Eye protection**

Safety glasses with side-shields conforming to EN166 Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

**Skin and body protection**

Impervious clothing. The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

**Hygiene measures**

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

**9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES****Appearance**

Form	solid
Colour	no data available

**Safety data**

pH	no data available
Melting point/freezing point	no data available
Boiling point	no data available

Flash point	not applicable
Ignition temperature	no data available
Autoignition temperature	no data available
Lower explosion limit	no data available
Upper explosion limit	no data available
Vapour pressure	no data available
Density	4.5 g/cm <sup>3</sup> at 25 °C (77 °F)
Water solubility	no data available
Partition coefficient: n-octanol/water	no data available
Relative vapour density	no data available
Odour	no data available
Odour Threshold	no data available
Evaporation rate	no data available

---

#### 10. STABILITY AND REACTIVITY

**Chemical stability**

Stable under recommended storage conditions.

**Possibility of hazardous reactions**

no data available

**Conditions to avoid**

no data available

**Materials to avoid**

Strong oxidizing agents

**Hazardous decomposition products**

Hazardous decomposition products formed under fire conditions: - Manganese/manganese oxides

Other decomposition products - no data available

---

#### 11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

**Acute toxicity****Oral LD50****Inhalation LC50****Dermal LD50**

no data available

**Other information on acute toxicity**

LD50 Subcutaneous - mouse - 616 mg/kg

**Skin corrosion/irritation**

no data available

**Serious eye damage/eye irritation**

no data available

**Respiratory or skin sensitization**

no data available

**Germ cell mutagenicity**

no data available

**Carcinogenicity**

Aldrich - 483701

Page 4 of 8

- IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.
- ACGIH: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by ACGIH.
- NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.
- OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.

**Reproductive toxicity**

no data available

**Teratogenicity**

no data available

**Specific target organ toxicity - single exposure (Globally Harmonized System)**

Inhalation - May cause respiratory irritation.

**Specific target organ toxicity - repeated exposure (Globally Harmonized System)**

no data available

**Aspiration hazard**

no data available

**Potential health effects**

Inhalation	May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.
Ingestion	May be harmful if swallowed.
Skin	May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.
Eyes	Causes eye irritation.

**Signs and Symptoms of Exposure**

Men exposed to manganese dusts showed a decrease in fertility. Chronic manganese poisoning primarily involves the central nervous system. Early symptoms include languor, sleepiness and weakness in the legs. A stolid mask-like appearance of the face, emotional disturbances such as uncontrollable laughter and a spastic gait with tendency to fall in walking are findings in more advanced cases. High incidence of pneumonia has been found in workers exposed to the dust or fume of some manganese compounds.

**Synergistic effects**

no data available

**Additional Information**

RTECS: CP0915000

**12. ECOLOGICAL INFORMATION****Toxicity**

no data available

**Persistence and degradability**

no data available

**Bioaccumulative potential**

no data available

**Mobility in soil**

no data available

**PBT and vPvB assessment**

no data available

**Other adverse effects**

no data available

---

### 13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

**Product**

Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material.

**Contaminated packaging**

Dispose of as unused product.

---

### 14. TRANSPORT INFORMATION

**DOT (US)**

Not dangerous goods

**IMDG**

Not dangerous goods

**IATA**

Not dangerous goods

---

### 15. REGULATORY INFORMATION

**OSHA Hazards**

Target Organ Effect, Irritant

**SARA 302 Components**

SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302.

**SARA 313 Components**

SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

**SARA 311/312 Hazards**

Acute Health Hazard, Chronic Health Hazard

**Massachusetts Right To Know Components**

No components are subject to the Massachusetts Right to Know Act.

**Pennsylvania Right To Know Components**

Dimanganese trioxide

CAS-No.  
1317-34-6

Revision Date

**New Jersey Right To Know Components**

Dimanganese trioxide

CAS-No.  
1317-34-6

Revision Date

**California Prop. 65 Components**

This product does not contain any chemicals known to State of California to cause cancer, birth defects, or any other reproductive harm.

---

### 16. OTHER INFORMATION

**Further information**

Copyright 2011 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only.

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

## SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

## Material Safety Data Sheet

Version 4.0  
Revision Date 07/24/2010  
Print Date 09/30/2011

## 1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product name : Manganese(II,III) oxide

Product Number : 377473  
Brand : Aldrich

Company : Sigma-Aldrich Quimica, S.A. de C.V.  
Parque Industrial Toluca 2000  
Calle 6 Norte No. 107  
50200 TOLUCA  
MEXICO

Telephone : +52 (0)1-800-007-5300  
Fax : +52 (0)1-800-712-9920  
Emergency Phone # :

## 2. HAZARDS IDENTIFICATION

## Emergency Overview

**OSHA Hazards**  
Target Organ Effect, Irritant

**Target Organs**

Nerves., Lungs

**GHS Label elements, including precautionary statements**

Pictogram



Signal word : Warning

## Hazard statement(s)

H315 Causes skin irritation.  
H319 Causes serious eye irritation.  
H335 May cause respiratory irritation.

## Precautionary statement(s)

P261 Avoid breathing dust/ fume/ gas/ mist/ vapours/ spray.  
P305 + P351 + P338 IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.

## HMIS Classification

Health hazard: 2  
Chronic Health Hazard: \*  
Flammability: 0  
Physical hazards: 0

## NFPA Rating

Health hazard: 2  
Fire: 0  
Reactivity Hazard: 0

## Potential Health Effects

**Inhalation** : May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.  
**Skin** : May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.  
**Eyes** : Causes eye irritation.

Ingestion                      May be harmful if swallowed.

---

### 3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Formula                        :  $Mn_3O_4$   
Molecular Weight            : 228.81 g/mol

CAS-No.	EC-No.	Index-No.	Concentration
<b>Trimanganese tetraoxide</b>			
1317-35-7	215-266-5	-	-

---

### 4. FIRST AID MEASURES

**General advice**

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.

**If inhaled**

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing give artificial respiration. Consult a physician.

**In case of skin contact**

Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

**In case of eye contact**

Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

**If swallowed**

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

---

### 5. FIRE-FIGHTING MEASURES

**Suitable extinguishing media**

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

**Special protective equipment for fire-fighters**

Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

---

### 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

**Personal precautions**

Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing dust. Ensure adequate ventilation.

**Environmental precautions**

Do not let product enter drains.

**Methods and materials for containment and cleaning up**

Pick up and arrange disposal without creating dust. Keep in suitable, closed containers for disposal.

---

### 7. HANDLING AND STORAGE

**Precautions for safe handling**

Avoid contact with skin and eyes. Avoid formation of dust and aerosols.

Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. Normal measures for preventive fire protection.

**Conditions for safe storage**

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

Keep in a dry place.

---

## 8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Contains no substances with occupational exposure limit values.

### Personal protective equipment

#### Respiratory protection

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a dust mask type N95 (US) or type P1 (EN 143) respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

#### Hand protection

Handle with gloves.

#### Eye protection

Safety glasses with side-shields conforming to EN186

#### Skin and body protection

Choose body protection according to the amount and concentration of the dangerous substance at the work place.

#### Hygiene measures

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

---

## 9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

### Appearance

Form powder

### Safety data

pH	no data available
Melting point	no data available
Boiling point	no data available
Flash point	not applicable
Ignition temperature	no data available
Lower explosion limit	no data available
Upper explosion limit	no data available
Density	4.8 g/cm <sup>3</sup> at 25 °C (77 °F)
Water solubility	no data available

---

## 10. STABILITY AND REACTIVITY

### Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

### Conditions to avoid

no data available

### Materials to avoid

Strong oxidizing agents

### Hazardous decomposition products

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Manganese/manganese oxides

---

## 11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

### Acute toxicity

no data available

### Skin corrosion/irritation

no data available

**Serious eye damage/eye irritation**

no data available

**Respiratory or skin sensitization**

no data available

**Germ cell mutagenicity**

no data available

**Carcinogenicity**

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

ACGIH: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by ACGIH.

NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.

OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.

**Reproductive toxicity**

Reproductive toxicity - mouse - Oral

Paternal Effects: Testes, epididymis, sperm duct. Paternal Effects: Prostate, seminal vesicle, Cowper's gland, accessory glands.

**Specific target organ toxicity - single exposure (Globally Harmonized System)**

Inhalation - May cause respiratory irritation.

**Specific target organ toxicity - repeated exposure (Globally Harmonized System)**

no data available

**Aspiration hazard**

no data available

**Potential health effects**

Inhalation	May be harmful if inhaled. Causes respiratory tract irritation.
Ingestion	May be harmful if swallowed.
Skin	May be harmful if absorbed through skin. Causes skin irritation.
Eyes	Causes eye irritation.

**Signs and Symptoms of Exposure**

Men exposed to manganese dusts showed a decrease in fertility. Chronic manganese poisoning primarily involves the central nervous system. Early symptoms include languor, sleepiness and weakness in the legs. A stolid mask-like appearance of the face, emotional disturbances such as uncontrollable laughter and a spastic gait with tendency to fall in walking are findings in more advanced cases. High incidence of pneumonia has been found in workers exposed to the dust or fume of some manganese compounds.

**Additional Information**

RTECS: OP0895000

**12. ECOLOGICAL INFORMATION****Toxicity**

no data available

**Persistence and degradability**

no data available

**Bioaccumulative potential**

no data available

**Mobility in soil**

no data available

**PBT and vPvB assessment**

no data available



**Other adverse effects**

no data available

**13. DISPOSAL CONSIDERATIONS**

**Product**

Observe all federal, state, and local environmental regulations. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material.

**Contaminated packaging**

Dispose of as unused product.

**14. TRANSPORT INFORMATION**

**DOT (US)**

Not dangerous goods

**IMDG**

Not dangerous goods

**IATA**

Not dangerous goods

**15. REGULATORY INFORMATION**

**OSHA Hazards**

Target Organ Effect, Irritant

**DSL Status**

All components of this product are on the Canadian DSL list.

**SARA 302 Components**

SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302.

**SARA 313 Components**

SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

**SARA 311/312 Hazards**

Acute Health Hazard, Chronic Health Hazard

**Massachusetts Right To Know Components**

Trimanganese tetroxide

CAS-No.	Revision Date
1317-35-7	1994-04-01

**Pennsylvania Right To Know Components**

Trimanganese tetroxide

CAS-No.	Revision Date
1317-35-7	1994-04-01

**New Jersey Right To Know Components**

Trimanganese tetroxide

CAS-No.	Revision Date
1317-35-7	1994-04-01

**California Prop. 65 Components**

This product does not contain any chemicals known to State of California to cause cancer, birth defects, or any other reproductive harm.

**16. OTHER INFORMATION**

**Further information**

Copyright 2010 Sigma-Aldrich Co. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Co., shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

## APÉNDICE B

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS PARA LAS MEZCLAS DE ÓXIDOS SINTETIZADOS

Difractograma para el  $\text{SnO}_2$  sintetizado vía método Pechini y calcinado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

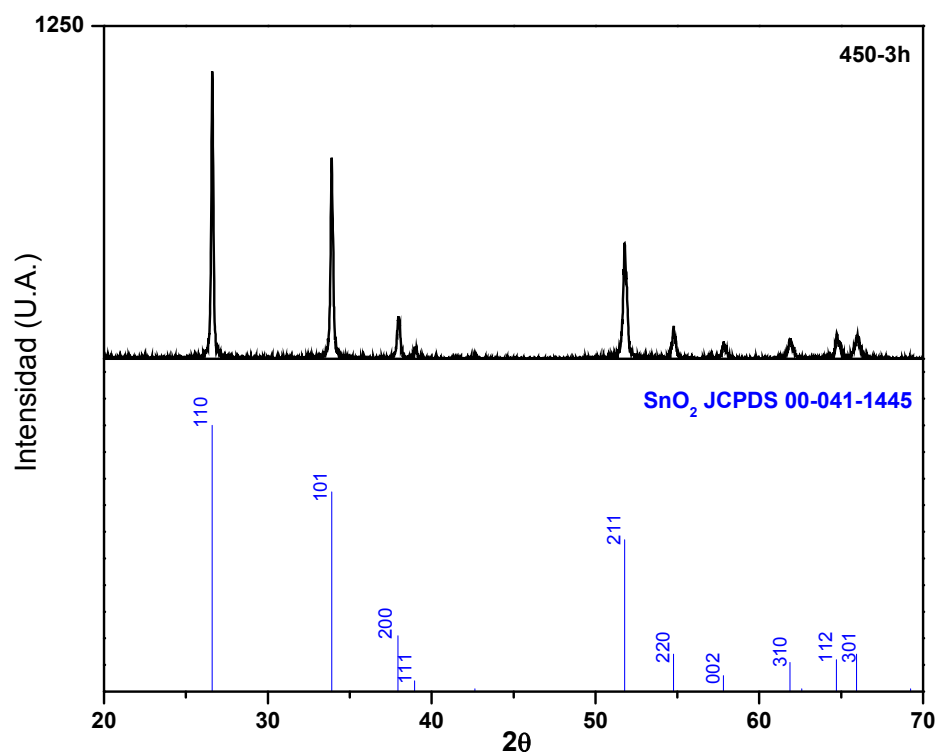


Figura 61. Difractograma para la muestra  $\text{SnO}_2$

A continuación se presentan los difractogramas para las mezclas de óxidos de los sistemas Sn-M sintetizados vía método Pechini y calcinados a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

## Sistema Sn-Co

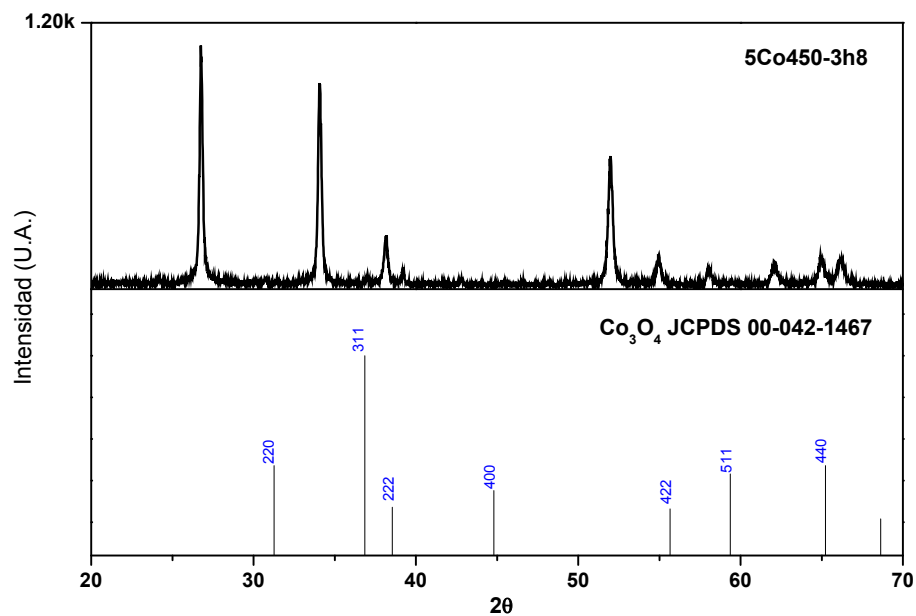


Figura 62. Difractograma para la muestra 5Co450-3h

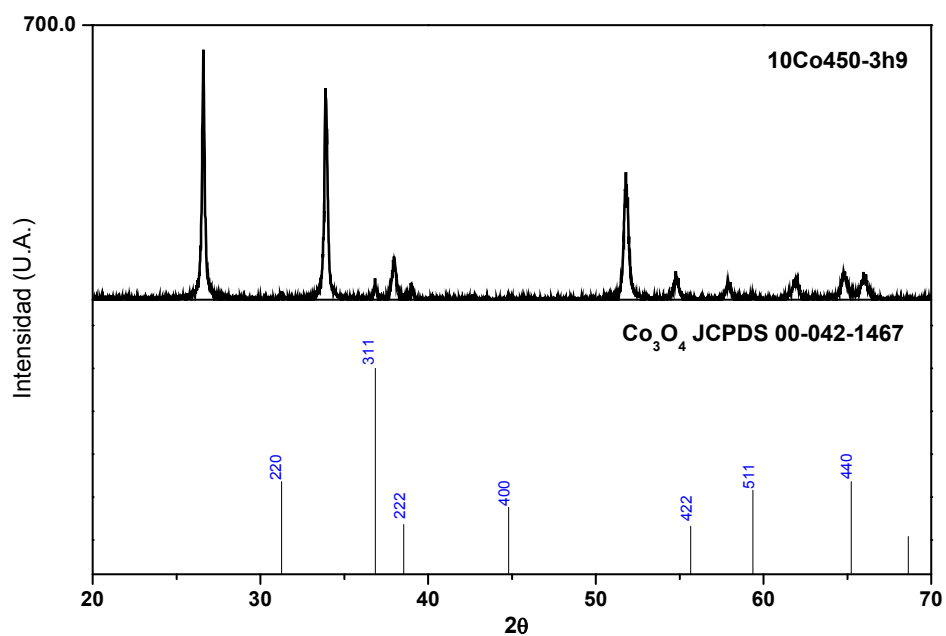


Figura 63. Difractograma para la muestra 5Co450-3h

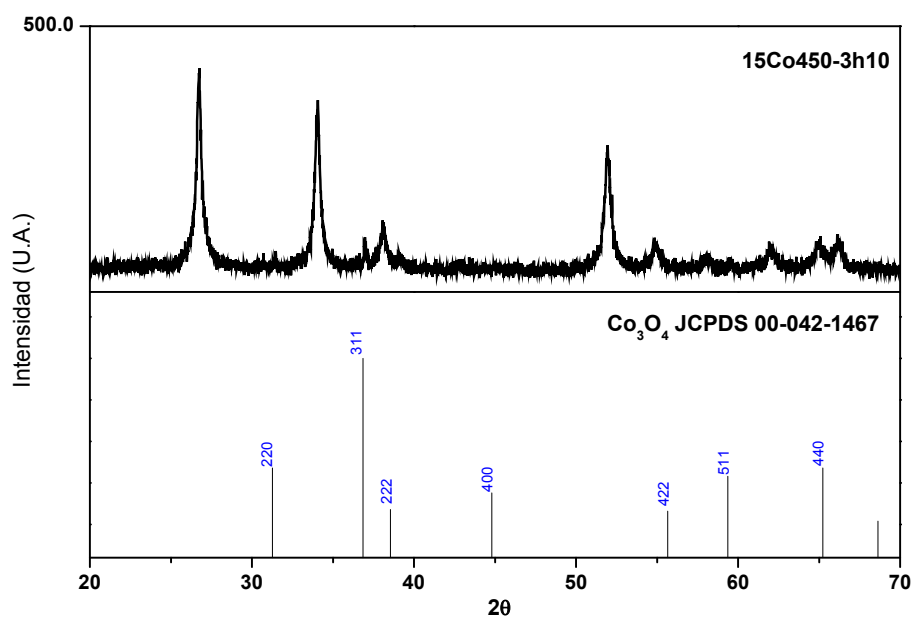


Figura 64. Difractograma para la muestra 15Co450-3h

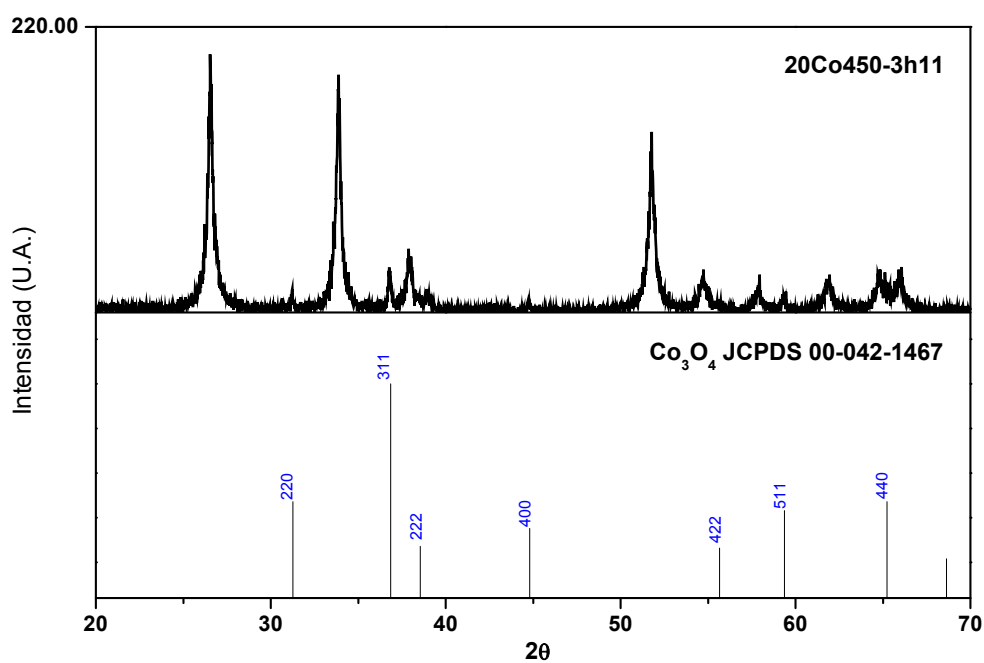


Figura 65. Difractograma para la muestra 20Co450-3h

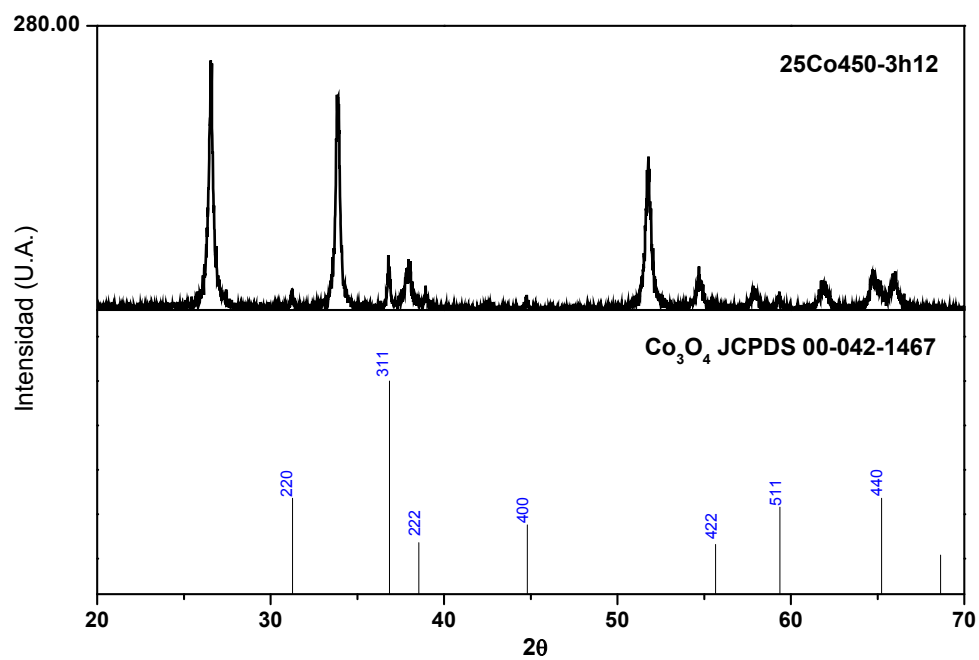


Figura 66. Difractograma para la muestra 25Co450-3h

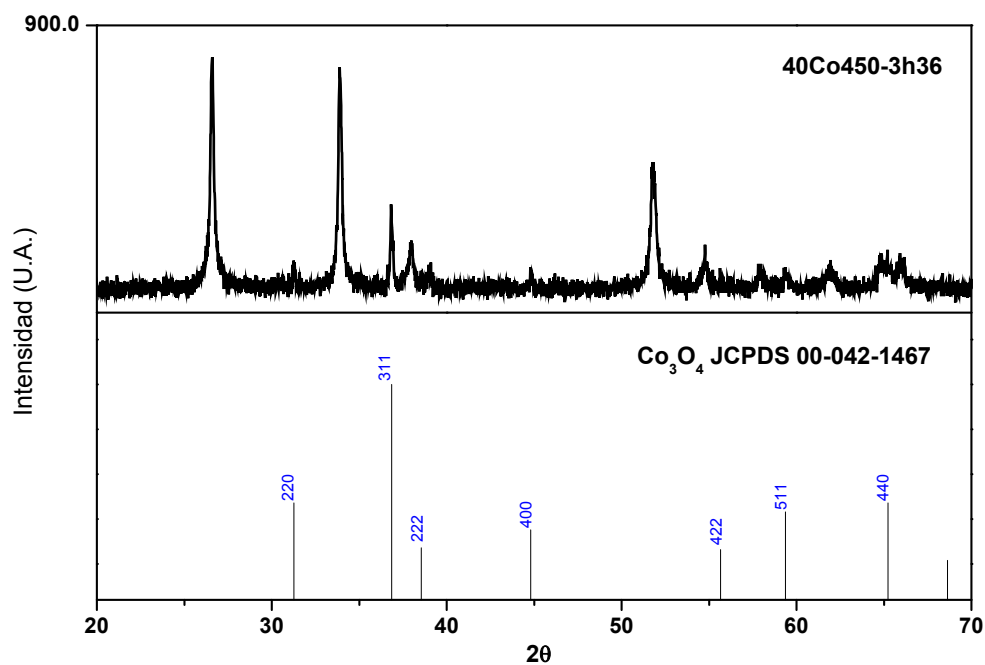


Figura 67. Difractograma para la muestra 40Co450-3h

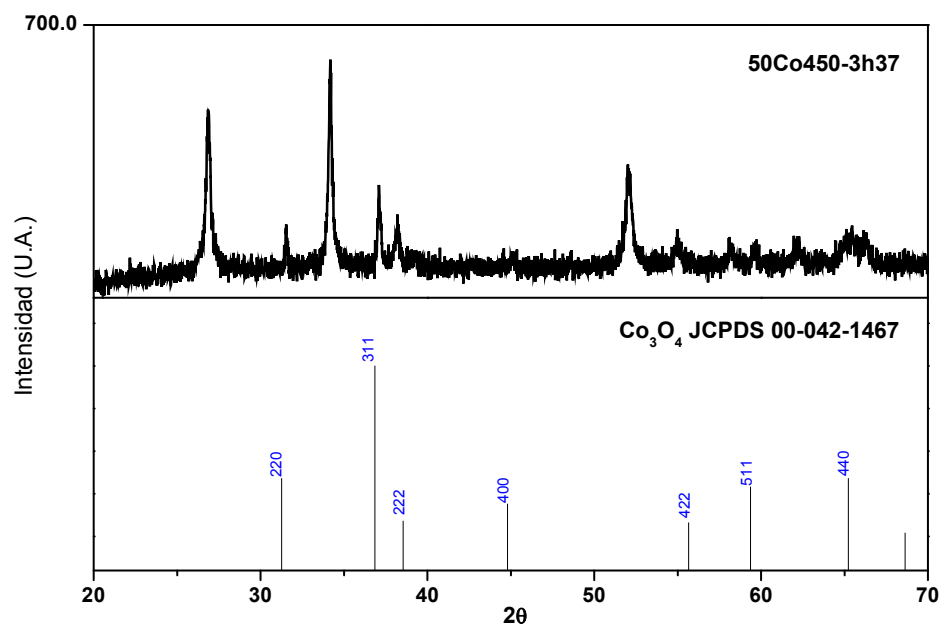


Figura 68. Difractograma para la muestra 50Co450-3h

### Sistema Sn-Cu

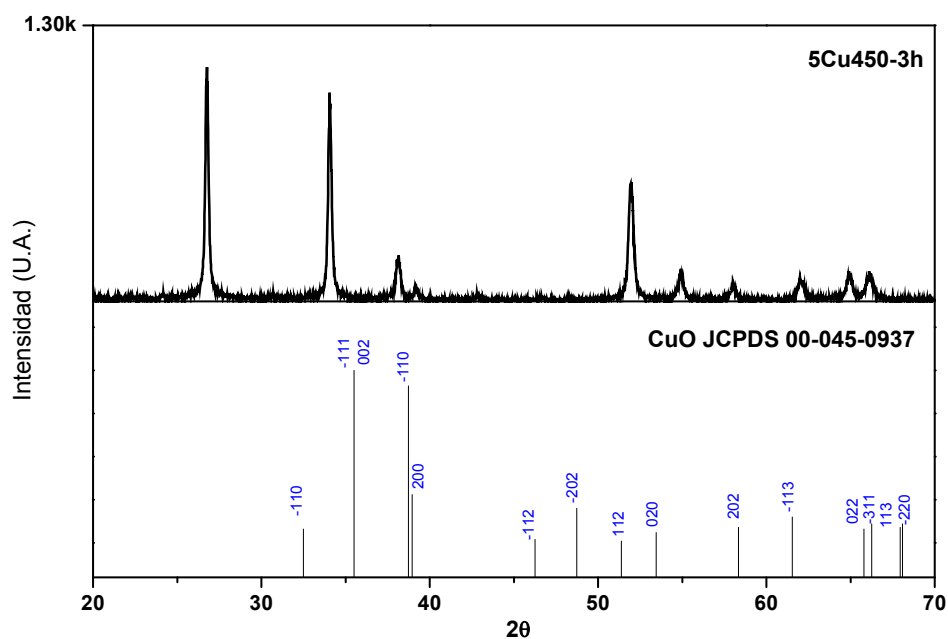


Figura 69. Difractograma para la muestra 5Cu450-3h

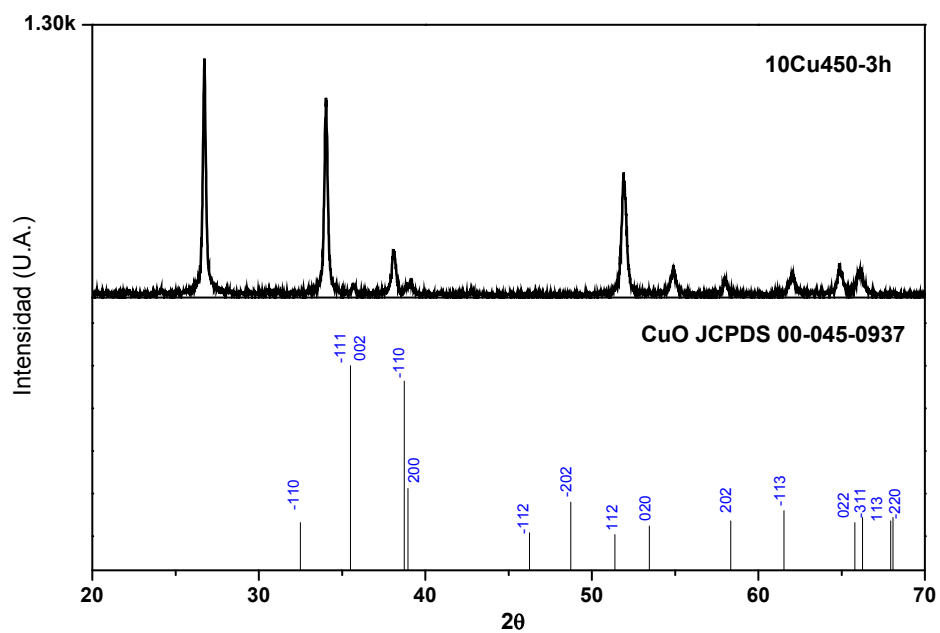


Figura 70. Difractograma para la muestra 10Cu450-3h

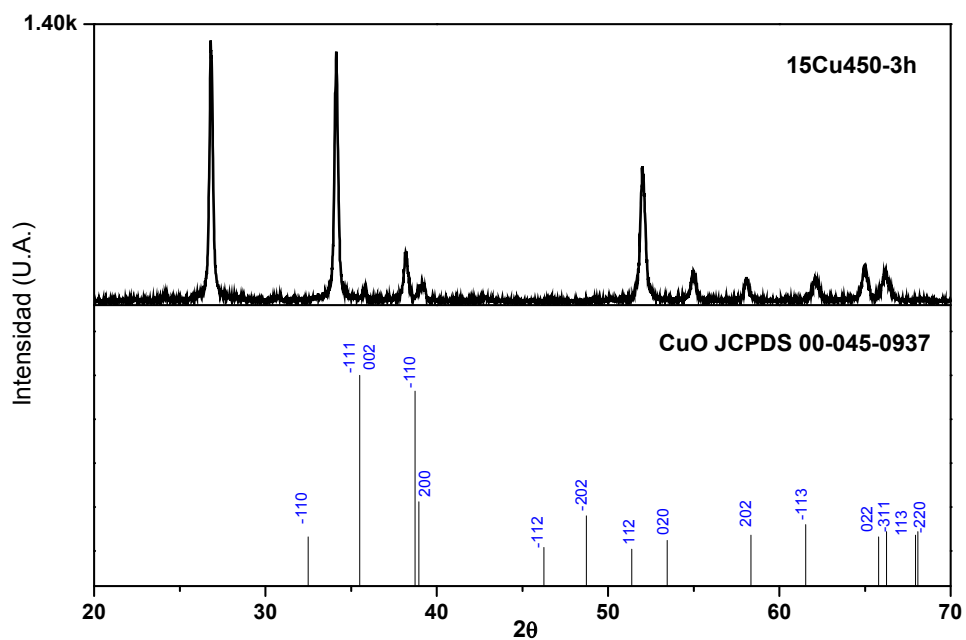


Figura 71. Difractograma para la muestra 15Cu450-3h

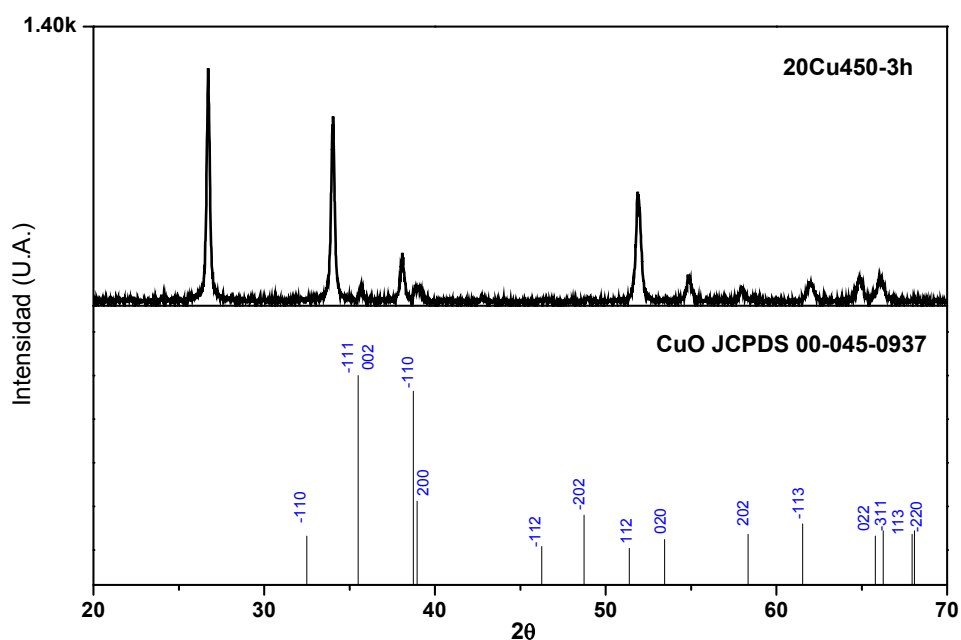


Figura 72. Difractograma para la muestra 20Cu450-3h

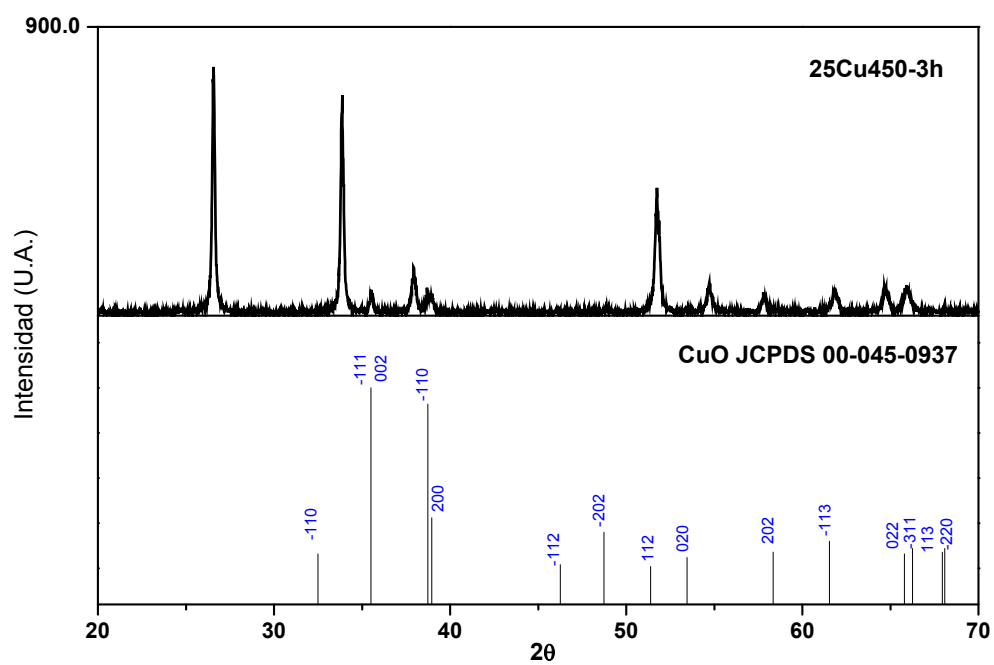


Figura 73. Difractograma para la muestra 25Cu450-3h



Sistema Sn-Mn

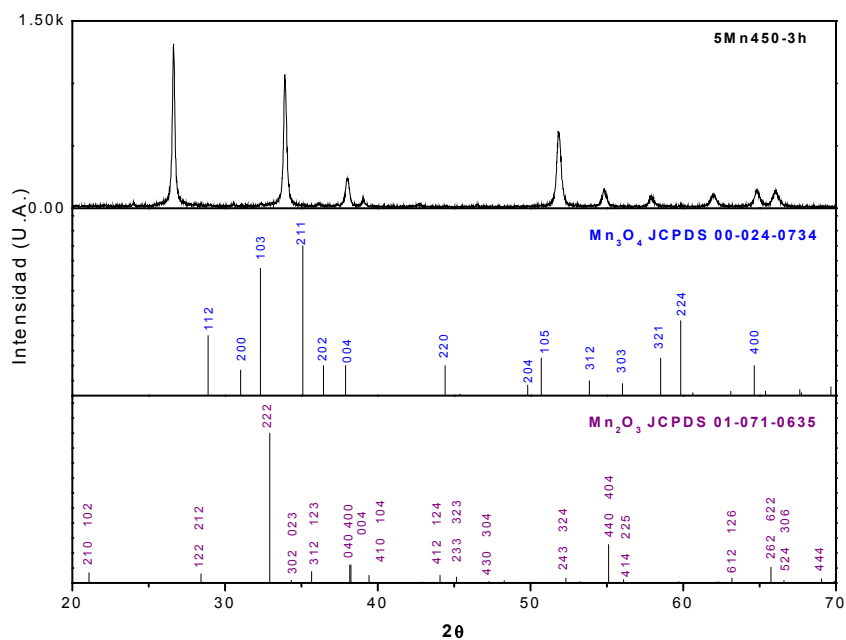


Figura 74. Difractograma para la muestra 5Mn450-3h

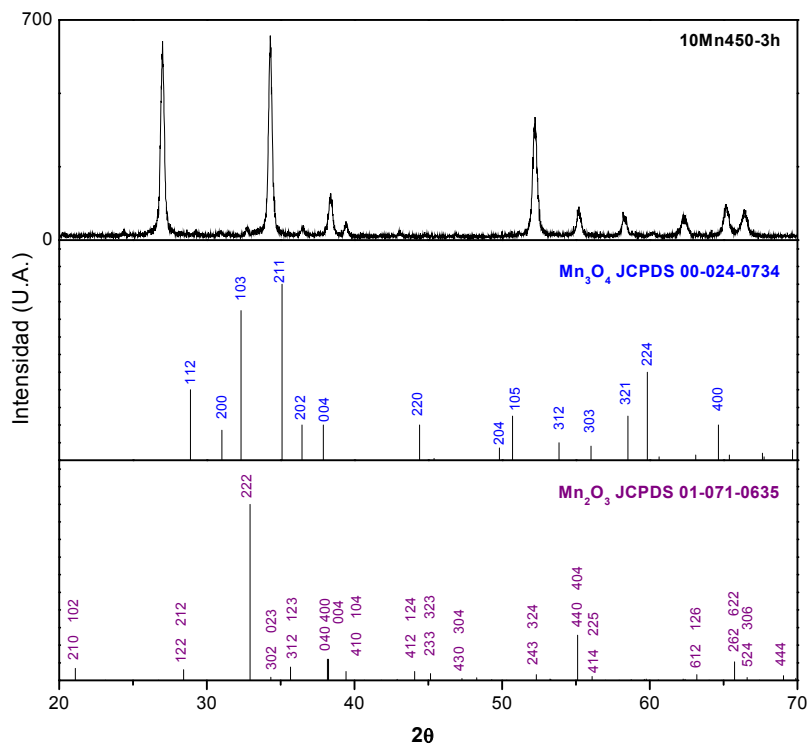


Figura 75. Difractograma para la muestra 10Mn450-3h

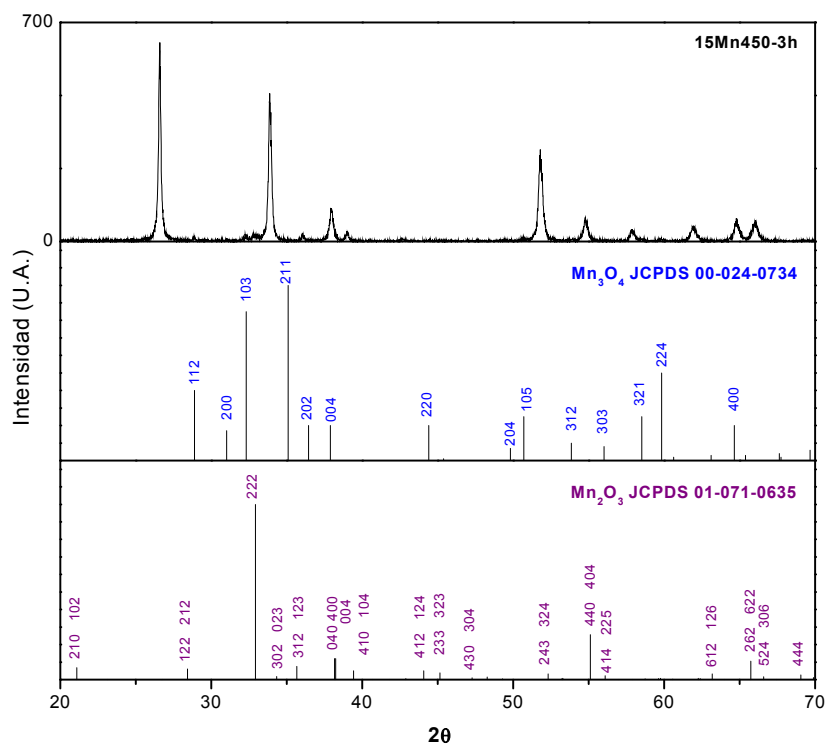


Figura 76. Difractograma para la muestra 15Mn450-3h

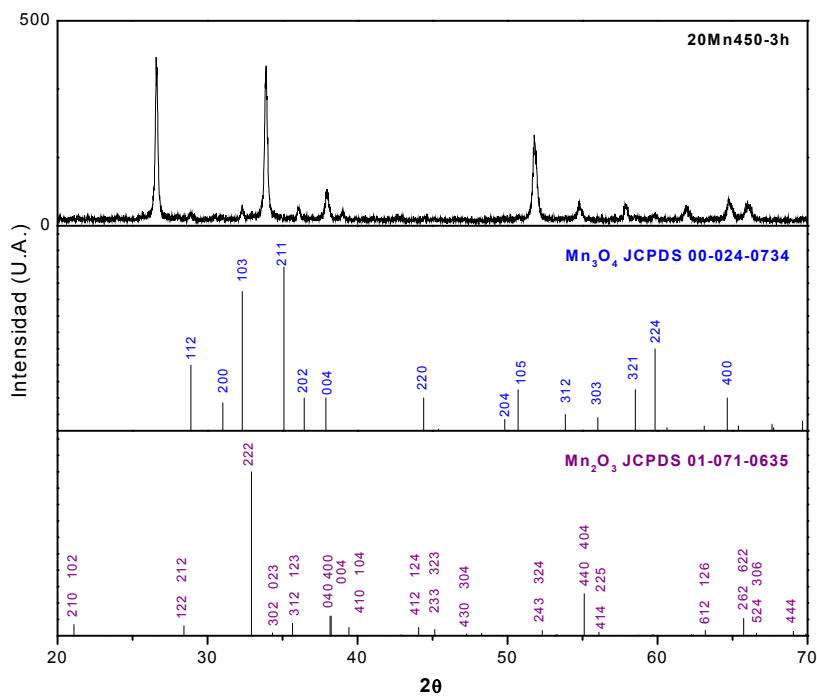


Figura 77. Difractograma para la muestra 20Mn450-3h

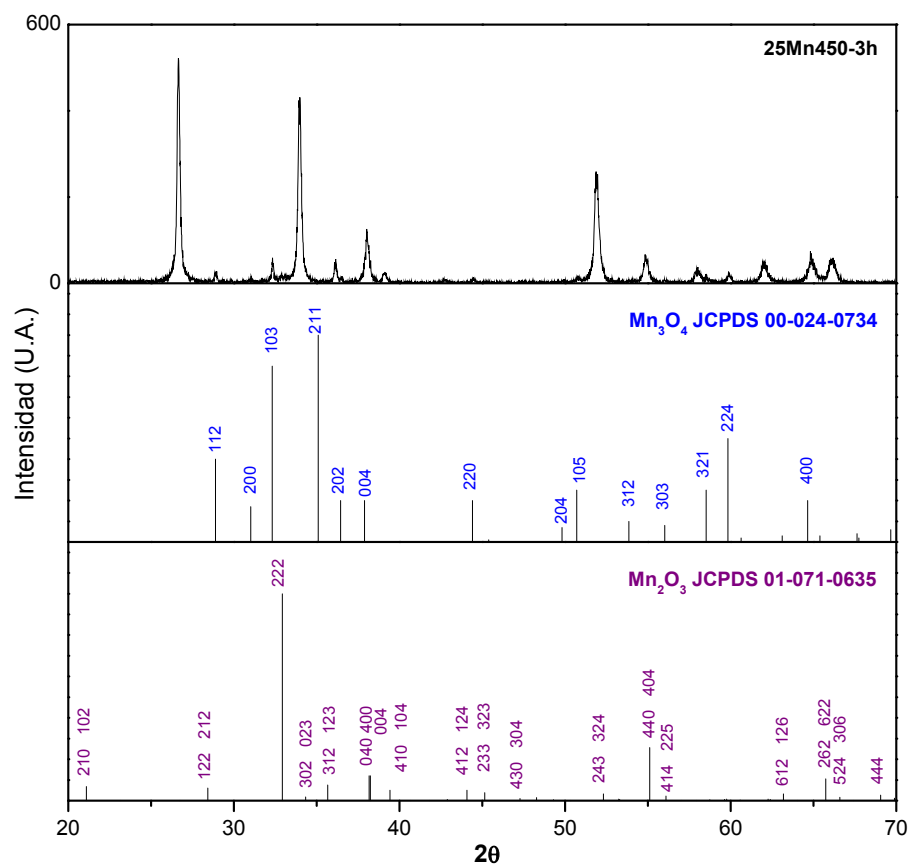


Figura 78. Difractograma para la muestra 5Co450-3h

## APÉNDICE C

### MODELO DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN

#### Fundamento de líneas de transmisión

Una línea de transmisión (LT) es una estructura diseñada para guiar energía eléctrica desde un punto hasta otro, como por ejemplo la transmisión de energía de radiofrecuencia desde un transmisor hasta una antena. Esta energía no podría transmitirse sin pérdidas a través de un cable eléctrico normal, por lo que una LT tiene el propósito de transferir energía desde el transmisor hasta la antena con la menor pérdida posible de energía<sup>80</sup>.

#### Modelo de Levie para las líneas de Transmisión

En 1963 de Levie propuso un modelo matemático que describe el comportamiento para un electrodo poroso considerándolo como una línea de transmisión<sup>81-83</sup>. De Levie consideró un electrodo compuesto de poros no entrecruzados con forma de cilindro de diámetro uniforme y de longitud semi-infinita, sumergido en un electrolito, el cual llena completamente los poros como se muestra en la figura 79b. Analizando uno de los poros se identifican los siguientes elementos de circuito: la resistencia de la solución de electrolito dentro y fuera del poro, la impedancia en la interfase electrodo-electrolito correspondiente a la capacitancia de la doble capa eléctrica, y un elemento de impedancia de naturaleza farádica.

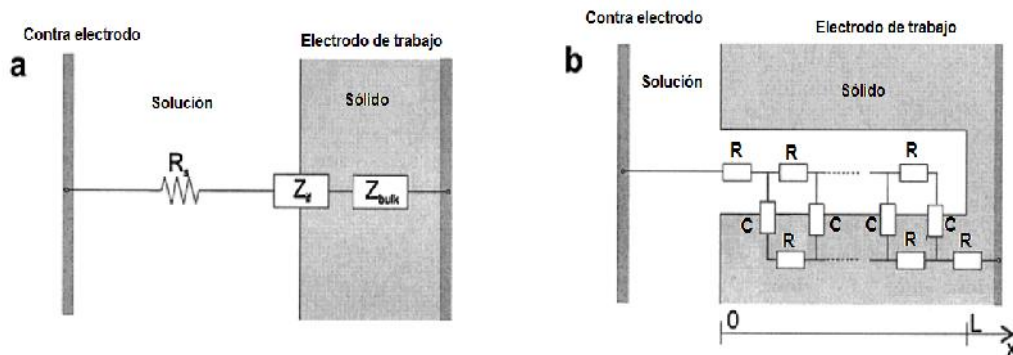


Figura 79. a) Modelo para un electrodo de superficie plana, b) modelo de poro cilíndrico para una superficie porosa.

Modelos simplificados de la impedancia de electrodos porosos

A continuación se presentan 4 modelos<sup>84</sup> que englobarían la mayoría de los procesos presentes en un electrodo poroso.

Modelo 1

El modelo de la figura 80 considera que en la interfase ocurre solamente una polarización debido al efecto de la doble capa.

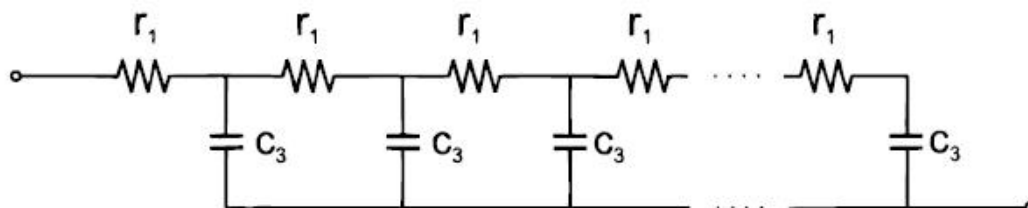


Figura 80. Modelo 1 de líneas de transmisión para electrodos porosos

## Modelo 2

Este modelo es más elaborado y considera que en la interfase ocurre tanto reacciones farádicas (indicadas como resistencia de transferencia de carga  $r_3$ ) así como una polarización debido al efecto de la doble capa eléctrica (ver figura 81).

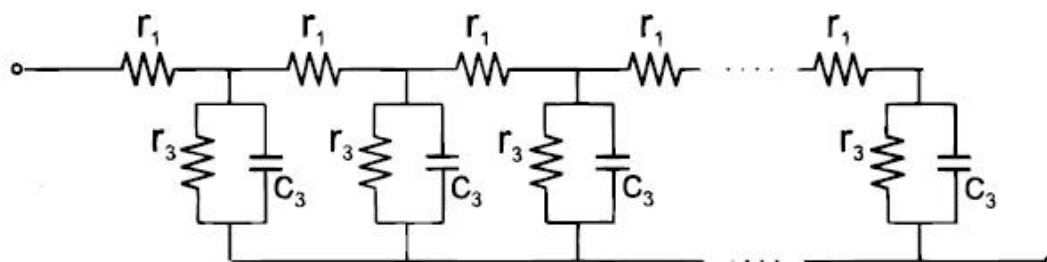


Figura 81. Modelo 2 de líneas de transmisión para electrodos porosos

## Modelo 3

En este modelo (figura 82) se considera que la polarización que ocurre en la interfase es influenciada por la rugosidad del electrodo y por ende hay que substituir la capacitancia por un elemento de fase constante o capacitancia dispersa  $q_3$

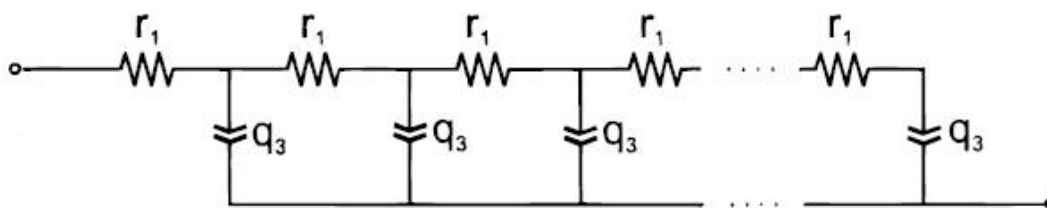


Figura 82. Modelo 3 de líneas de transmisión para electrodos porosos

## Modelo 4

Este modelo (figura 83) considera tanto reacciones farádicas (indicadas como la resistencia de transferencia de carga  $r_3$ ) como polarización dispersa  $q_3$ .

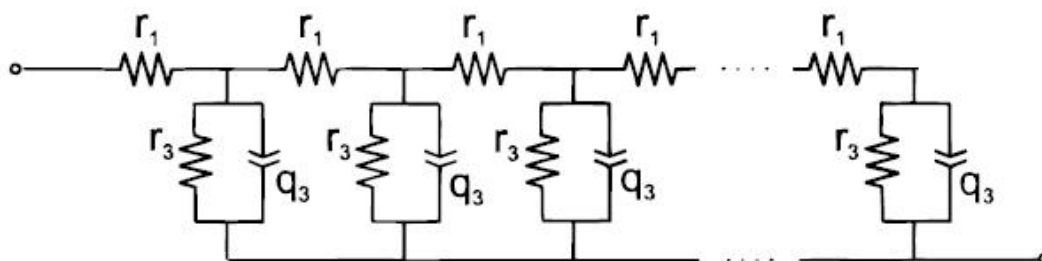


Figura 83. Modelo 4 de líneas de transmisión para electrodos porosos